

**THESE**



20216  
1996  
322

Présentée à

**L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE**

Ecole Doctorale Sciences de la Matière et du Rayonnement

UFR de Physique

Pour obtenir le titre de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE**

Spécialité: Sciences des Matériaux

par

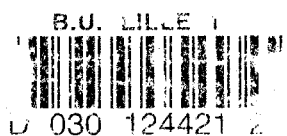
**Christine BRISSAUD**

**ETUDE MORPHOLOGIQUE ET STRUCTURALE DES MECANISMES DE  
DEGRADATION DES BATTERIES PLOMB / ACIDE A RECOMBINAISON DE GAZ  
LORS DES TESTS DE CYCLAGE ET DE SURCHARGE**

**le 19 décembre 1996**

Composition du jury

M. J. FOCT	<i>Président</i>
M. R. BREC	<i>Rapporteur</i>
M. J. STEINMETZ	<i>Rapporteur</i>
M. P. LENAIN	<i>Examineur</i>
M. G. MAY	<i>Examineur</i>
M. G. REUMONT	<i>Examineur</i>





*A Mes Parents*





## Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur Jacques Foct, Professeur et Directeur du Laboratoire de Métallurgie Physique de l'Université de Lille 1, qui m'a fait l'honneur de présider mon jury et d'être mon directeur de thèse. Je le remercie de son soutien et pour le temps qu'il m'a consacré.

Je remercie également tout particulièrement:

Messieurs Raymond Brec, Professeur à l'IMN de Nantes, et Jean Steinmetz, Professeur à l'Université de Nancy I qui, en tant que rapporteurs, m'ont fait l'honneur d'examiner mon mémoire avec beaucoup d'attention.

Monsieur Geoffrey May, Directeur Recherche et Développement du groupe Hawker Batteries, qui m'a fait l'honneur d'être membre de mon jury et pour l'intérêt porté à mes travaux.

Monsieur Pierre Lenain, Directeur Technique de la division batterie de la société OLDHAM mais aussi membre de mon jury, qui n'a pas hésité à m'accueillir dans son laboratoire, me faire confiance et me donner les moyens nécessaires à la réalisation du doctorat.

Monsieur Guy Reumont pour avoir fait partie de mon jury et surtout pour m'avoir aidée à mener à bien ce doctorat à travers trois années de collaboration durant lesquelles il a su me faire bénéficier de son expérience.

Mes plus vifs remerciements vont également à Xavier Muneret, ingénieur au service Recherche et Développement de la société OLDHAM qui m'a accompagnée et aidée (de façon scientifique et pratique) durant ces trois années de recherche.

Je remercie également Jean Patrick Smaha, chef du service Recherche et Développement de la société OLDHAM, pour m'avoir accueillie dans son équipe et pour ses petits conseils pratiques.

Je voudrais aussi particulièrement remercier Jean-Pierre Duhem, technicien au service Recherche et Développement pour ne pas avoir ménagé ses efforts afin de suivre avec beaucoup d'attention mes essais et pour son aide qui m'a bien été utile.

Je n'oublie pas Daniel Cocu, technicien au service Recherche et Développement, avec qui les discussions se sont révélées enrichissantes.

*J'adresse également un petit clin d'œil pour mes collègues « thésards », Olivier Caumont et Michel Coux, car leur soutien m'a été d'un grand secours et surtout car notre entente et nos discussions nous ont permis d'avancer respectivement sur nos sujets quoique différents.*

*Je souligne ici la bonne entente et les bons moments passés avec mes collègues du service car elle a largement contribué à la bonne marche de mon étude.*

*Je tiens à remercier sincèrement tout le personnel du Service Technique (laboratoires d'analyses et électrique et le secrétariat) pour son accueil chaleureux et les nombreux services qu'il a pu me rendre.*

*Je n'oublie bien évidemment pas le personnel du laboratoire de Métallurgie Physique à qui j'adresse ma plus vive reconnaissance pour l'accueil qu'il m'a réservé durant ces dernières années.*

*Je remercie particulièrement Monsieur Perrot pour ses discussions enrichissantes en thermodynamique entre autres, Monsieur Vogt pour ses conseils souvent bien utiles et Mademoiselle Olivier pour sa gentillesse qui mérite d'être légendaire.*

*Je laisse ici une petite place mais pas pour autant moins grande dans mon cœur afin de remercier mes amis (ils se reconnaîtront) de m'avoir si bien entourée et si bien su me faire oublier que je devais passer mon doctorat (c'est la preuve que je suis bien avec vous!).*

*Je remercie aussi ma famille d'avoir toujours été présente et d'être aussi géniale.*

*Je laisse ces dernières lignes qui sont pourtant les premières, pour mes parents à qui j'adresse mes plus sincères remerciements car sans eux jamais je ne serais arrivée là: merci Papa, merci Maman, vous êtes les parents les plus merveilleux du monde. Merci de m'avoir accompagnée jusque là....*

**SOMMAIRE**



<b>INTRODUCTION</b>	p9
<b>Chap 1. CARACTERISTIQUES DES ACCUMULATEURS AU PLOMB</b>	p13
<b>1.1. L'ACCUMULATEUR AU PLOMB</b>	p15
1.1.1. De son invention à nos jours	p15
1.1.2. Nomenclature des batteries plomb / acide	p16
1.1.3. Principes du fonctionnement de la batterie plomb / acide	p17
1.1.4. Fabrication d'un accumulateur au plomb	p19
<b>1.2. LES DIFFERENTES UTILISATIONS DES BATERIES</b>	p22
1.2.1. Batterie à plomb ouvert - batterie étanche à recombinaison de gaz	p22
1.2.2. Batteries stationnaires, de traction et de démarrage	p23
<b>1.3. CARACTERISTIQUES ELECTRIQUES DES BATTERIES</b>	p25
1.3.1. Capacité, tension d'arrêt, régime	p25
1.3.2. Résistance interne	p26
1.3.3. Performances	p27
1.3.4. Fin de vie et espérance de vie d'une batterie	p28
<b>1.4. CHUTE DE CAPACITE PREMATUREE</b>	p29
<b>1.5. POSITION DU PROBLEME</b>	p32
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE 1</b>	p33
<b>Chap 2. LES TESTS DE CYCLAGE ET DE SURCHARGE</b>	p35
<b>2.1. LES BATTERIES TESTEES</b>	p37
2.1.1. La fabrication des batteries	p37
2.1.2. Constitution des batteries testées	p38
<b>2.2. PROCEDURES DES TESTS REALISES</b>	p41
2.2.1. Les tests de capacité et de performances	p41
2.2.2. Procédure du test de cyclage	p41
2.2.3. Procédure du test de surcharge	p44

<b>2.3. SUIVI DES ESSAIS</b>	p46
2.3.1. Les batteries testées en cyclage	p46
2.3.2. Les batteries testées en surcharge	p47
2.3.3. Préparation des échantillons pour les analyses	p48
<b>2.4. SUIVI DES CARACTERISTIQUES ELECTRIQUES AU COURS DES ESSAIS</b>	p50
2.4.1. Evolution de la capacité au cours du test de cyclage	p50
2.4.2. Evolution de la capacité au cours du test de surcharge	p52
<b>2.5. CONCLUSIONS</b>	p53
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE 2</b>	p54
<b>Chap 3. CRISTALLOGRAPHIE ET MORPHOLOGIE DE LA MATIERE ACTIVE POSITIVE (P.A.M.)</b>	p55
<b>3.1. CRISTALLOGRAPHIE DE LA P.A.M.</b>	p57
3.1.1. Moyens d'analyse et conditions expérimentales	p57
3.1.2. Applications à l'analyse de la P.A.M. et résultats	p58
3.1.3. Interprétations	p65
3.1.4. Conclusions	p70
<b>3.2. MORPHOLOGIE DE LA P.A.M.</b>	p71
3.2.1. Moyens d'analyses	p71
3.2.2. Observations	p71
3.2.3. Interprétations	p75
3.2.4. Conclusions	p85
<b>3.3. CONCLUSION</b>	p87
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE 3</b>	p88



<b>Chap 4. NATURE ET STRUCTURE DE L'INTERFACE GRILLE / P.A.M.</b>	p89
<b>4.1. TECHNIQUES D'ANALYSES DE L'INTERFACE GRILLE P.A.M.</b>	p91
4.1.1. Test de corrosion de la grille	p91
4.1.2. Microscopie optique	p91
4.1.3. Microscopie électronique à balayage	p92
4.1.4. Analyses par spectroscopie à dispersion de longueur d'onde WDS (wavelength dispersion spectroscopy)	p92
<b>4.2. ANALYSES DE L'INTERFACE GRILLE / P.A.M.</b>	p93
4.2.1. Constitution de l'interface après formation	p93
4.2.2. L'interface des batteries cyclées: au cours du test et en fin de vie	p96
4.2.3. L'interface des batteries en surcharge: au cours du test et en fin de vie	p108
<b>4.3. INTERPRETATIONS</b>	p119
4.3.1. Interface grille / P.A.M. au cours et en fin de cyclage	p119
4.3.2. Corrosion de la grille positive au cours du test de surcharge	p121
4.3.3. De la structure de l'interface grille / P.A.M. à celle de la matière active: les batteries cyclées et surchargées	p124
<b>4.4. CONCLUSIONS</b>	p126
 <b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE 4</b>	 p127
 <b>CONCLUSION</b>	 p129
 <b>ANNEXES</b>	 p135
ANNEXE 1	p137
ANNEXE 2	p143
ANNEXE 3	p147
ANNEXE 4	p151
 <b>RESUME</b>	 p155





INTRODUCTION



L'utilisation des accumulateurs au plomb pour le stockage de l'énergie électrique est largement répandue. Ils sont employés comme une source d'énergie électrique portable (démarrage des véhicules, traction des chariots élévateurs...) ou stationnaires (pour suppléer aux pannes ou à l'absence du réseau général électrique). Si le faible coût de leur matière première (le plomb) leur confère un rapport qualité - prix très compétitif devant des batteries concurrentes telles que celles au nickel - cadmium, leur énergie électrique massique joue, par contre, en leur défaveur.

Ce dernier point ainsi que le souci de l'augmentation des performances et de la durée de vie de la batterie sont devenus les axes principaux de recherche et développement des fabricants des accumulateurs au plomb.

Implantée en France depuis 1949, OLDHAM France est une entreprise leader dans le secteur technologique de la batterie industrielle avec la fabrication de plus d'un million d'accumulateurs au plomb par an. OLDHAM est une filiale de Hawker Batteries, premier producteur européen et sous - groupe de BTR (British Tyre and Rubber). OLDHAM dispose d'un service technique important comprenant entre autres, un service de recherche et développement dont l'un des axes de recherche a constitué le travail présenté ici.

L'étude menée à travers ce mémoire, a été réalisée en étroite collaboration entre OLDHAM France et le Laboratoire de Métallurgie Physique de l'Université de des Sciences et Technologies de Lille 1. Ce travail est orienté sur l'étude des mécanismes de dégradations microscopiques des batteries plomb / acide à recombinaison de gaz en tenant compte des caractéristiques électriques et industrielles de fabrication des batteries.

La première partie de ce mémoire présente quelques généralités sur les accumulateurs au plomb et les problèmes rencontrés lors de leur utilisation.

Le chapitre 2 décrit les essais qui ont été mis en place pour réaliser cette étude. La description des batteries étudiées, les procédures des tests électriques qu'elles subissent, les méthodes de préparation des échantillons provenant de ces batteries seront présentées. Les résultats bruts provenant des mesures électriques réalisées sur les batteries au cours des essais sont également présentés dans ce chapitre.

Les analyses (cristallographiques et morphologiques) et interprétations réalisées sur la matière active positive sont regroupées dans la troisième partie.

Le quatrième chapitre est consacré aux analyses et interprétations de l'interface grille / matière active positive.

La conclusion de ce manuscrit présentera la synthèse de ce travail et analysera de façon systématique, les interprétations de chaque résultat.

**CHAPITRE 1**

**CARACTERISTIQUES DES  
ACCUMULATEURS AU PLOMB**

Dans ce chapitre, nous allons définir ce qu'est un accumulateur au plomb (son fonctionnement, ses utilisations et ses caractéristiques). Nous allons aussi y aborder certains problèmes qui peuvent être rencontrés lors de l'utilisation d'une telle batterie. Ceci nous permettra de positionner le contexte et les attentes de l'étude engagée au cours de ce travail.





## 1.1. L'ACCUMULATEUR AU PLOMB

Un accumulateur électrique ou batterie d'accumulateurs électriques est un système capable de stocker et libérer de l'énergie électrique par réactions chimiques.

Nous allons ici, après un bref aperçu historique, définir ce qu'est un accumulateur au plomb et expliquer son fonctionnement.

### 1.1.1. De son invention à nos jours<sup>1,2,3</sup>

C'est au XIX<sup>e</sup> siècle qu'apparaissent les premières sources chimiques de courant électrique. Volta est le premier à en faire une description en 1800 et crée la première théorie de production électrochimique de courant.

En 1826, Nobile met en évidence la formation de dioxyde de plomb par la polarisation anodique d'une plaque de plomb par passage de courant.

Il faut attendre 1850 pour que Zinstedten montre que l'électrolyse de l'acide sulfurique dilué entre deux électrodes de plomb produit du  $PbO_2$  à l'électrode positive et du plomb spongieux à la négative. Après avoir coupé le courant, une différence de potentiel entre les deux électrodes d'environ deux volts est mesurée.

Mais c'est Planté, en 1859, qui voit l'utilisation pratique de ce phénomène: le stockage de l'énergie électrique qui pourra être ensuite restituée. Cette date est considérée comme celle de l'invention de la batterie plomb / acide.

En 1882, Faure dépose un brevet pour la préparation des électrodes de plomb à partir d'une pâte à base d'oxydes de plomb et d'acide sulfurique.

Depuis, son utilisation n'a pas cessé de croître et son développement a suivi celui des nouvelles inventions: circuits de sonnettes d'hôtels et de maisons (1870), radios particulières (1920), lampes (lampes de mineurs)..... Maintenant ses applications sont très étendues et vont de la source d'énergie portable à celle de traction des chariots élévateurs et des véhicules électriques en passant par la source d'énergie stationnaire pouvant se substituer au réseau électrique.

### 1.1.2. Nomenclature des batteries plomb / acide

Nous allons ici définir quelques termes appliqués aux accumulateurs au plomb et que nous utiliserons par la suite.

- Élément: association d'électrodes positives, négatives et d'électrolyte dont l'ensemble a une différence de potentiel entre les bornes négatives et positives d'environ deux volts. Une batterie peut être constituée d'un élément ou d'un assemblage de plusieurs éléments.

- Batterie et accumulateur électrique: systèmes rechargeables. Une fois que les réactifs sont consommés par le processus de décharge, ils sont capables d'être rechargés par la réaction électrochimique inversée par le changement de sens du passage du courant.

- Une électrode est appelée une plaque.

- Les composés de l'électrode participant aux réactions électrochimiques et fournissant l'énergie sont appelés matières actives.

- L'électrode ou plaque positive est cathodique durant la décharge et anodique durant la charge. Elle porte cependant toujours le nom de plaque positive.

- L'électrode ou plaque négative est anodique durant la décharge et cathodique durant la charge. Elle portera toujours le nom de plaque négative.



### 1.1.3. Principes du fonctionnement de la batterie plomb / acide

Lorsqu'un accumulateur au plomb est chargé, l'électrode positive est constituée de dioxyde de plomb et l'électrode négative de plomb spongieux.

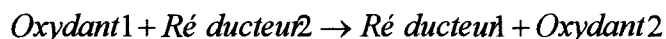
*Rappels sur les lois électrochimiques intervenant lors de réactions d'oxydoréduction:*

Une batterie est constituée de trois éléments principaux: les électrodes positives, les électrodes négatives et l'électrolyte (servant au transport du courant par les ions en solution)

- à l'électrode positive (cathode), la réaction se produisant (réduction) lors de la décharge est donnée par:  $Oxydant1 + n.e^- \rightarrow Ré\ ducteur1$

- à l'électrode négative (anode), la réaction se produisant (oxydation) lors de la décharge est donnée par:  $Ré\ ducteur2 \rightarrow Oxydant2 + n.e^-$

- Le bilan de la réaction sera donné par:



La loi de Nernst appliquée au système en équilibre thermodynamique, nous donne le potentiel:  $E = E^0 + \frac{R.T}{n.F} \ln\left(\frac{Oxydant}{Ré\ ducteur}\right)$ .

En l'appliquant aux deux électrodes, nous aurons deux potentiels,  $E_1$  et  $E_2$ .

La tension à circuit ouvert de la batterie sera donnée par:  $E = E_1 - E_2$

*Réactions électrochimiques lors de la décharge d'un accumulateur au plomb*

Ces réactions représentent l'étape de sulfatation de la batterie et sont symbolisées par la figure 1.1 suivante:

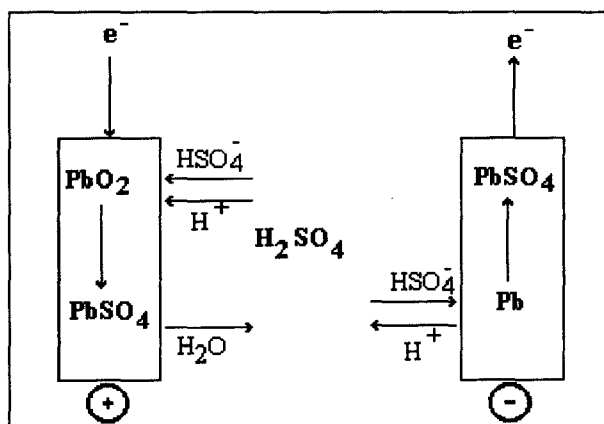
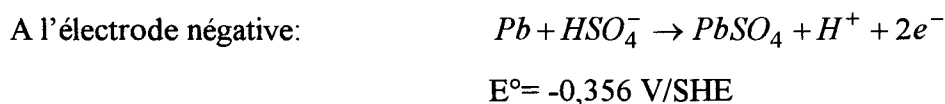
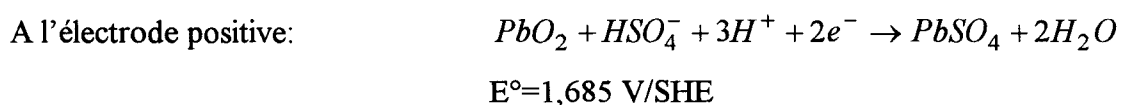
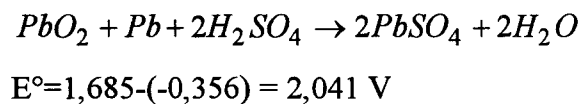


Fig. 1.1: réactions de décharges aux électrodes positives et négatives  
discharge reactions at positive and negative electrodes

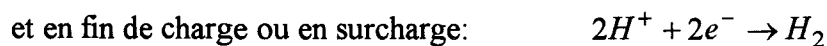
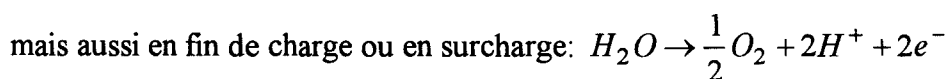


Le bilan global des réactions de décharge va donner la tension à vide aux bornes de la batterie:



### Réactions électrochimiques lors de recharge

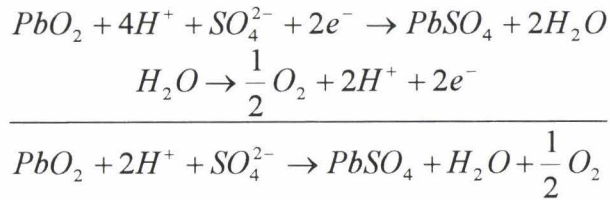
L'étape de la recharge consiste à reformer les matières actives. Elle engendre aussi des réactions parasites telles que l'électrolyse de l'eau<sup>4</sup>.



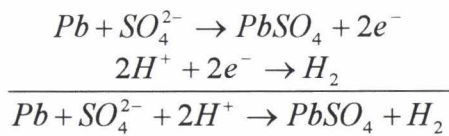
*Réactions électrochimiques d'autodécharge:*

Ces réactions ont lieu lorsqu'une batterie est stockée.

A l'électrode positive:



A l'électrode négative:



**1.1.4. Fabrication d'un accumulateur au plomb**

*Constitution d'une batterie*

Une batterie plomb / acide est constituée d'une alternance de plaque positive / électrolyte / plaque négative (figure 1.3).

Les plaques positives sont reliées entre elles pour former le faisceau positif ainsi que les plaques négatives pour former le faisceau négatif.

Le faisceau positif est relié à la borne positive et le faisceau négatif à la borne négative.

L'électrolyte est soit libre, soit emprisonné dans des séparateurs en fibres de verre ou dans du gel de silice.

La plaque positive est formée soit d'une grille en plomb ou alliage de plomb dans laquelle est placée la matière active (figure 1.2 a), soit d'épines de plomb ou alliage de plomb entourées d'une gaine contenant la matière active (figure 1.2 b). Elles sont appelées respectivement plaque plane et plaque tubulaire. La plaque négative est une grille en plomb ou alliage de plomb contenant la matière active.

La grille a un rôle de support mécanique et de collecteur-distributeur de courant.

En haut des grilles se situent les queues de plaque par lesquelles seront reliées toutes les plaques entre elles et la borne soudée.

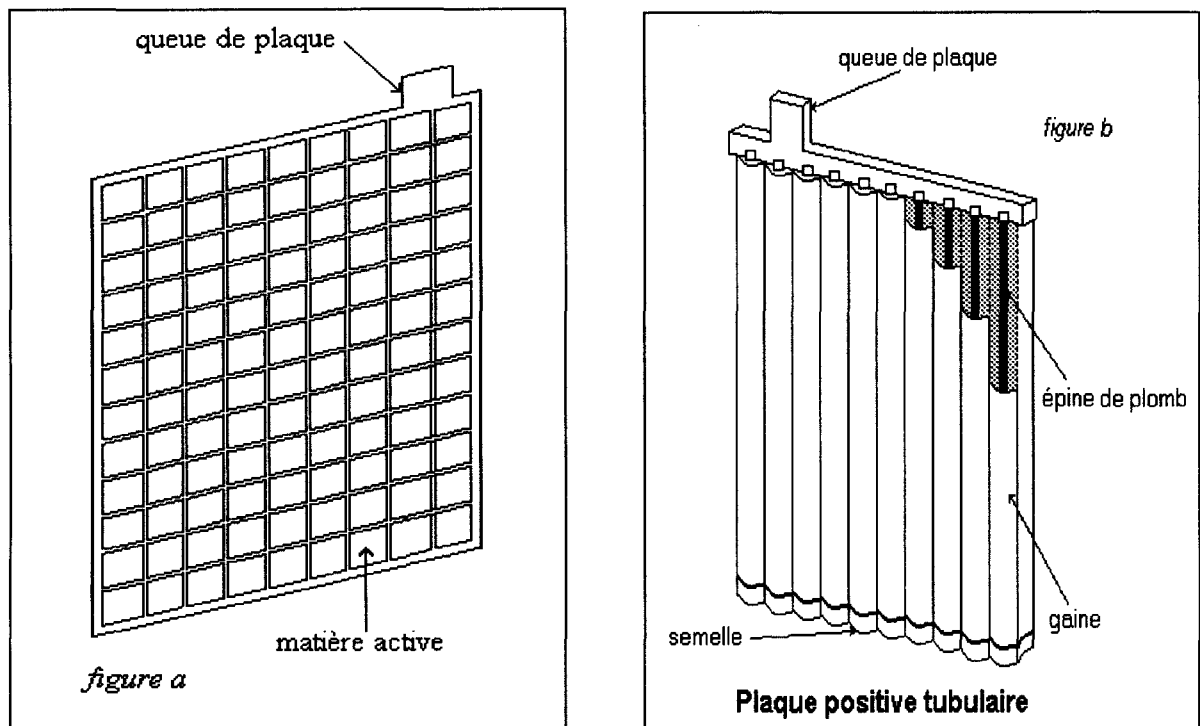


Fig. 1.2: plaque plane (a) et tubulaire (b)  
planar (a) and tubular (b) plate

Les batteries ayant servi aux essais ont leurs plaques positives planes et l'électrolyte emprisonné dans un séparateur en fibres de verre. C'est à leur fabrication que nous allons nous intéresser. Elle se réalise en plusieurs étapes:

- Fabrication des grilles: les grilles sont coulées et moulées par gravité.
- Fabrication de la pâte: une pâte positive est obtenue par mélange d'oxydes de plomb, de plomb et d'acide sulfurique. La pâte qui servira pour les plaques négatives contient d'autres substances en plus telles que du noir de fumée et des expandeurs (qui serviront à donner une structure aérée à la matière active).
- L'empâtage: c'est l'étape qui consiste à appliquer les pâtes sur les grilles.
- Flash-dry: juste après l'empâtage les plaques passent dans un four (de 60 à 180°C) un très court instant. Cette étape a pour but de sécher la surface des plaques de façon à ce qu'elles ne se collent pas les unes aux autres lors de l'empilage.
- Curing (étape de « mûrissage »): les plaques sont empilées les unes sur les autres et sont recouvertes d'un linge humide pendant 48 à 72 heures à température ambiante. Elles sont

ensuite séchées dans un four pendant plusieurs jours. Après le curing, la pâte contient un mélange de sulfates de plomb basiques ( $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{PbO.PbSO}_4$ ,  $2\text{PbO.PbSO}_4$ ,  $3\text{PbO.PbSO}_4.\text{H}_2\text{O}$ ,  $4\text{PbO.PbSO}_4$ ).

- Assemblage:  $n$  plaques positives,  $n$  séparateurs et  $n+1$  plaques négatives sont assemblées en alternance (figure 1.3). Les séparateurs enveloppent les plaques positives. Ce montage est ensuite mis dans un bac (bac de la batterie).

- soudure des queues de plaques: toutes les queues de plaque positive sont soudées entre elles par la barrette positive, elle même reliée à la borne positive. Il en est de même avec les queues de plaque négative soudées entre elles pour former la barrette négative, elle même reliée à la borne négative (figure 1.3).

- Mise à l'acide: après la soudure du couvercle, la batterie est remplie d'un mélange eau / acide sulfurique.

- Formation: les plaques positives et négatives des batteries ainsi montées n'ont pas encore leurs matières actives formées. Elles vont subir une charge de formation qui servira à fabriquer ces matières actives. Cette étape consiste à faire passer du courant dans la batterie, provoquant ainsi une oxydation des sulfates de plomb basiques en  $\text{PbO}_2$  aux plaques positives et une réduction en Pb spongieux aux plaques négatives.

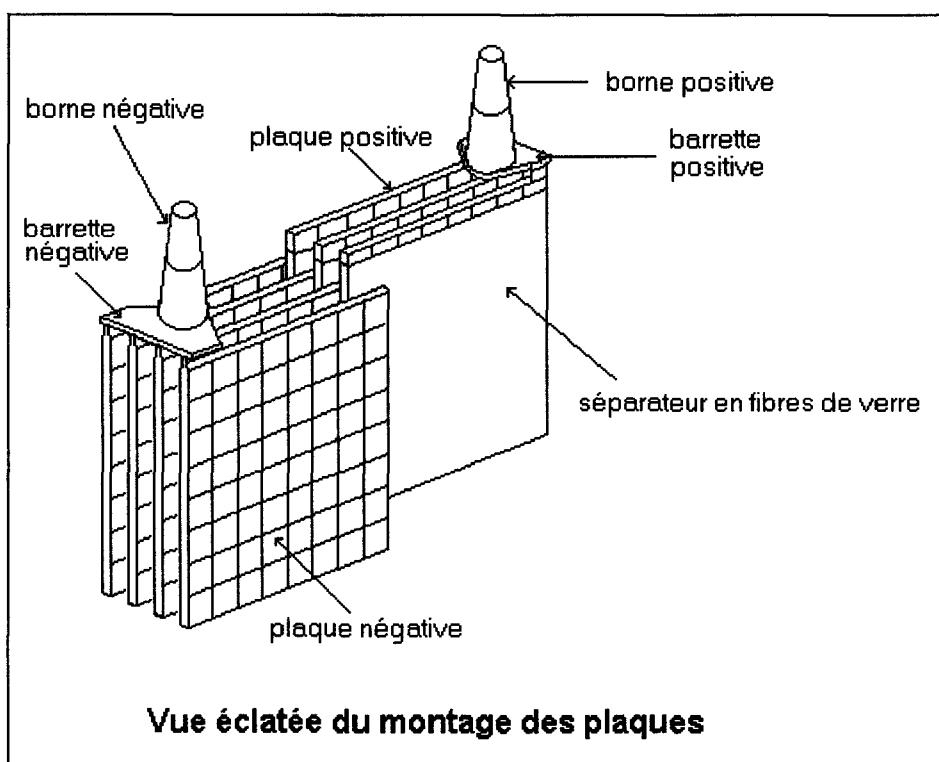


Fig. 1.3: *groupe de plaques négatives et positives alternées pour former une cellule*  
*interleaving of positive and negative electrode groups to form a lead/acid cell*

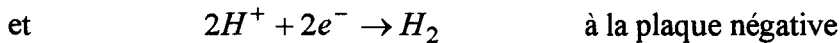
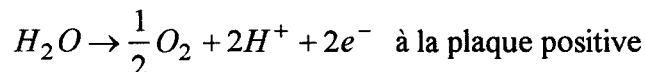
## 1.2. LES DIFFERENTES UTILISATIONS DES BATTERIES

Nous allons voir ici que toutes les batteries ne sont pas destinées au même type d'utilisation. Certaines particularités physiques telles que leurs dimensions, voltage, électrolyte vont dépendre de l'application de la batterie.

### 1.2.1. Batterie à plomb ouvert - batterie étanche à recombinaison de gaz

L'électrolyte compris entre les plaques positives et négatives peut être libre ou emprisonné. Ce sont respectivement les batteries dites à plomb ouvert et les batteries dites à recombinaison de gaz sans entretien.

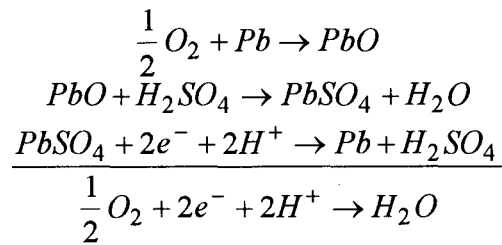
Lors de la recharge ou lors d'une surcharge, l'électrolyse de l'eau peut être réalisée suivant les réactions<sup>4</sup>:



Dans ces conditions, il y a consommation d'eau, ce qui nécessite entretien de la batterie pour faire une remise à niveau régulière de l'électrolyte par ajout d'eau.

L'électrolyse de l'eau à la plaque positive crée un dégagement d'oxygène gazeux. Il est possible de canaliser<sup>5</sup> celui-ci jusqu'à la plaque négative où, par réaction avec cette dernière, l'oxygène redonnera de l'eau, ce qui permet d'éviter l'entretien des batteries.

Pour cela<sup>6</sup>, l'électrolyte employé est emprisonné dans des fibres de verre ou dans du gel de silice microfissuré. Les pores du séparateur et les microfissures du gel de silice sont orientés de la plaque positive vers la plaque négative. L'oxygène dégagé à la plaque positive migre vers la négative via les pores du séparateur ou les microfissures du gel (figure 1.4). Il réagit alors avec le plomb spongieux de la plaque négative pour redonner de l'eau selon les réactions:



Cette réaction de recombinaison de l'oxygène décharge partiellement l'électrode négative, ce qui empêche le dégagement de l'hydrogène.

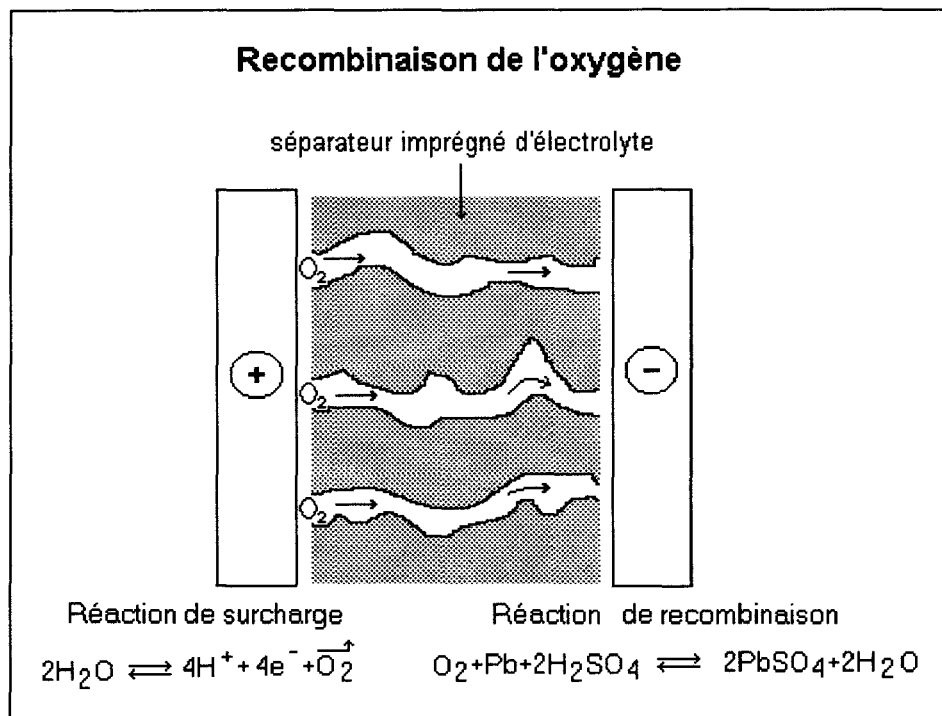


Fig. 1.4: recombinaison de l'oxygène sur la plaque négative en fin de charge ou surcharge  
oxygen recombination on negative plate at the end of charge or in surcharge

### 1.2.2. Batteries stationnaires, de traction et de démarrage

Dans les technologies à plomb ouvert et à recombinaison de gaz, il existe des catégories de batteries qui dépendent de leur utilisation. Nous distinguons:

- les batteries stationnaires:

Elles sont destinées à pourvoir à l'électricité du réseau, soit en cas de panne, soit dans des endroits où le réseau électrique n'est pas présent. Leurs applications sont nombreuses

et s'étendent aux télécommunications, au photovoltaïque, à la surveillance et à la signalisation ferroviaire et aéroportuaire, aux alimentations sans coupure pour l'informatique....

- les batteries de traction:

Elles sont fabriquées avec le souci de répondre aux besoins en manutention ou transport: chariots élévateurs, locotracteur, autolaveuses, véhicules électriques.



### 1.3. CARACTERISTIQUES ELECTRIQUES DES BATTERIES

#### 1.3.1. Capacité, tension d'arrêt, régime

La capacité est la quantité de courant susceptible d'être délivrée par l'électrode ou sa matière active. Elle s'exprime en Ampère-heure (1Ah=3600 Coulombs).

Les lois de Faraday gouvernent la capacité des matières actives. Si  $z$  est la valence pour un équivalent de courant, alors  $z.F$  faradays sont produits par une mole de réactifs (1F=96500C). Connaissant la quantité de matière active et d'électrolyte disponible, la capacité théorique  $C_{th}$  peut être calculée. Cette valeur ne dépend pas de la structure interne de la matière active. Elle est la limite haute de la capacité. En réalité, la capacité effective de la batterie est donnée par:  $C = \alpha.C_{th}$  où  $\alpha$  est le coefficient d'utilisation de la matière active.

La capacité de décharge pratique  $C$  est déterminée au laboratoire:  $C = \int_0^t I . dt$

Elle est réalisée par décharge à courant constant  $I$  et  $t$  est le temps de décharge.

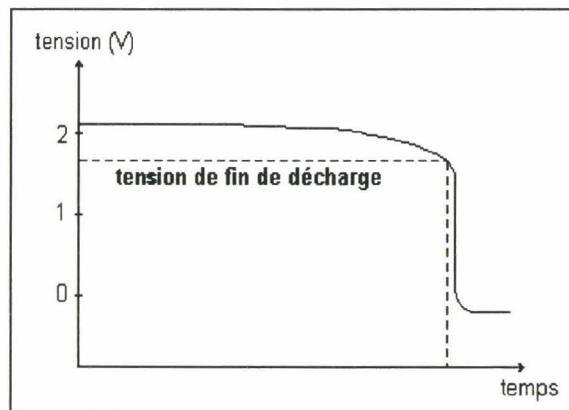


Fig. 1.5: évolution de la tension totale durant la décharge d'un élément  
voltage evolution during a cell discharge

La fin de décharge est déterminée par une tension d'arrêt fixée de la façon suivante:

Sur la courbe tension en fonction du temps lors d'une décharge (figure 1.5), une chute brutale de la tension vers la fin de décharge est observée. La tension d'arrêt est la valeur obtenue juste avant cette chute. Cette valeur va dépendre du régime de décharge employé. Elle est comprise entre 1.80 V par élément pour un régime lent et 1.60 V pour un régime rapide.

La capacité dépend donc du temps de décharge mais aussi du régime de décharge, c'est à dire de l'intensité du courant.

Utilisons un exemple pour comprendre la relation entre la capacité, le courant de décharge et le régime:

La capacité qui peut être utilisée en cinq heures est appelée capacité cinq heures et est notée:  $C_5$ .

Le courant correspondant est noté  $I_5$ . Si une batterie a une capacité  $C_5 = 100\text{Ah}$  alors  $I_5 = 100/5 = 20\text{A}$  ou encore  $I_5 = 0,2C_5$  (selon la norme IEC 254-1)

Le régime employé qui doit être sans unité, est  $1/5$  soit  $0,2$ . Mais par abus de langage nous parlerons toujours de régime  $0,2C_5$ .

La capacité dépend du régime auquel est faite la décharge. En règle générale plus le temps de la décharge est court, donc le régime élevé, plus la capacité est faible:  $C_1 < C_{20}$ .

Exemple: Soit  $C_{20} = 100\text{Ah}$ , la décharge est effectuée pendant 20 heures à  $I = 5\text{A}$  ( $100/20$ ). Si maintenant la décharge est effectuée à  $I = 50\text{A}$ , alors sa durée est d'une heure et non pas deux heures ( $100/50$ ):  $C_1 < C_{20}$ .

La capacité répond à la loi de Peukert:  $I^n \cdot t = K$  ( $K = \text{constante}$ ,  $1 < n < 2$ )

Les paramètres  $n$  et  $K$  sont trouvés expérimentalement pour chaque type de batterie.

### 1.3.2. Résistance interne<sup>7,8</sup>

Durant la décharge, la résistance de la batterie augmente. Cette variation de la résistance s'explique par deux phénomènes:

- La transformation des matières actives initialement conductrices (constituées de  $\text{PbO}_2$  et de plomb) en composé isolant ( $\text{PbSO}_4$ ).
- La surtension des électrodes représentant l'écart entre le potentiel de l'électrode sous l'influence du passage d'un courant et sa valeur à l'équilibre (c'est-à-dire, à courant nul)

soit:  $\eta = E - E_{\text{eq}}$

La surtension est due à des phénomènes tels que la cristallisation, la diffusion de l'acide sulfurique....

La résistance interne est la somme des résistances de tous les conducteurs et des résistances de polarisation liées aux surtensions:

$$R_{\text{int}} = R + R_p = R + \frac{\eta}{I}$$

avec

- $R_{\text{int}}$ : résistance interne
- $R$ : résistance des constituants
- $R_p$ : résistance de polarisation
- $\eta$ : surtension
- $I$ : courant de décharge

### 1.3.3. Performances

La capacité dépend de la structure interne des électrodes. Au cours du temps, cette structure se modifie, ce qui implique un vieillissement de la batterie. Afin de suivre et quantifier celui-ci, des tests de performances sont réalisés. Ils consistent à mesurer la capacité de la batterie pour divers régimes et à la comparer à la capacité initiale.

Nous allons nous intéresser aux performances qui seront utilisées par la suite. Leur description en fonction du type de batterie est reportée dans le tableau 1.1 suivant:

type de batterie	stationnaire	traction		
capacité initiale	$C_{20} = 135 \text{ Ah}$	$C_5 = 120 \text{ Ah}$		
régime de décharge	$1,5.C_{20}$	$0,2.C_5$	$0,41.C_5$	$2,025.C_5$
intensité de décharge (A)	202,5	24	49,2	243
temps approximatif de décharge	15 à 20 minutes	5 heures	2 heures	20 minutes
tension d'arrêt (V/élément)	1,70	1,70	1,67	1,60

Tableau 1.1: description des performances effectuées sur des batteries plomb / acide  
performance obtained on lead / acid batteries

Dans ce tableau sont reportées les performances qui sont réalisées par type de batterie caractérisé par la capacité initiale. Chaque performance est représentée par son régime de décharge et l'intensité de décharge. Pour chaque performance, le temps de décharge approximatif correspondant est également donné.

Lorsque ces performances sont réalisées au cours de la vie d'une batterie, il est possible de tracer l'évolution de la capacité au cours du temps.

### 1.3.4. Fin de vie et espérance de vie d'une batterie

La durée de vie d'une batterie est limitée soit par une décroissance régulière de la capacité de décharge jusqu'à une limite prédéfinie ou soit par une chute brutale de la capacité (défauts de fabrication tels que mauvaise soudure, court circuit...). Les raisons de la chute progressive de la capacité peuvent être multiples (corrosion de la grille, détachement de la matière active de la grille, baisse du niveau de l'électrolyte) et dépendent des conditions d'utilisation de la batterie.

La fin de vie de la batterie est estimée atteinte lorsque le rapport de la capacité mesurée sur la capacité initiale a chuté d'un certain pourcentage fixé par le constructeur. Pour OLDHAM, il est de 25% pour les batteries de traction et de 20% pour les stationnaires (figure 1.6).

L'espérance de vie d'une batterie est le temps estimé qu'il lui faudra pour atteindre sa fin de vie.

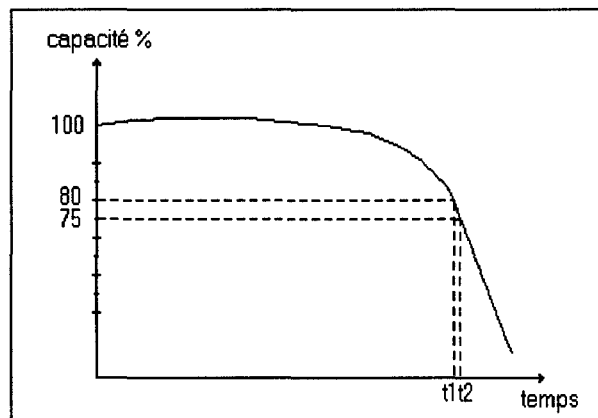


Fig. 1.6: *évaluation de la fin de vie pour une batterie stationnaire (t1) et de traction (t2)*  
*evaluation of the end of life for standby and traction batteries*

#### 1.4. CHUTE DE CAPACITE PREMATUREE

Certains défauts liés à la fabrication peuvent provoquer une chute brusque de la capacité. Ils ne sont cependant pas toujours responsables de ce genre de phénomènes. Il arrive, pour les batteries de traction, que la durée de vie d'une batterie soit bien inférieure à celle estimée sans qu'il y ait de problèmes techniques apparents. Cette mort est connue sous le nom de chute prématurée de capacité ou phénomènes PCL (Premature Capacity Loss)<sup>9</sup>.

Les phénomènes PCL sont étudiés depuis de nombreuses années.

Il s'avère que les batteries ayant des alliages de grilles positives contenant peu ou pas d'antimoine sont particulièrement touchées par cette chute brutale de capacité. Le problème semble être indépendant de la forme de la grille.

Beaucoup de facteurs dans le processus de fabrication et d'utilisation influencent le développement du PCL (caractéristiques chimiques et physiques de la matière active positive, concentration de l'acide sulfurique, mode de charge et de décharge...).

Plusieurs modèles de PCL ont été établis et se résument en quatre points<sup>10,11,12</sup>. Les deux premiers localisent le processus de PCL à l'interface grille / matière active positive et les deux derniers, au coeur de la matière active positive.

##### *Modèles localisant les processus PCL à l'interface grille / matière active positive*

- Le premier modèle attribue le PCL à la formation de fissures dans la couche de corrosion<sup>13,14,15</sup>.

Durant les cycles de charge / décharge, la grille se corrode pour donner du dioxyde de plomb à sa surface. Celui-ci a un volume molaire plus important que celui du plomb à partir duquel il a été formé. Des tensions mécaniques sont alors induites et la formation de fissures peut être observée. Elles provoquent une barrière au flux des électrons, baissant de façon importante la conductivité de l'interface grille / matière active.

De plus les fissures permettent à l'acide de pénétrer jusqu'à la surface du plomb. Des cristaux de sulfate de plomb croissent très vite à cet endroit, affaiblissant encore plus l'intégrité mécanique de la couche de corrosion.

Dans ce mécanisme de rupture, les éléments alliés au plomb jouent un grand rôle. Par exemple, la présence d'antimoine dans la grille améliore l'adhésion entre la grille et la couche de corrosion, aide au développement d'une couche compacte d'oxyde et à la réduction de la tension provoquant les fissures.

- Le second modèle est fondé sur la formation d'une phase peu ou pas conductrice à l'interface grille / matière active positive<sup>16,17,18,19</sup>.

La couche de corrosion a une structure de double couche dont la première est dense et composée de  $\alpha$ -PbO et la deuxième, sur la grille est du sulfate de plomb qui est poreux.

Cette barrière de sulfate agit comme une membrane semi-perméable qui empêche la migration des ions  $\text{HSO}_4^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  dans la couche de corrosion. A la suite de ça, il se produit une perte des ions  $\text{H}^+$  dans la région interne et donc une augmentation du pH:  $\alpha$ -PbO est formé à partir du plomb de la grille. A la fin de la charge, tout le sulfate de plomb peut ne pas être converti.

#### *Modèle localisant les processus PCL au coeur de la matière active positive*

- Le « Kugelhaufen model » ou le modèle des agrégats de sphères<sup>20,21</sup>

La matière active positive est considérée comme un corps poreux constitué d'un réseau tridimensionnel de particules sphériques interconnectées. La conductivité électrique est réalisée par le contact entre ces particules de  $\text{PbO}_2$ . La diminution de la capacité de la plaque positive est liée à une augmentation de la résistance de la matière active, due à la formation de zones de contact plus petites ou à l'apparition de sulfate de plomb dans ces zones. De telles modifications apparaissant en cours de cyclage provoquent l'isolement d'une grande quantité de matière active.

- Le modèle de Pavlov<sup>22,23,24,25</sup>

Pavlov décrit la matière active positive comme un système gel / cristal en équilibre. Pour lui, la matière active est composée de zones cristallines et de zones de gel contenant des chaînes de polymères hydratés et linéaires assurant la connections entre les zones cristallines. Ces dernières ont une bonne conductivité électrique. L'existence simultanée de zones cristallines et de gel détermine l'activité électrochimique de la matière active positive. Les flux de protons et d'électrons assurent la conductivité: il est appelé le mécanisme protons-électrons. Afin d'atteindre un agglomérat donné dans la matière active, les protons diffusent de la solution vers les pores et atteignent les zones de gel. Les électrons doivent passer de la grille à travers la couche de corrosion et les agglomérats de matière active pour atteindre celui qui sera réduit de  $\text{PbO}_2$  à  $\text{PbSO}_4$ . L'équilibre entre les deux zones assurent la conductivité et la possibilité des réactions électrochimiques.

## 1.5. POSITION DU PROBLEME

Une batterie est déterminée par ses caractéristiques électriques liées à l'application à laquelle elle est destinée. Ces propriétés dépendent de sa structure physique telle que les grilles (dessin et alliage), la composition de la pâte, la densité de l'acide. Tous ces éléments qui interviennent et qui sont introduits au cours de la fabrication peuvent être modifiés. Il arrive que l'on change l'un de ces paramètres soit dans le but de modifier une des caractéristiques électriques ou dans celui d'améliorer le processus de fabrication. Les suites de ces changements ne sont pas toujours celles attendues et se traduisent parfois par une durée de vie plus courte.

L'observation macroscopique de la batterie lors de son démontage en fin de vie ne donne pas toujours les renseignements suffisants à la compréhension de ce phénomène. Une étude microscopique s'avère donc nécessaire.

Une étude a donc été réalisée afin de connaître et comprendre les mécanismes de dégradations microscopiques qui ont lieu dans cette plaque, conduisant à la connaissance des facteurs limitant et améliorant la durée de vie des batteries ainsi que l'interprétation des phénomènes PCL ayant lieu (à l'interface grille / matière active positive ou au coeur de la matière active positive) .

Cela a nécessité la mise en place de techniques d'analyses et de caractérisations de la grille positive, de la matière active positive et de l'interface grille / matière active positive. Cette étude a porté sur deux types de batteries à recombinaison de gaz: batteries stationnaires et batteries de traction. Les analyses ont été réalisées tout au long de leur vie et les résultats ont été interprétés et comparés entre eux.



## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1 C. Vincent, *Modern Batteries*, Ed. Edward Arnold, 1984
- 2 Hofman, *Lead and lead alloys*, Springer-Verlag Berlin, 1970
- 3 Dasoyan and Aguf, *Current theory of lead acid batteries*, Technocopy Limited, 1979
- 4 J. Mrha, K. Micka, J. Jindra, M. Musilova, *Journal of Power Sources*, 27 (1989) 91
- 5 K. Peters, *Journal of Power Sources*, 42 (1993) 155
- 6 J. Kwasnik, J.D. Milewski, T. Pukacka, B. Szczesniak, *Journal of Power Sources*, 42 (1993) 165
- 7 H. Bode, *Lead-acid batteries*, Ed. Wiley-interscience publication, 1977
- 8 A. Bard, L. Faulkner, *Electrochimie- Principes, méthodes et applications*, Ed. Masson, 1983
- 9 D. Pavlov, *Journal of Power Sources*, 48 (1994) 179
- 10 M.J. Koop, D.F.A. Koch, D.A.J. Rand, *Journal of Power Sources*, 34 (1991) 369
- 11 D.A.J. Rand, A.F. Hollenkamp, *The Battery Man*, sept 1993, 17
- 12 ALABC PCL WORKSHOP, *LABAT'93*, Bulgaria, 1993
- 13 B. Culpin, A.F. Hollenkamp, D.A.J. Rand, *Journal of Power Sources*, 38 (1992) 63
- 14 A.F. Hollenkamp, *Journal of Power Sources*, 36 (1991) 567
- 15 A.F. Hollenkamp, K.K. Constanti, A.M. Huey, M.J. Koop, L. Aputeanu, *Journal of Power Sources*, 40 (1992) 125
- 16 K. Takahashi, N. Hoshihara, H. Yasuda, T. Ishii, H. Jimbo, *Journal of Power Sources*, 30 (1990) 23
- 17 E. Valeriotte, A. Heim, M. Ho, *Journal of Power Sources*, 33 (1991) 187
- 18 R. Nelson, D. Wisdom, *Journal of Power Sources*, 33 (1991) 165
- 19 R. Peat, P. Moseley, *Journal of Power Sources*, 42 (1993) 119
- 20 U. Hullmeine, A. Winsel, E. Voss, *Journal of Power Sources*, 25 (1989) 27
- 21 A. Winsel, E. Voss, U. Hullmeine, *Journal of Power Sources*, 30 (1990) 209
- 22 D. Pavlov, *Journal of Power Sources*, 40 (1992) 169
- 23 D. Pavlov, I. Balkanov, *Journal of Electrochemical Society*, 139 (1992) 1830
- 24 D. Pavlov, A. Dachouche, T. Rogachev, *Journal of Power Sources*, 42 (1993) 71
- 25 D. Pavlov, *Journal of Electrochemical Society*, 139 (1992) 3075



## **CHAPITRE 2**

### **LES TESTS DE CYCLAGE ET SURCHARGE**

Dans ce chapitre sont décrites les batteries testées ainsi que les procédures des tests réalisés.

Le déroulement de ces essais est suivi par les évolutions des caractéristiques physiques macroscopiques et microscopiques ainsi que celles des caractéristiques électriques des batteries. Nous trouverons ici les procédures de préparation des batteries qui seront soumises aux analyses microscopiques ainsi que l'évolution de la capacité des batteries au cours du test.



## 2.1. LES BATTERIES TESTEES

Les batteries testées au cours de l'étude ont été construites avec le souci de ne faire varier que les paramètres qui sont étudiés: la composition de la pâte et celle des alliages de la grille positive.

### 2.1.1. La fabrication des batteries

Afin de ne faire varier que la composition de la pâte et celle des alliages de grille positive, beaucoup de précautions sont prises lors de la fabrication des batteries.

#### *Les grilles positives*

Toutes les grilles positives du même alliage sont coulées par gravité le même jour et sont issues du même bain de plomb. Leur composition est vérifiée par analyse au spectromètre à étincelles.

#### *Les grilles négatives*

Elles proviennent toutes du même bain de plomb et sont également coulées par gravité le même jour.

#### *Les pâtes positives - les plaques positives*

Deux types de pâtes positives sont fabriquées: l'une dite de cyclage et l'autre dite de surcharge. Elles permettent d'obtenir par la suite deux catégories de batteries qui dépendront de la nature de la pâte avec laquelle les plaques positives seront fabriquées: les batteries dites de cyclage et les batteries dites de surcharge. Les deux pâtes se distinguent essentiellement par la quantité d'acide qui y est intégrée.

Toutes les grilles positives destinées à la même catégorie de batterie (cyclage ou surcharge) sont empâtées le même jour et subissent le même curing (même four, même temps de séchage...).

### *Les pâtes négatives - les plaques négatives*

Toutes les grilles négatives sont empâtées le même jour avec la même pâte. Le curing des plaques négatives est réalisé dans les mêmes conditions pour toutes les plaques (mêmes jours, même four....).

### *L'assemblage des batteries*

Le montage de chaque type de batteries se fait le même jour de façon à ce que toutes les conditions soient réunies pour faire varier le minimum de paramètres. L'assemblage est effectué par les mêmes opérateurs, de même que pour la soudure des queues de plaque. Le séparateur et l'acide de remplissage sont identiques pour toutes les batteries.

### *La formation des batteries*

A l'issue du montage, les batteries subissent une première charge appelée « charge de formation ». C'est au cours de cette opération que les matières actives positives et négatives se forment. Cette procédure de formation se compose de trois étapes:

- une charge qui se déroule à courant constant pendant laquelle les matières actives sont formées ( $\text{PbO}_2$  sur la plaque positive et Pb spongieux sur la plaque négative)
- une décharge appelée décharge « d'entraînement » qui sert à faire subir à la matière active son premier cycle de charge / décharge
- une recharge permettant d'avoir la matière active pleinement chargée et d'homogénéiser l'électrolyte

Toutes les batteries subissent la même charge de formation. A l'issue de cette opération, les batteries sont prêtes à être testées. Cet instant est considéré comme le point zéro des essais (point de départ) ou encore appelé « l'après formation ».

## **2.1.2. Constitution des batteries testées**

Il s'agit de mettre en avant les caractéristiques électriques et physiques qui constituent et différencient les batteries les unes des autres.

*Les alliages de grilles positives testés*

Les alliages de plomb testés sont regroupés en deux familles dont la base des éléments les composant sont pour l'une, l'antimoine et l'étain, et pour l'autre, le calcium et l'étain. Les batteries issues de ces deux familles sont appelées: batteries Pb-Sb-Sn et batteries Pb-Ca-Sn.

Les alliages testés dans chacune de ces catégories se différencient par leur taux en étain. Trois alliages pour la famille Pb-Sb-Sn et quatre pour la famille Pb-Ca-Sn sont ainsi obtenus et testés. Les accumulateurs au plomb qui en sont issus sont appelées batteries Pb-Sb-Sn1, Pb-Sb-Sn2 et Pb-Sb-Sn3 et Pb-Ca-Sn1, Pb-Ca-Sn2, Pb-Ca-Sn3 et Pb-Ca-Sn4. Le tableau 2.1 suivant résume ces données et indique également la nature des batteries (cyclage ou surcharge) fabriquées. Pour des raisons de confidentialité industrielle, les teneurs en calcium, antimoine et étain ne seront pas indiquées.

Famille	Nom de l'alliage	Sn	Nature de la pâte
Pb-Sb-Sn	Pb-Sb-Sn1	1	cyclage
	Pb-Sb-Sn2	2	cyclage
	Pb-Sb-Sn3	3	cyclage
Pb-Ca-Sn	Pb-Ca-Sn1	1	cyclage et surcharge
	Pb-Ca-Sn2	2	surcharge
	Pb-Ca-Sn3	3	surcharge
	Pb-Ca-Sn4	4	cyclage et surcharge

Tableau 2.1: *Constitution des groupes de batteries testés*  
*Composition of tested batteries groups*

Les batteries Pb-Ca-Sn1 et Pb-Ca-Sn4 sont étudiées à la fois en cyclage et en surcharge. Les batteries dans une même famille sont classées par ordre croissant de teneur en étain. Ainsi, par exemple, la batterie Pb-Sb-Sn3 a un alliage de grille positive plus riche en étain que la batterie Pb-Sb-Sn2.

*Les caractéristiques physiques et électriques des batteries*

Chaque élément est constitué de douze plaques positives, treize plaques négatives et douze séparateurs en microfibrilles de verre. Les dimensions des plaques positives sont les suivantes: 136 mm × 136 mm × 2,3 mm. Après formation des éléments, l'acide sulfurique constituant l'électrolyte a une densité de 1,29 sp. gr.

Après formation, les batteries sont à 100 % de leur capacité électrique. La capacité en vingt heures ( $C_{20}$ ) des batteries stationnaires est de 135 Ah et la capacité en cinq heures ( $C_5$ ) des batteries de cyclage est de 120 Ah.



## 2.2. PROCEDURES DES TESTS REALISES

### 2.2.1. Les tests de capacité et de performances

Afin de suivre le vieillissement des batteries, des mesures de capacité à divers régimes sont effectuées régulièrement au cours des tests. Les résultats obtenus sont comparés aux mesures réalisées sur les batteries après formation, considérées alors à 100 % de leur capacité. La procédure de ces tests de performances (régime de décharge, intensité de décharge et tension d'arrêt) a déjà été décrite dans le paragraphe 1.3.3.

### 2.2.2. Procédure du test de cyclage

Il s'agit de faire subir à une batterie une succession de charge / décharge. Un cycle est composé d'une décharge suivie d'une recharge. Tout au long de la vie de la batterie, des mesures de capacité sont réalisées. Le vieillissement des éléments est représenté par une courbe donnant la capacité en fonction du nombre de cycles.

#### *Disposition des éléments lors du test*

Toutes les batteries sont montées en série par catégorie (Pb-Sb-Sn1, 2, 3 et Pb-Ca-Sn1, 2, 3 et 4). Tous les éléments d'une même catégorie subissent alors les mêmes charges, décharges et tests de performances.

#### *La décharge*

Les batteries sont déchargées durant trois heures à courant constant de 30 A, soit à un régime de  $C_{5/4}$  ce qui correspond à une profondeur de décharge de 75%.

*La recharge*

La recharge est effectuée selon le procédé IU durant 12 heures avec une tension limitée de 2,35 V par élément (figure 2.1). Cette procédure consiste à charger à courant constant de 24 A (régime C<sub>5/5</sub>) jusqu'à ce que la tension de l'élément atteigne 2,35 V. A partir de ce moment, la charge continue de façon à maintenir la tension de l'élément constante à 2,35 V à température ambiante. Le courant diminue alors.

Lorsque la charge est arrêtée, le nombre d'ampères - heures remis dans la batterie est égal à environ 1,1 fois le nombre d'ampères-heures qui a été débité lors de la décharge. L'évolution de la tension et de l'intensité au cours du temps est représentée par la figure 2.1.

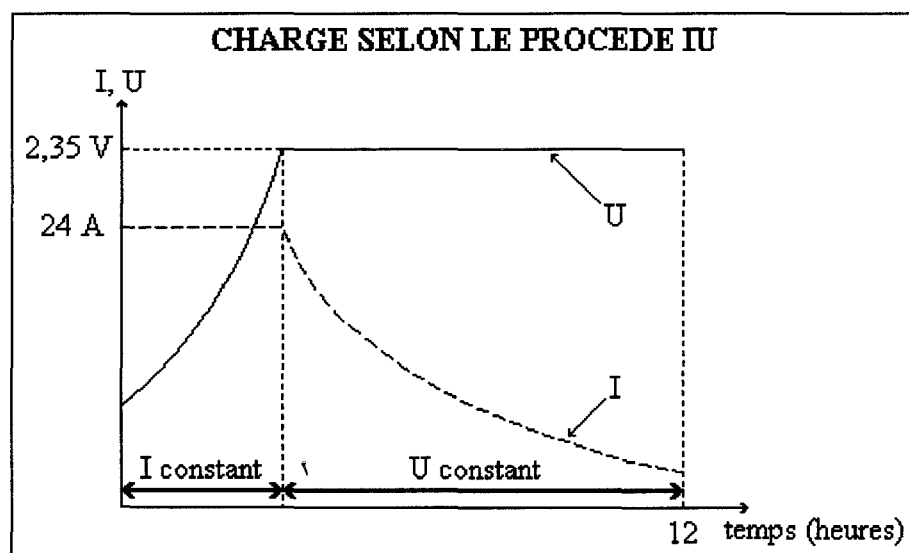


Fig. 2.1: *Evolution de la tension et de l'intensité du courant durant une charge suivant le procédé IU*  
*Voltage and intensity evolution during a IU charge procedure*

*Performances*

Le vieillissement des batteries est suivi par des contrôles de performances à différents régimes de décharge.

Tous les 50 cycles (figure 2.2), le test est arrêté de façon à faire subir les tests de performances aux batteries, ce qui permet de suivre l'évolution de leur capacité. Les performances réalisées sont celles décrites dans le paragraphe 1.3.3.

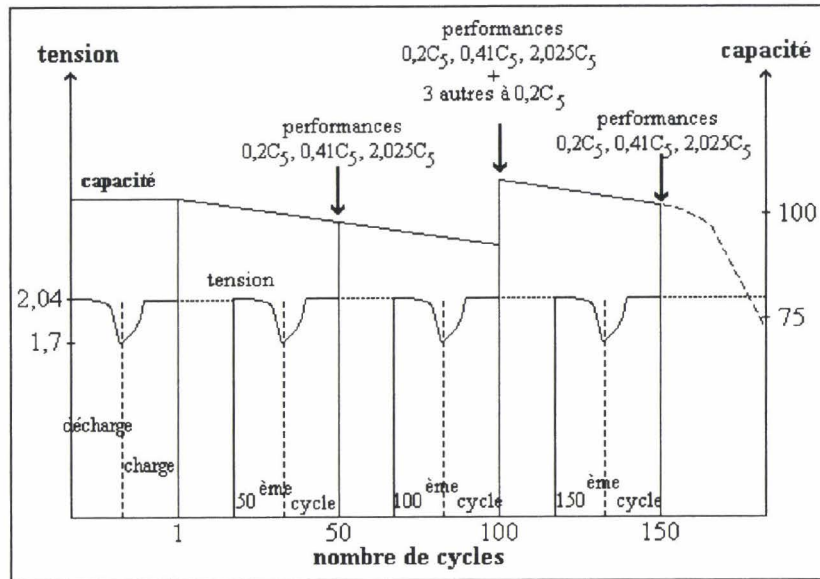


Fig. 2.2: *procédure du test de cyclage*  
*procedure of the cycling test*

Les régimes de décharge employés sont:  $C_{5/5}$  (ou  $0,2C_5$ ),  $C_{5/2,439}$  (ou  $0,41C_5$ ) et  $C_{5/0,494}$  (ou  $2,025C_5$ ). Tous les 100 cycles sont réalisées, en plus des performances, trois décharges à un régime de  $C_{5/5}$  ( $0,2C_5$ ). Nous constatons alors une augmentation de la capacité. Le critère d'arrêt de chaque décharge est donné par une tension par élément qui dépend du régime de décharge employé. Chaque décharge est suivie d'une recharge IU avec une tension limitée à 2,35 V par élément à température ambiante et un courant limité à 24 A. Le temps de la recharge dépend du régime de la décharge qui vient d'être effectuée. Toutes ces données sont résumées dans le tableau 2.2 suivant:

régime de décharge	$0,2.C_5$	$0,41.C_5$	$2,025.C_5$
intensité de décharge (A)	24	49,2	243
tension d'arrêt (V/élément)	1,70	1,67	1,60
Intensité limitée de la recharge (A)	24	24	24
temps de recharge (heures)	15	13	11

Tableau 2.2: *Description des performances et des recharges effectuées sur les batteries au cours du cyclage*  
*Performances and recharges description performed on batteries during cycling test*

### *Critère d'arrêt du test*

Le test est interrompu lorsque la perte de capacité mesurée sur les batteries par rapport à la capacité initiale est supérieure ou égale à 25 %.

### **2.2.3. Procédure du test de surcharge**

La surcharge est une opération qui consiste à maintenir les batteries en état de charge. Pour cela, le passage d'un courant dans la batterie est maintenu en permanence de façon à pallier les réactions d'autodécharge (cf paragraphe 1.1.3).

### *Déroulement du test*

La figure 2.3 représente, de façon schématique, les cycles de température et de tension aux bornes des éléments durant le test de surcharge.

Le test de surcharge est réalisé à 55°C. Pour cela, les batteries sont immergées dans une cuve d'eau à 55°C. Une tension constante de 2,27 V par élément est maintenue aux bornes des batteries pendant 40 jours.

Le quarantième jour, la température est abaissée à l'ambiante tout en maintenant la tension constante de 2,27 V par élément aux bornes des batteries durant 24 heures.

Les batteries sont laissées au repos durant une période de 24 heures à circuit ouvert.

Des tests de performances sont alors réalisés (cf paragraphe 1.3.3). Le régime de décharge employé est de  $C_{20/0.667}$  (ou  $1,5C_{20}$ ). La tension de 1,7 V, atteinte par chaque élément, indique la fin de la décharge. La décharge est suivie par une charge IU avec une tension limitée à 2,40 V par élément à température ambiante et un courant limité à 13,5 A pendant 24 heures.

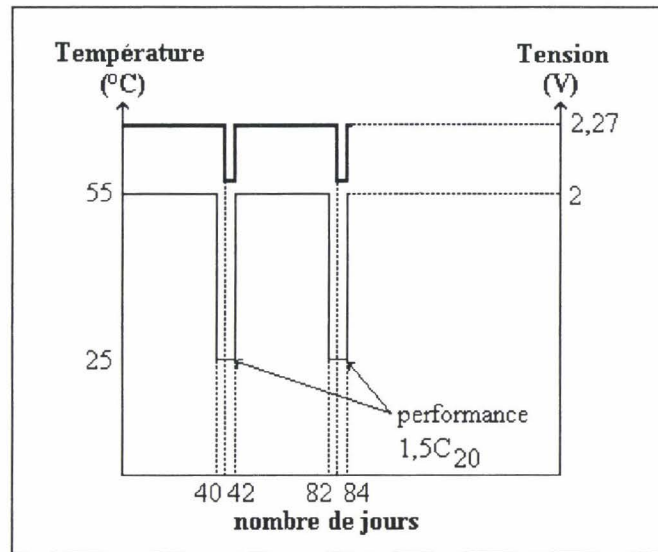


Fig. 2.3: *procédure du test de surcharge*  
*procedure of the floating test*

*Critère d'arrêt du test*

Le test est interrompu lorsque la perte de capacité mesurée sur les batteries par rapport à la capacité initiale est supérieure ou égale à 20 %.

## 2.3. SUIVI DES ESSAIS

Le vieillissement des batteries est suivi durant tout l'essai par la surveillance de l'évolution de leurs caractéristiques électriques (capacité, résistance interne). Dans le but de connaître l'évolution de leurs caractéristiques macroscopiques et microscopiques au cours des tests, des prélèvements de batteries sont réalisés au fur et à mesure du déroulement des essais. Pour cela, plusieurs batteries identiques (même alliage, même pâte) subissent le même test, permettant ainsi d'en ôter une sans gêner le déroulement du test en cours. Les moments auxquels les batteries sont prélevées sont définis par l'évolution de leur capacité.

### 2.3.1. Les batteries testées en cyclage

#### *Nombre de batteries testées*

Le nombre de batteries par type d'alliage, qui sont mises en essai, est de dix. Neuf d'entre elles sont branchées en série pour être cyclées, la dixième exclue du test est représentative de l'après formation.

#### *Prélèvement des batteries au cours du test*

Les prélèvements de batteries ont lieu à la fin d'un cycle (après la recharge) et avant la réalisation des tests de performances. La capacité des batteries alors récupérées sera considérée comme égale à la moyenne de la capacité des autres batteries ayant le même alliage de grille positive et sur lesquelles les tests de performances sont réalisés.

Le nombre de cycles au cours de l'essai auxquels sont prélevées les batteries par type d'alliage, sont résumés dans le tableau 2.3 suivant.

batterie	nombre de cycles	après formation	25	50	100	150	200	300	350
	Pb-Sb-Sn1		×	×	×	×		×	
Pb-Sb-Sn2		×	×	×	×		×		×
Pb-Sb-Sn3		×	×	×	×		×	×	
Pb-Ca-Sn1		×	×	×	×	×			
Pb-Ca-Sn4		×	×	×	×	×			

Tableau 2.3: *Nombre de cycles au cours du test auxquels les batteries sont prélevées*  
*Number of cycles where batteries are taken off from the test*

### 2.3.2. Les batteries testées en surcharge

#### *Nombre de batteries testées*

Le nombre de batteries mises en test par catégorie d'alliage est de neuf. Huit d'entre elles sont branchées en série pour être testées, la neuvième est représentative de l'après formation.

#### *Prélèvement des batteries au cours du test*

Les batteries sont toujours prélevées pleinement chargées après une série de 40 jours de surcharge, après les tests de performances.

Les nombres de jours correspondant aux prélèvements des batteries du test sont reportés dans le tableau 2.4 suivant.

batterie	nombre de jours de surcharge	après formation	120	240	280	320
	Pb-Ca-Sn1		×	×	×	×
Pb-Ca-Sn2		×	×	×	×	×
Pb-Ca-Sn3		×	×	×	×	×
Pb-Ca-Sn4		×	×	×	×	×

Tableau 2.4: *Nombre de jours correspondant aux prélèvements des batteries au cours du test de surcharge*  
*Number of days of floating where batteries are taken off from the test*



### 2.3.3. Préparation des échantillons pour les analyses

#### *Démontage des batteries - récupération des plaques positives*

Les batteries sont toutes démontées pleinement chargées selon la procédure utilisée pour les démontages des éléments à OLDHAM France.

Les plaques positives récupérées<sup>1</sup> sont immédiatement lavées à l'eau de ville courante jusqu'à ce que le pH à la surface des plaques soit neutre (trois à quatre heures). Elles sont ensuite rincées à l'eau déminéralisée courante durant à peu près 30 minutes. Les plaques sont ensuite mises à l'étuve et séchées à 50°C pendant 10 heures.

#### *Plaques destinées aux analyses de microscopie*

Les plaques ainsi récupérées, lavées, séchées et destinées aux analyses microscopiques sont préenrobées sous vide avec une résine époxy à froid. Les plaques ainsi enrobées ne sont plus fragiles et sont manipulables<sup>2</sup>.

Des prélèvements d'échantillons en différents endroits de la plaque préenrobée sont réalisés à l'aide d'une scie à fil diamanté. Les lieux de prélèvements sont les mêmes pour toutes les plaques et sont schématisés sur la figure 2.4.

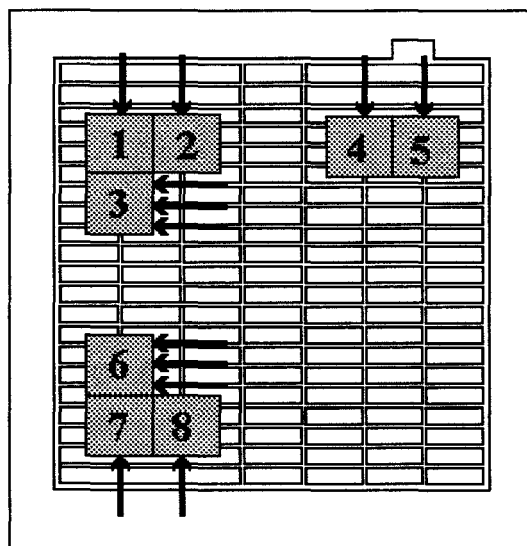


Fig. 2.4: *Emplacements des prélèvements d'échantillons d'une plaque positive préenrobée pour des analyses microscopiques. Les flèches indiquent le sens des observations*  
*Sampling places of a coating positive plate for microscopic analyses. Arrows indicate the way of the observations*



Les échantillons ainsi prélevés sont enrobés dans de la résine époxy à froid. Ils sont ensuite polis jusqu'au grade P1200 avec des disques en SiC, puis polis au diamant 6 et 3  $\mu\text{m}$ .

Un dépôt d'or est réalisé pour les échantillons polis destinés à des observations au microscope à balayage et un dépôt de carbone pour ceux destinés à des analyses WDS.

*Plaques dont la matière active positive est analysée*

Les emplacements de la plaque auxquels sont effectués les prélèvements de matière active positive sont présentés par la figure 2.5.

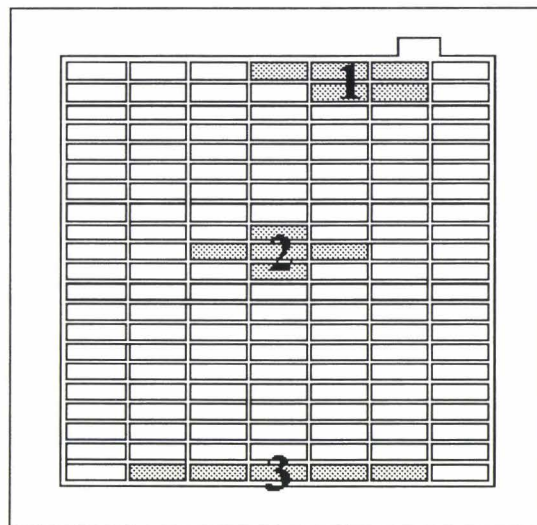


Fig. 2.5: *Emplacements des prélèvements de matière active positive en 1) haut, 2) milieu et 3) bas de plaque*  
*Sampling places of positive active material at 1) top, 2) middle and 3) bottom of the plate*

La matière active prélevée est broyée dans un mortier en agate avant d'être soumise aux analyses.

*Plaques dont la grille est destinée aux analyses*

La matière active est entièrement ôtée de la plaque positive. Il ne reste ainsi plus que la grille nue et corrodée qui pourra être analysée.

## 2.4. SUIVI DES CARACTERISTIQUES ELECTRIQUES AU COURS DES ESSAIS

Le suivi des essais est d'abord assuré par celui des caractéristiques électriques tout au long de la vie des batteries, dont notamment le suivi de l'évolution de la capacité pour des régimes de décharge différents.

### 2.4.1. Evolution de la capacité au cours du test de cyclage

Pour le suivi de l'évolution de la capacité au cours du test de cyclage, trois types de performances décrites dans le paragraphe 2.2.2. sont réalisées: une première à un régime de décharge de  $0,2C_5$  (figure 2.6) représentant la capacité  $C_5$ , une deuxième à un régime de décharge de  $0,41C_5$  (figure 2.7) représentant la capacité  $C_2$  et une troisième à un régime de décharge de  $2,025C_5$  (figure 2.8) représentant la capacité  $C_{0,333}$ .

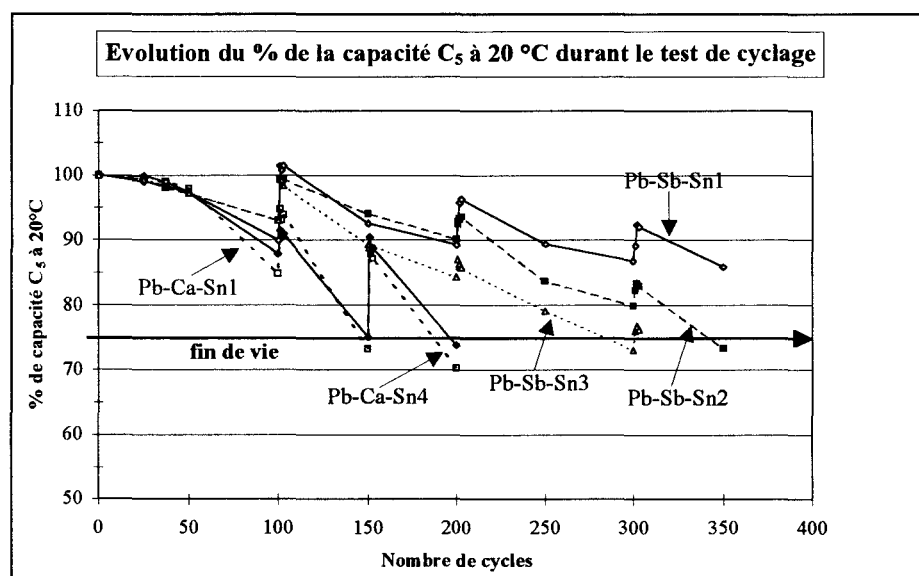


Fig. 2.6: Courbes d'évolution de la capacité  $C_5$  à 20°C durant le test de cyclage pour chaque type de batteries cyclées.  
 Evolution of the  $C_5$  capacity at room temperature during the life of the cycled batteries

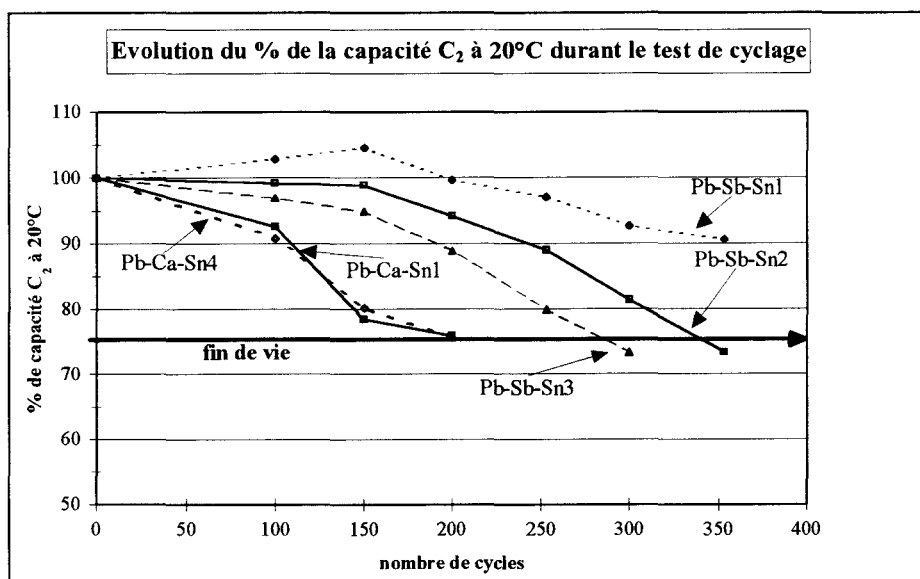


Fig. 2.7: Courbes d'évolution de la capacité  $C_2$  à 20°C durant le test de cyclage pour chaque type de batteries cyclées.  
Evolution of the  $C_2$  capacity at room temperature during the life of the cycled batteries

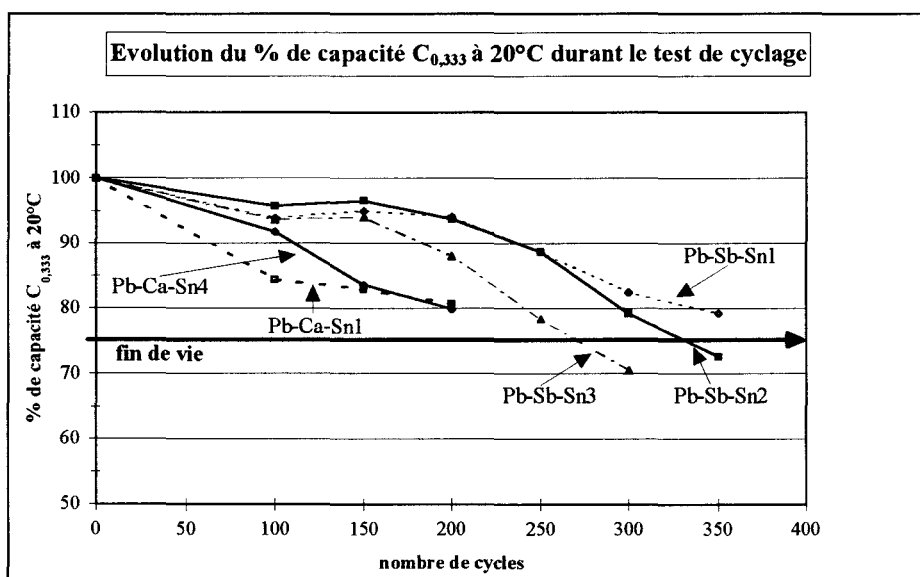


Fig. 2.8: Courbes d'évolution de la capacité  $C_{0,333}$  à 20°C durant le test de cyclage pour chaque type de batteries cyclées.  
Evolution of the  $C_{0,333}$  capacity at room temperature during the life of the cycled batteries

Le nombre de cycles atteint à la fin de vie des batteries est relevé sur ces figures:

- La fin de vie des batteries Pb-Ca-Sn1 et Pb-Ca-Sn4 est atteinte à 150 cycles.

- La fin de vie des batteries Pb-Sb-Sn3 est atteinte à 300 cycles.
- La fin de vie des batteries Pb-Sb-Sn2 est atteinte à 350 cycles.
- Les batteries Pb-Sb-Sn1 n'ont pas encore atteint la fin de vie.

#### 2.4.2. Evolution de la capacité au cours du test de surcharge

Le suivi de l'évolution de la capacité des batteries testées en surcharge a été assuré par des tests de performances à un régime de  $1,5C_{20}$  (test décrit dans le paragraphe 2.2.3.).

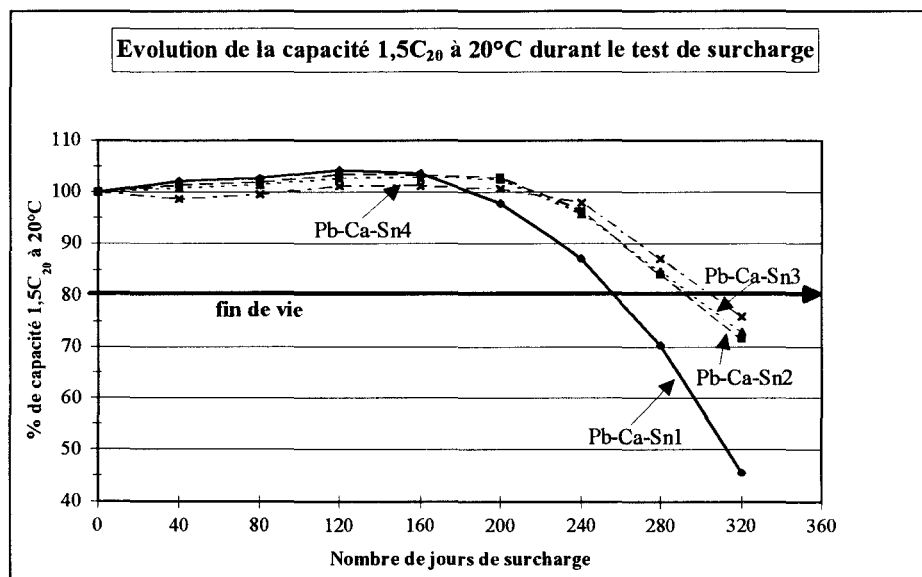


Fig. 2.9: *Courbes d'évolution de la capacité  $1,5C_{20}$  à  $20^{\circ}\text{C}$  durant le test de surcharge*  
*Evolution of the  $1.5C_{20}$  capacity at room temperature during the life of the floated batteries*

Sur la figure 2.9 est relevé le nombre de jours de test au moment où les batteries sont en fin de vie:

- Les batteries Pb-Ca-Sn1 sont en fin de vie après de 280 jours de test.
- Les batteries Pb-Ca-Sn2, 3 et 4 sont en fin de vie après de 320 jours de test.

## 2.5. CONCLUSIONS

Pour le déroulement de l'étude, deux tests sont réalisés: le test de cyclage consistant à faire subir aux batteries des cycles de décharge - charge et le test de surcharge qui consiste à maintenir une tension permanente aux bornes de la batterie.

La durée de vie des batteries au cours de ces essais dépend de la nature de l'alliage de la grille positive. En cyclage, les batteries d'une même famille ont une durée de vie plus courte lorsque la teneur en Sn augmente. L'effet inverse est observé lors du test de surcharge. De plus, en cyclage, les batteries dont les grilles positives contiennent du calcium ont une durée de vie plus courte que celles dont les grilles positives contiennent de l'antimoine.

Les chapitres suivants s'intéresseront à l'évolution des caractéristiques microscopiques (matière active et interface grille / matière active) et cristallographiques (matière active) au niveau de la plaque positive. Une corrélation entre ces caractéristiques et l'évolution de la capacité des batteries sera envisagée.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

---

1 L. Laitinen, G. Sundholm, J.K. Vilhunen, *Journal of Power Sources*, 32 (1990) 71

2 A. Hollenkamp, *Journal of Power Sources*, 40 (1992) 365

## CHAPITRE 3

### CRISTALLOGRAPHIE ET MORPHOLOGIE DE LA P.A.M.

La matière active est l'un des composants essentiels de la batterie car c'est elle qui fournit l'énergie électrique en étant le siège des réactions électrochimiques.

Il est donc très important de bien la connaître et c'est pourquoi nous nous proposons d'étudier dans ce chapitre sa nature cristallographique ainsi que sa morphologie.

Nous allons particulièrement nous intéresser à l'influence de la nature des tests réalisés et des alliages testés.

*Remarque: dans tout le chapitre, le terme de matière active positive sera rencontré sous l'abréviation P.A.M. (Positive Active Material)*





### 3.1. CRISTALLOGRAPHIE DE LA P.A.M.

La P.A.M. est composée de plusieurs phases cristallines. L'analyse qualitative et quantitative par diffraction des rayons X permet d'en connaître leurs natures et proportions.

#### 3.1.1. Moyens d'analyse et conditions expérimentales

##### *Le diffractomètre*

Le diffractomètre utilisé a une géométrie Bragg-Brentano: le faisceau de rayons X émis par le tube cathodique irradie la surface de l'échantillon plat. Le faisceau diffracté par l'échantillon converge vers le détecteur qui se situe à deux fois l'angle entre le faisceau incident et l'échantillon ( $\theta$ ).

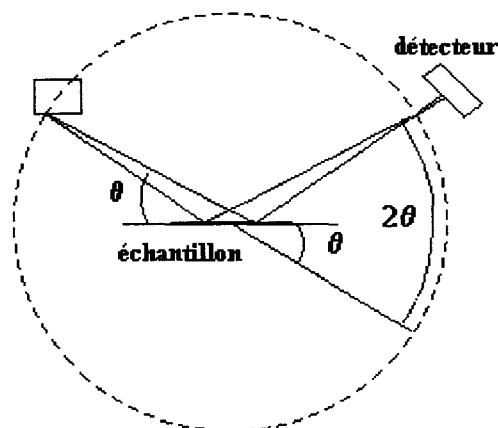


Fig. 3.1. diffractomètre à géométrie Bragg-Brentano  
geometric arrangement of a Bragg-Brentano parafocusing geometry

Les analyses ont été effectuées sur un diffractomètre SIEMENS D500 équipé d'une anode au cobalt de radiations  $K_{\alpha 1} = 1,78901 \text{ \AA}$  et  $K_{\alpha 2} = 1,79289 \text{ \AA}$ .

##### *Préparation de l'échantillon*

L'échantillon de poudre à analyser est placé sur un porte échantillon de façon à avoir une surface plane. Le porte échantillon est une plaque de Plexiglas légèrement creusée sur laquelle l'échantillon de poudre est mis et surfacé à l'aide d'une plaque en verre dépolie afin d'éviter tout problème d'orientation préférentielle.

Le porte échantillon est ensuite placé au centre du diffractomètre.

### *Conditions d'enregistrement*

Les spectres sont réalisés avec un pas  $2\theta$  de  $0,02^\circ$  pour un temps de pause d'une seconde. L'angle  $2\theta$  de départ est de  $24^\circ$  et l'angle final est de  $100^\circ$ .

### *Moyens d'analyses qualitative et quantitative*

L'analyse qualitative est effectuée par comparaison des positions de pics obtenus et de leur intensité sur le spectre expérimental avec celles recueillies dans les fichiers de composés standards contenus dans le Powder Diffraction File du JCPDS.

Avant comparaison, les diffractogrammes sont traités sous le logiciel d'exploitation EVA sous DIFFRAC-AT développé par le SOCABIM où la partie du diffractogramme induite par la raie  $K_{\alpha 2}$  ainsi que le bruit de fond sont soustraits.

L'analyse quantitative est réalisée selon la méthode RIETVELD sous le logiciel FULLPROF<sup>1</sup> développé par J. Rodriguez-Carvajal à LLB (CEA CNRS).

### **3.1.2. Applications à l'analyse de la P.A.M. et résultats**

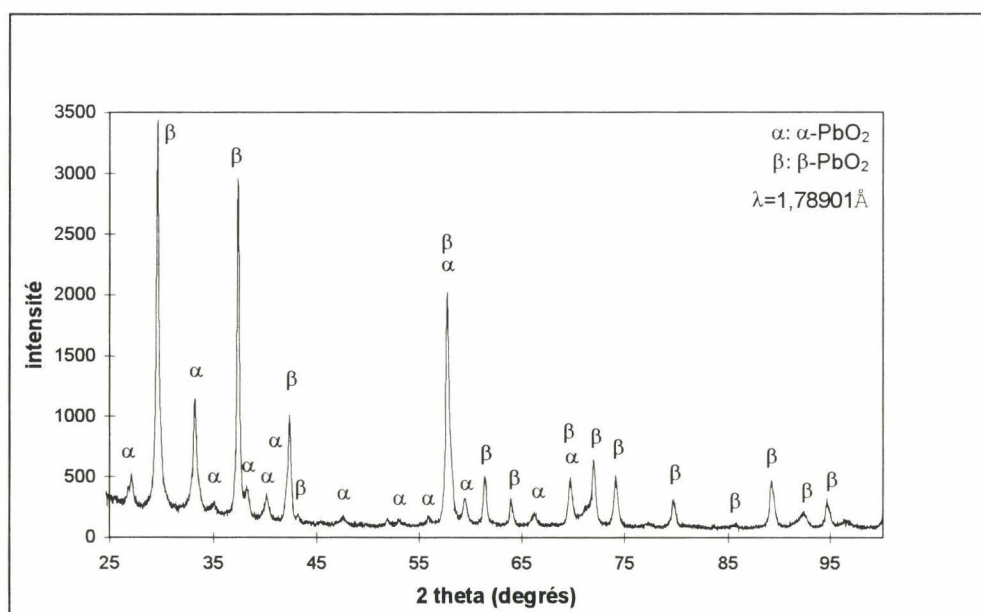
La matière active positive, du début jusqu'à la fin de vie de la batterie, est composée d'un mélange de phases cristallines et amorphes. Les phases cristallines peuvent être  $\alpha$ - $PbO_2$  (forme orthorhombique),  $\beta$ - $PbO_2$  (forme quadratique) ou  $PbSO_4$  (forme orthorhombique) et les phases amorphes,  $PbO_2$  ou  $PbSO_4$ . Les phases cristallines citées ci-dessus sont très facilement identifiées par diffraction des rayons X. Une analyse quantitative des phases présentes dans un échantillon de P.A.M. analysé peut être réalisée.

La diffraction des rayons X est donc un excellent outil qui permet de connaître et de suivre l'évolution de la composition cristalline de la P.A.M. d'une batterie tout au long de sa vie.

La composition de la P.A.M. est suivie au cours des essais pour les différents alliages à plusieurs stades de la vie de la batterie: après formation, 100, 150 et 200 cycles pour les tests de cyclage et après formation, 120 et 240 jours de surcharge pour les tests de surcharge.

*Identification et quantification des phases cristallines présentes dans la matière active positive*

Après l'enregistrement du spectre de diffraction, l'identification des pics s'effectue par comparaison avec les fiches PDF n°37-517 ( $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>), n°35-1222 ( $\beta$ -PbO<sub>2</sub>) et n°36-1461 PbSO<sub>4</sub>) reportées en annexe 2.



*Fig. 3.2: spectre de diffraction de rayons X de P.A.M.-Identification des phases cristallines présentes*  
*X-ray diffraction spectrum of a P.A.M. sample-Qualitative phase analysis*

Les spectrogrammes sont ensuite traités sous FULLPROF. A la fin de l'analyse, le profil du spectre calculé est très proche de celui observé (figure 3.3) et les résultats obtenus sont exprimés en pourcentages à plus ou moins 2%. Une phase cristalline dont la proportion dans le

mélange est inférieure à 1% ne sera pas détectable sur le spectre dans les conditions expérimentales employées.

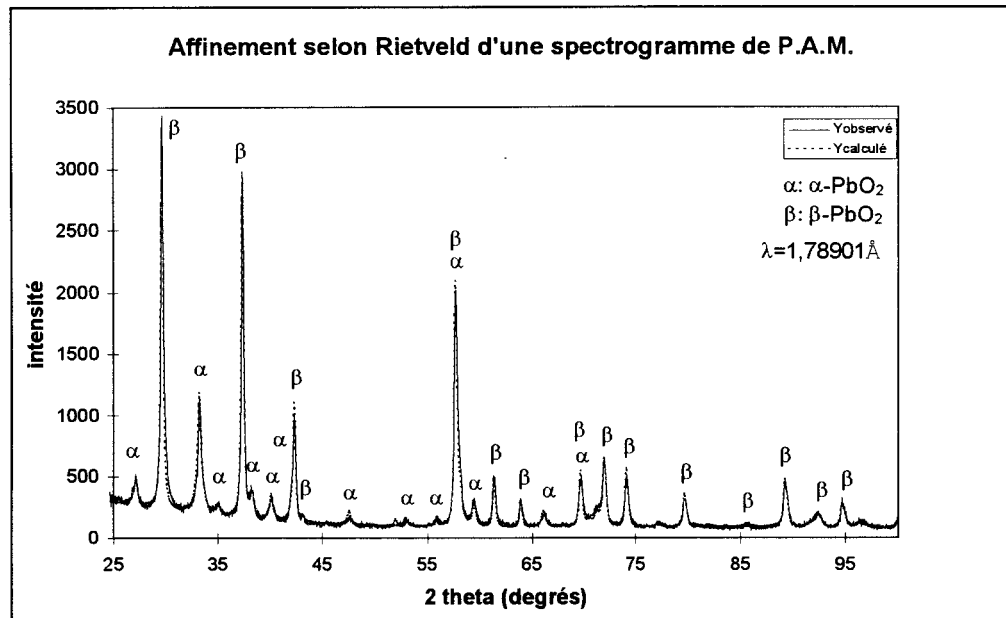


Fig. 3.3: *comparaison du profil de spectre calculé selon RIETVELD (trait pointillé) avec celui observé (trait plein)*  
*Comparison between the calculated RIETVELD profile and the observed one*

#### Composition de la P.A.M. après formation

Pour tous les types de batteries destinées aux tests de cyclage ou de surcharge, une analyse de la P.A.M. a été réalisée sur la plaque positive centrale, en différentes positions (haut, bas et milieu) comme indiqué dans le paragraphe 2.3.3.

Les résultats des analyses ont été obtenus par l'affinement des spectres à l'aide du logiciel FULLPROF. Le fichier de « pilotage » (ou .PCR) de ce logiciel lors de l'affinement du spectre présenté en figure 3.3 est reporté en annexe 3. Ce fichier est composé de toutes les variables d'affinement présentées en début de ce chapitre. Le fichier résultat obtenu (ou .SUM) y est également reporté et présente la proportion  $\alpha / \beta$ -PbO<sub>2</sub> obtenue.

Quel que soit l'alliage de la grille positive, pour une même catégorie de batterie (batterie de cyclage ou de surcharge), les résultats obtenus<sup>2</sup> sont les mêmes et sont représentés par les figures 3.4 a et b.

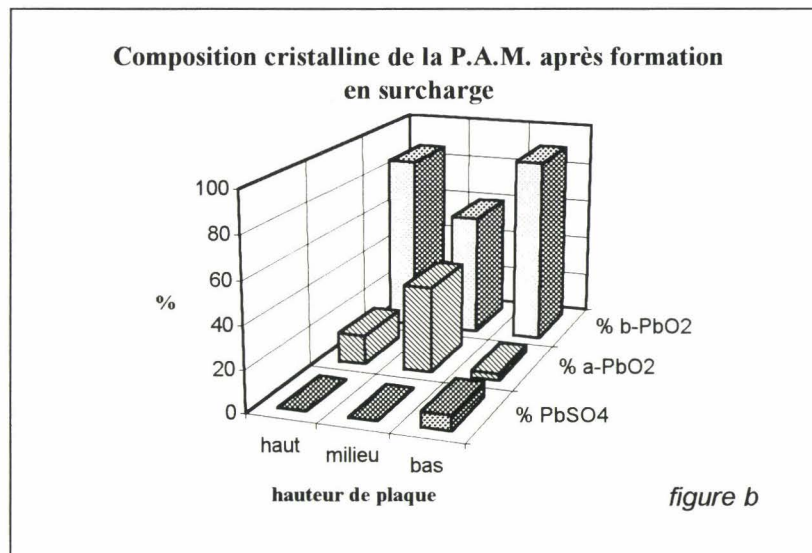
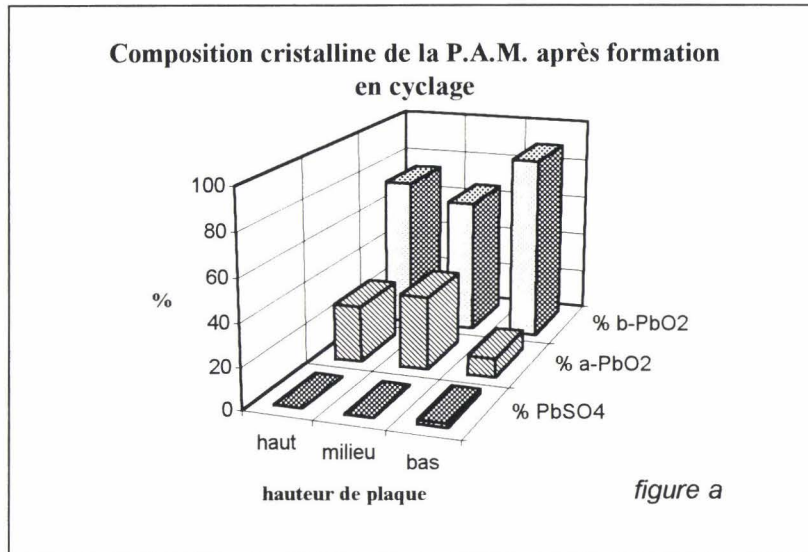


Fig.3.4: Composition de la P.A.M. après formation pour les batteries destinées au test de cyclage (a) et de surcharge (b)  
 P.A.M. composition for batteries which will be cycled (a) and floated (b) just after formation

Dans les deux cas, la phase majoritaire est  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> suivie de  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>. Quelques traces de PbSO<sub>4</sub> dans le bas de la plaque sont également relevées.

La différence de composition de la P.A.M. selon la nature du test se révèle par la teneur plus élevée en  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> en milieu de plaque pour les batteries de surcharge par rapport à celles de cyclage.

#### *Evolution de la composition au cours de la vie*

L'évolution de la composition de la P.A.M. est suivie au cours du test de cyclage et de surcharge pour toutes les batteries. Elle est reportée sur les graphes ci-dessous (fig. 3.5 a, b et c) pour les batteries PbSbSn et PbCaSn cyclées et en test de surcharge.

Nous avons constaté que la composition cristallographique de la P.A.M. ne dépend que de la nature du test. Pour un même type de test, la composition de la P.A.M. est la même quelle que soit la nature de l'alliage de la grille positive qui est étudié.

Par contre des différences pour un même alliage de grille positive utilisé apparaissent selon qu'il s'agisse d'un test de cyclage ou de surcharge (figures 3.5 b et c).

La première différence est relevée dans les teneurs des phases cristallines présentes. En effet, s'il apparaît dans les deux cas (cas de cyclage ou de surcharge) que les trois phases cristallines présentes sont  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>,  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> et PbSO<sub>4</sub>, leurs proportions relatives ne sont pas les mêmes. En règle générale, la teneur en  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> dans la P.A.M. est plus importante pour les batteries subissant un test de surcharge.

La seconde différence réside dans le fait que pour les batteries subissant un test de cyclage, la quantité de  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> dans la P.A.M. diminue fortement et rapidement au cours des cent premiers cycles. Cette perte en teneur de  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> n'est pas observée pour les batteries en test de surcharge.

La présence de PbSO<sub>4</sub> en très faible quantité est notée uniquement dans le bas de la plaque.

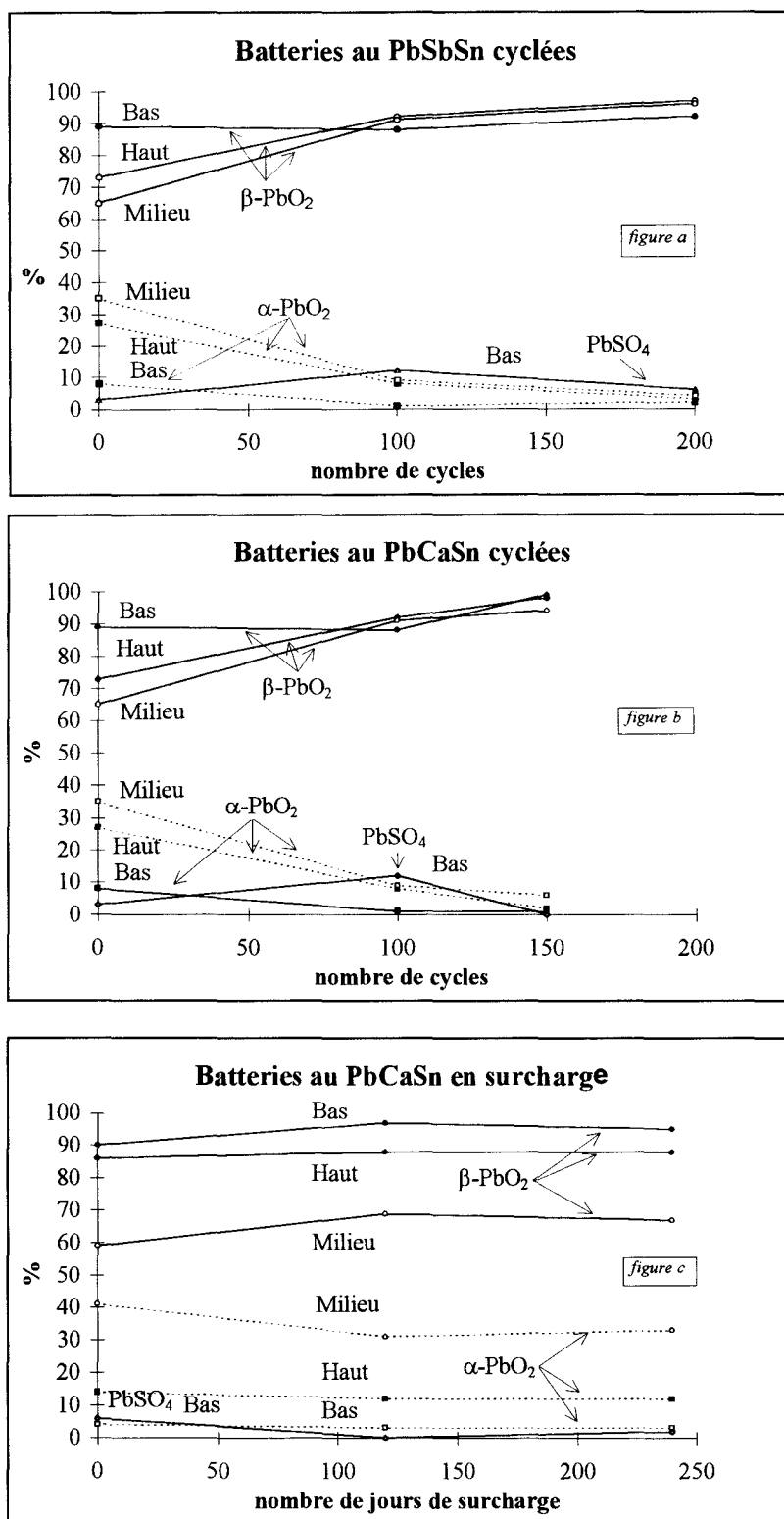


Fig. 3.5: Evolution de la composition cristallographique de la P.A.M. durant la vie d'une batterie à différentes hauteurs de la plaque  
 Evolution of the crystalline phase P.A.M. composition during life of the battery (at different places in the positive plate)

*Différence de composition cristalline de la P.A.M. selon le lieu de prélèvement dans la plaque*

Après formation, les teneurs en phases cristallines sont différentes selon la hauteur de plaque à laquelle la P.A.M. a été prélevée et ce, quel que soit le mode de test envisagé. L'évolution de la composition cristalline de la P.A.M. au cours du cyclage tend à s'homogénéiser dans l'ensemble de la plaque (figures 3.6 a et b). Ceci n'est pas vérifié avec les batteries subissant un test de surcharge.

Quel que soit le test réalisé, le milieu de la plaque positive est la zone la plus riche en  $\alpha$ - $PbO_2$ , elle-même plus riche que le haut puis le bas. Ceci est vrai dès la fin de la formation des matières actives alors que les plaques positives après curing et avant formation montrent une homogénéité dans la composition de la P.A.M.

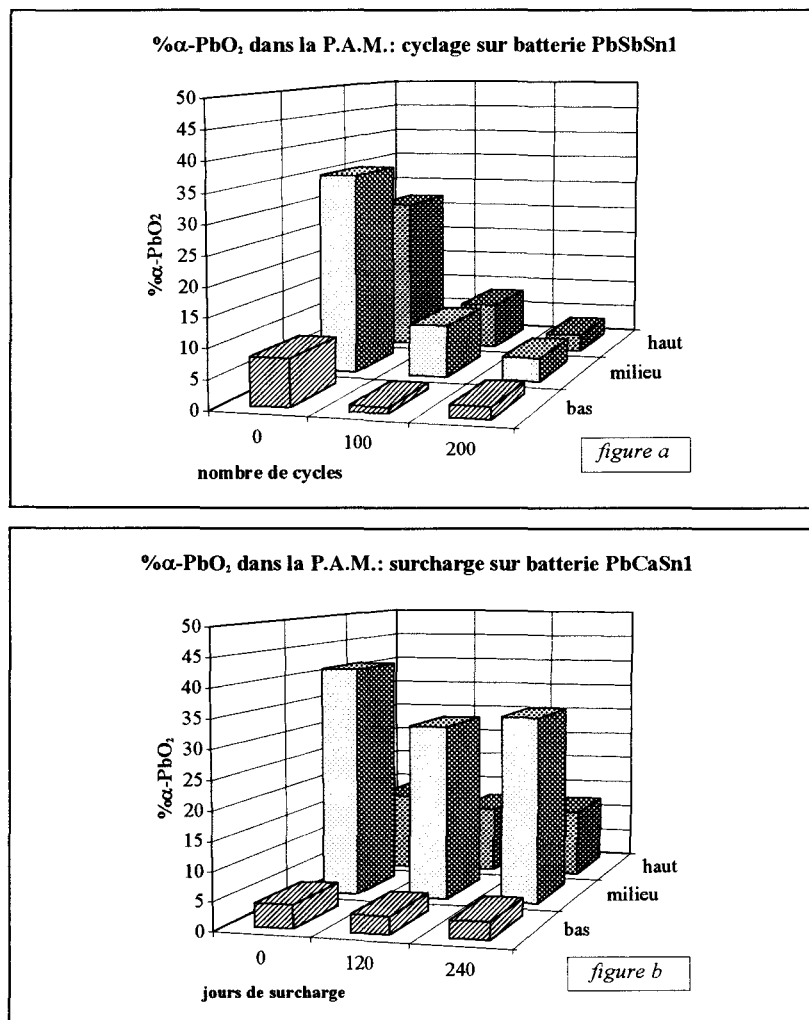


Fig. 3.6: Evolution du %  $\alpha$ - $PbO_2$  dans la P.A.M. au cours de la vie de la batterie selon l'emplacement dans la plaque  
 $\alpha$ - $PbO_2$  % evolution during the life of a battery versus the place in the plate



### 3.1.3. Interprétations

*Après la formation: les batteries de traction et stationnaires*

Deux compositions distinctes de la P.A.M. entre les batteries dites de traction et celles dites stationnaires sont relevées. Ce phénomène n'est pas lié à la nature de l'alliage et ne peut dépendre que d'une différence de processus de fabrication. Au cours de la fabrication suivie étape par étape, la seule caractéristique qui distingue les batteries, hormis la nature de l'alliage, est la nature de la pâte positive utilisée (quantité d'acide, nature de l'oxyde employé...). Le reste du processus est semblable: mêmes curing, montage, nombre de plaques, acide, procédé de formation des matières actives... C'est donc la nature de la pâte qui donnera deux compositions distinctes de P.A.M.

*Au cours du cyclage: respiration de la P.A.M. et disparition de  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>*

Au cours du cyclage, la P.A.M. est soumise à des variations de volume cycliques<sup>3,4</sup> importantes. Ceci est connu sous le nom de « respiration de la P.A.M. »: elle se dilate et se contracte alternativement.

Ce phénomène s'explique par la différence de volume molaire entre les deux formes de PbO<sub>2</sub> et PbSO<sub>4</sub>. Le volume molaire est donné par:

$$V_m = \frac{V_c \times N}{Z}$$

avec  $V_m$ : volume molaire

$V_c$ : volume de la maille cristallographique

$N$ : nombre d'Avogadro ( $6,02 \cdot 10^{23}$ )

$Z$ : nombre de motifs par maille

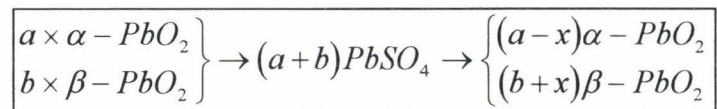
D'où :  $V_m(\alpha\text{-PbO}_2) = 24,41 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

$V_m(\beta\text{-PbO}_2) = 25,05 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

$V_m(\text{PbSO}_4) = 47,91 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

Lors d'une décharge,  $PbO_2$  se transforme en  $PbSO_4$ . La variation de volume molaire alors obtenue est de  $\frac{\Delta V_m}{V_{m(\alpha-PbO_2)}} = 93\%$ . Cette valeur montre l'importance du gonflement de la P.A.M. lors d'une décharge et donc les problèmes de tenue mécanique qu'elle induit.

Le cyclage des batteries est également accompagné de la disparition de la phase  $\alpha-PbO_2$  au profit de  $\beta-PbO_2$ . Durant la charge, une partie de  $PbSO_4$  produit par  $\alpha-PbO_2$  est retransformée en  $\beta-PbO_2$ . Nous avons donc la transformation<sup>5,6</sup>:



où: a et b: quantité d' $\alpha$  et  $\beta-PbO_2$  présents avant la décharge  
 x: quantité de  $\alpha-PbO_2$  convertit en  $\beta$  après la charge

La disparition de  $\alpha-PbO_2$  au profit de  $\beta-PbO_2$  joue un rôle important dans le fonctionnement de la batterie. En effet,  $\alpha-PbO_2$  est connu pour donner une bonne tenue mécanique à la P.A.M. et  $\beta-PbO_2$ , une bonne cyclabilité. Aussi la disparition de  $\alpha-PbO_2$  s'accompagnerait par une perte de la tenue mécanique de la P.A.M. dans la plaque. Cela explique également l'apparition de l'aspect de plus en plus boueux de la P.A.M. au cours du cyclage. La question qui se pose est de savoir pourquoi la forme  $\alpha$  de  $PbO_2$  disparaît au cours du cyclage au profit de la forme  $\beta$ .

Certains chercheurs tendent à dire que  $\beta-PbO_2$  est la phase stable à température ambiante et pression atmosphérique (Ruetschi et Cahan<sup>7</sup>). D'autres disent que c'est la phase  $\alpha-PbO_2$  qui est stable dans ces conditions (Burkank et al<sup>8</sup>).

Le problème de la stabilité relative de ces deux phases est examiné ci-dessous.

D'après les données thermodynamiques du tableau 3.1, les enthalpies, entropies et énergies libres de la transformation  $\alpha-PbO_2$  en  $\beta-PbO_2$  sont calculées:

	$\Delta H^\circ$ kJ/mol	$\Delta G^\circ$ kJ/mol	$S^\circ$ J/K.mol
$\alpha\text{-PbO}_2$	-265,77	-217,32	92,46
$\beta\text{-PbO}_2$	-276,65	-218,99	76,40

Tableau 3.1: données thermodynamiques à 298 K sur  $\alpha\text{-PbO}_2$  et  $\beta\text{-PbO}_2$  <sup>9</sup>  
thermodynamic values of  $\alpha\text{-PbO}_2$  and  $\beta\text{-PbO}_2$  at 298 K

Dans la transformation:  $\alpha\text{-PbO}_2 \rightarrow \beta\text{-PbO}_2$

$$\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}^0 = \Delta H_{\beta}^0 - \Delta H_{\alpha}^0 = -10,88 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S_{\alpha \rightarrow \beta}^0 = S_{\beta}^0 - S_{\alpha}^0 = -16,06 \text{ J/K.mol}$$

d'où  $\Delta G_{\alpha \rightarrow \beta}^0 = \Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}^0 - T_0 \times \Delta S_{\alpha \rightarrow \beta}^0 = -6094 \text{ J/mol}$  pour une température  $T_0$  de 298K

La valeur négative de  $\Delta G_{\alpha \rightarrow \beta}^0$  montre que  $\beta\text{-PbO}_2$  serait la phase stable dans la mesure où les données du tableau 3.1 sont fiables.

En utilisant directement les valeurs des enthalpies libres de formation:

$$\Delta G_{\alpha \rightarrow \beta}^0 = \Delta G_{\beta}^0 - \Delta G_{\alpha}^0 = -1670 \text{ J/mol}$$

Ce calcul montre également que  $\beta\text{-PbO}_2$  est la phase stable.

Toutes les données qui ont servi à ces calculs sont issues de la même source mais ont été établies par différents auteurs. Ces calculs nous montrent que  $\beta\text{-PbO}_2$  est la phase stable même si les valeurs trouvées de  $\Delta G_{\alpha \rightarrow \beta}^0$  sont différentes.

D'après les résultats obtenus au cours de nos expériences, la facilité à produire du  $\beta\text{-PbO}_2$  tend à montrer que c'est cette phase qui est stable. Ceci explique donc pourquoi au cours d'une charge, la forme  $\alpha\text{-PbO}_2$  est plus difficilement produite et donc pourquoi au cours du cyclage,  $\alpha\text{-PbO}_2$  disparaît au profit de  $\beta\text{-PbO}_2$

*Composition de la P.A.M. au cours du test de surcharge*

Dans ce test, la quantité de  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> présente dans la P.A.M. ne varie quasiment pas. Pour que ceci se réalise, il faut une décharge au cours de laquelle  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> se réduit en PbSO<sub>4</sub>, puis une charge pour qu'une partie de sulfate de plomb ainsi formé s'oxyde en  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, comme cela l'a été démontré précédemment. Or les seuls cycles de charge-décharge que ces batteries subissent au cours du test de surcharge, sont ceux qui ont lieu lors des tests de performance effectués tous les quarante jours. Ceci est donc la raison pour laquelle la composition de la P.A.M. varie peu au cours d'un test de surcharge.

*La différence de composition selon le lieu de prélèvement dans la plaque*

Après formation, la composition de la P.A.M. varie en fonction de l'emplacement dans la plaque alors que la composition de la pâte après curing est homogène. Le milieu de la plaque est la zone la plus riche en  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>. Ensuite vient la zone haute de la plaque, elle même suivie du bas de la plaque.

Les matières actives se forment par passage du courant. C'est au cours de cette opération qu'apparaît l'hétérogénéité au sein de la plaque positive. Si l'étape de la formation liée au passage du courant dans la plaque est responsable de ce phénomène, alors cela signifie que la densité de courant ne doit pas être la même partout dans la plaque. De plus, il est connu que la densité de courant est reliée à la densité de l'acide et donc au pH. A hautes valeurs de pH,  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> est la phase la plus stable. Les variations de densité de courant peuvent donc avoir une influence sur la présence de  $\alpha$  ou  $\beta$ -PbO<sub>2</sub><sup>10</sup>.

La répartition du courant dans la plaque au cours d'une charge ou décharge a fait l'objet de plusieurs publications. Ce problème est loin d'être simple et souvent traité par des simulations dans lesquelles beaucoup d'approximations sont faites. Il y est relevé cependant la présence de zones dans une plaque où la densité de courant est plus élevée. Aucun article concernant la répartition du courant au cours de la formation de la P.A.M. n'a été malheureusement trouvé.

La répartition du courant dans une plaque est essentiellement liée à la géométrie de la grille. Morimoto<sup>11</sup> montre également que la répartition du courant au cours d'une décharge

varie au cours du temps de la décharge (figure 3.7): homogénéité tout au début de la décharge, puis augmentation de la densité de courant dans la partie basse (lié à la stratification de l'acide). Le pic de densité de courant va ensuite se déplacer au cours de la décharge vers le centre puis le haut de la plaque.

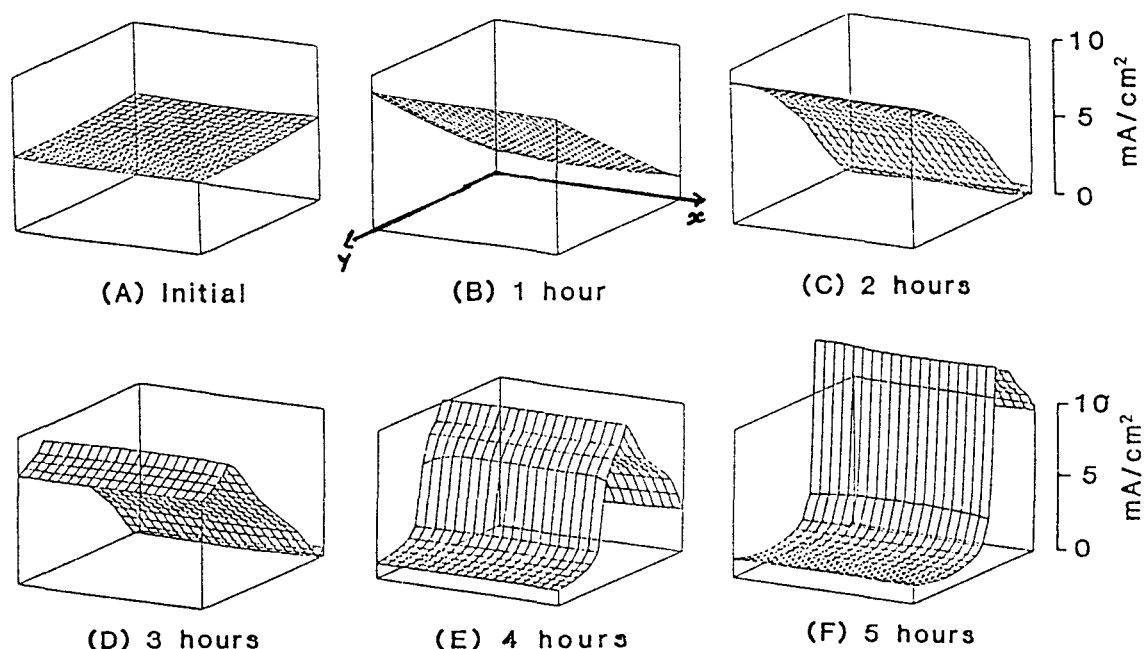


Fig. 3.7: Prédiction<sup>11</sup> de la distribution de la densité de courant durant une décharge à 5 mA/cm<sup>2</sup>.  $x$  et  $y$  sont respectivement la largeur et la hauteur de plaque.  
 Predicted current-density distributions during the 5 mA/cm<sup>2</sup> discharge.  $x$  and  $y$  are the width and height of the plate.

Au cours de la formation, une hétérogénéité dans la distribution de la densité de courant à travers la plaque apparaît certainement aussi. Ce phénomène expliquerait pourquoi la composition de la matière active positive dépend de l'emplacement de celle-ci dans la plaque.

Il a été suggéré\* que l'existence d'une différence de compression selon la hauteur de plaque, impliquant une variation de densité d'acide, soit responsable de la quantité plus ou moins importante de  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>. En effet, cette différence de densité d'acide entraîne des variations locales de pH dont dépend la présence de  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>.

\* Discussion privée avec F. Fleming, avril 1996



### *Présence de sulfate de plomb dans le bas de la plaque*

La présence de  $\text{PbSO}_4$  a parfois été relevée dans le bas des plaques. Sa présence dans le bas des plaques après formation indique que les matières actives ne se sont pas entièrement formées dans cette zone. Ceci est confirmé par la disparition du sulfate en bas de plaque dès les premiers cycles. Quant à  $\text{PbSO}_4$  présent au cours des cycles plus lointains, il est associé à une recharge incomplète puisque sa présence est aléatoire d'un cycle à un autre.

### **3.1.4. Conclusions**

L'existence de deux pâtes, l'une destinée aux batteries de traction et l'autre aux batteries stationnaires, afin d'avoir des matières actives positives aux caractéristiques mécaniques différentes (porosité), implique en plus, deux rapports  $\alpha/\beta\text{-PbO}_2$  différents et ce, dès après la formation des matières actives.

La tenue mécanique de la matière active positive est modifiée au cours du cyclage par la disparition de  $\alpha\text{-PbO}_2$  au profit de  $\beta\text{-PbO}_2$  via  $\text{PbSO}_4$ . Ceci est dû à la plus grande stabilité de la forme  $\beta$  devant la forme  $\alpha$ . La disparition de  $\alpha\text{-PbO}_2$  n'est pas observée dans le cas du test de surcharge, ce qui est compréhensible puisque les seuls cycles de charge-décharge existants sont ceux réalisés lors des essais de performances.

L'hétérogénéité de la composition de la P.A.M. n'est pas clairement expliquée. Il est tout de même suggéré qu'elle provienne de variations de répartition de la densité de courant dans la plaque au cours de la charge ou d'une différence de compression dans la hauteur des plaques. Ces deux phénomènes impliquent une variation de la densité d'acide locale et donc du pH, ayant pour effets de modifier le rapport  $\alpha / \beta\text{-PbO}_2$ .

### 3.2. MORPHOLOGIE DE LA P.A.M.

La P.A.M. est caractérisée par sa structure cristalline. Sa morphologie est néanmoins tout au moins aussi importante et permet également de suivre le vieillissement d'une batterie.

#### 3.2.1. Moyens d'analyse

Les échantillons provenant de batteries à différents stades de vie sont prélevés et préparés comme indiqué dans le paragraphe 2.3.3. Ils sont ensuite examinés au microscope optique afin d'avoir une connaissance générale de la structure de la P.A.M. (répartition et réseau) autour et entre les barreaux. La morphologie est étudiée de manière plus approfondie à l'aide du microscope électronique à balayage sous électrons secondaires.

#### 3.2.2. Observations

##### *Après formation*

Deux cas vont être étudiés: test de cyclage et test de surcharge. La raison est liée à la présence d'une pâte initiale particulière pour chaque test, donnant dès l'après formation des compositions différentes en oxydes. Leurs morphologies vont être exposées ci-dessous.

##### - Batteries destinées au test de cyclage

La P.A.M. apparaît bien dense. Toutes les particules de  $\text{PbO}_2$  sont en contact les unes avec les autres. La P.A.M. est constituée de petits agglomérats et de pores (figure 3.8). Sur la largeur d'une plaque, les observations micrographiques montrent une différence de densité entre le centre et les bords (figure 3.9).

Les agglomérats de la P.A.M. sont constitués de petits grains de  $\text{PbO}_2$  d'une taille d'environ  $1 \mu\text{m}$ .

Ces observations sont vérifiées quels que soient les alliages étudiés.

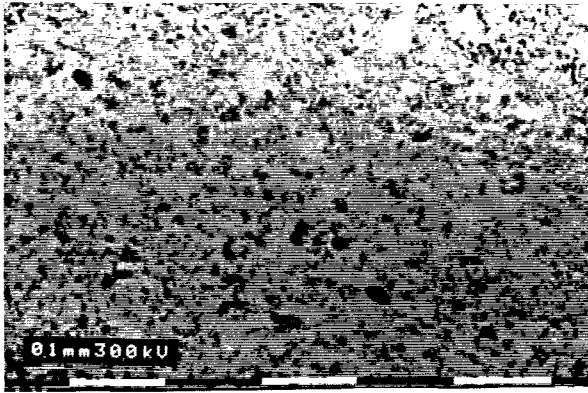


Fig. 3.8: *Microstructure de la P.A.M. d'une batterie pour cyclage après formation*  
*P.A.M. microstructure of a cycled battery after formation*

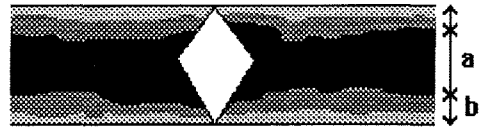


Fig. 3.9: *estimation de la densité de la P.A.M. après formation dans l'épaisseur de la plaque (a: densité élevée, b: densité plus faible)*

*Estimation of the P.A.M. density after formation in the plate thickness (a: high density, b: lower density than a)*

- Batteries destinées au test de surcharge

Au premier abord, la P.A.M. apparaît également bien dense avec un bon réseau entre particules (figure 3.10). Des observations plus attentives montrent que la P.A.M. près des barreaux et des bords en particulier révèle une structure différente de celle trouvée précédemment. La P.A.M. se trouve constituée « d'îlots » ou agglomérats reliés entre eux par de la matière active à structure « lamellaire ». Cela signifie que des bandes de P.A.M. relient les îlots entre eux interdisant ainsi leur isolement (figure 3.11).

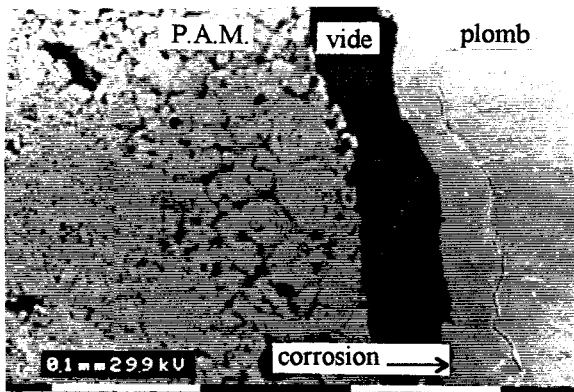


Fig. 3.10: *Microstructure de la P.A.M. d'une batterie stationnaire après formation*  
*P.A.M. microstructure of a stationary battery after formation*

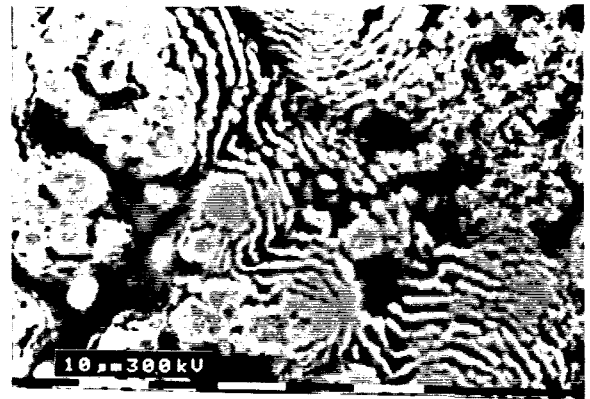


Fig. 3.11: *Microstructure de la P.A.M. sous forme d'îlots reliés entre eux par une structure lamellaire*

*P.A.M. microstructure which consists of agglomerates bounding each other by thin strips of P.A.M.*

Ces observations sont vérifiées quel que soit le type d'alliage utilisé.



*Au cours du cyclage*

L'évolution de la morphologie de la P.A.M. au cours du cyclage et en fonction de l'alliage utilisé, est étudié ici.

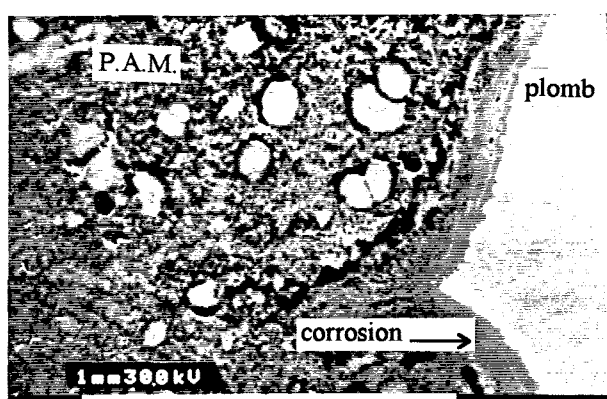
Les observations des micrographies au cours des essais révèlent une évolution dans la structure physique de la P.A.M. Les changements qui se réalisent sont toujours les mêmes mais avec une vitesse plus ou moins grande suivant le type d'alliage testé. Dans un premier temps, ces changements vont être présentés, puis dans un second temps l'influence de l'alliage sera analysée.

- Après formation, la P.A.M. est constituée d'un réseau bien dense de particules de  $PbO_2$  toujours en contact les unes avec les autres.

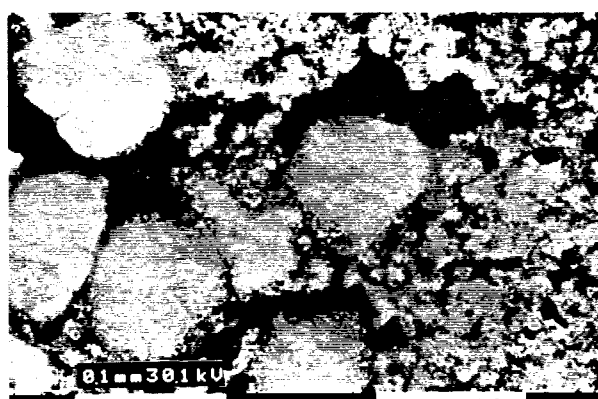
- Au bout de quelques cycles, des agglomérats de P.A.M. vont s'organiser près des barreaux et sur les bords extérieurs (figure 3.12 a). Ces îlots ne sont cependant pas isolés et sont en contact avec le reste de la P.A.M. (figure 3.12 b).

- Plus le cyclage va progresser et la batterie vieillir, plus ces agglomérats vont être nombreux. Les îlots qui se forment ainsi sont cependant de plus en plus isolés.

- A la fin de vie de la batterie, un examen de la P.A.M. amène à constater que ces îlots de  $PbO_2$  sont très nombreux et très souvent isolés du restant de la P.A.M., elle même très peu compacte (figure 3.12 c).



*figure a*



*figure b*

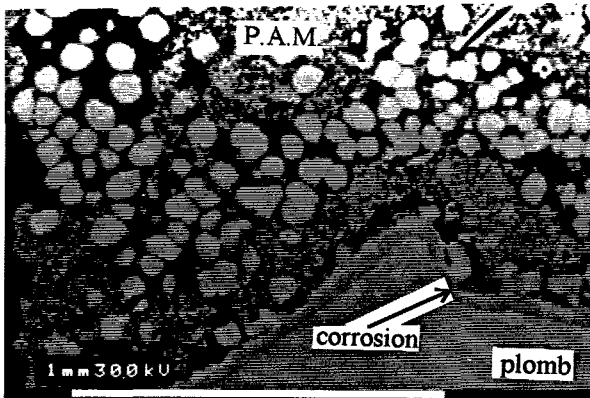


figure c

Fig. 3.12 a, b, c: Evolution de la morphologie de la P.A.M. au cours du cyclage (a et b: en cours de vie, c: en fin de vie)

Morphological structure of cycled P.A.M. evolution (a and b: during cycling, c: at the end of life)

L'évolution en fonction des alliages testés est résumée dans le tableau 3.2 suivant:

	PbSbSn1	PbSbSn2	PbSbSn3	PbCaSn1	PbCaSn4
après formation	- réseau dense - bon contact entre toutes les particules	- réseau dense - bon contact entre toutes les particules	- réseau dense - bon contact entre toutes les particules	- réseau dense - bon contact entre toutes les particules	- réseau dense - bon contact entre toutes les particules
50 cycles				- réseau dense - bon contact entre toutes les particules	
100 cycles					quantité d'îlots assez élevée dont nombreux sont isolés
150 cycles				<b>fin de vie</b> quantité importante d'îlots isolés restant de la P.A.M. peu compacte	<b>fin de vie</b> quantité importante d'îlots isolés restant de la P.A.M. peu compacte
200 cycles	apparition de quelques îlots non isolés près du barreau et sur les bords		quantité d'îlots assez élevée dont nombreux sont isolés		
300 cycles			<b>fin de vie</b> beaucoup d'îlots isolés et restant de la P.A.M. peu compacte		

Tableau 3.2: Evolution de la morphologie de la P.A.M. au cours du test de cyclage pour chaque type d'alliage  
Morphological P.A.M. evolution during cycling test versus positive grid alloy

L'évolution de la morphologie est la même pour tous les types d'alliages. Cependant les phénomènes caractéristiques de cette évolution apparaissent plus ou moins vite selon l'alliage employé. De plus, à la fin de vie des batteries cyclées, la P.A.M. a une morphologie caractéristique: îlots isolés dans une P.A.M. peu dense.

#### *Au cours du test de surcharge*

La morphologie de la P.A.M. trouvée après formation est composée d'un réseau dense de particules de  $PbO_2$ . Ces particules forment souvent des agglomérats reliés entre eux par de la P.A.M. ayant une structure lamellaire.

Au cours du test de surcharge, cette structure est conservée et n'évolue pas.

### **3.2.3. Interprétations**

#### *Lors du cyclage*

L'évolution de la morphologie de la P.A.M. au cours du test de cyclage peut être résumée à la figure 3.13.

Au cours des cycles de charge/décharge, des îlots ou agrégats se forment dans la P.A.M. Ce phénomène peut être assimilé au frittage.

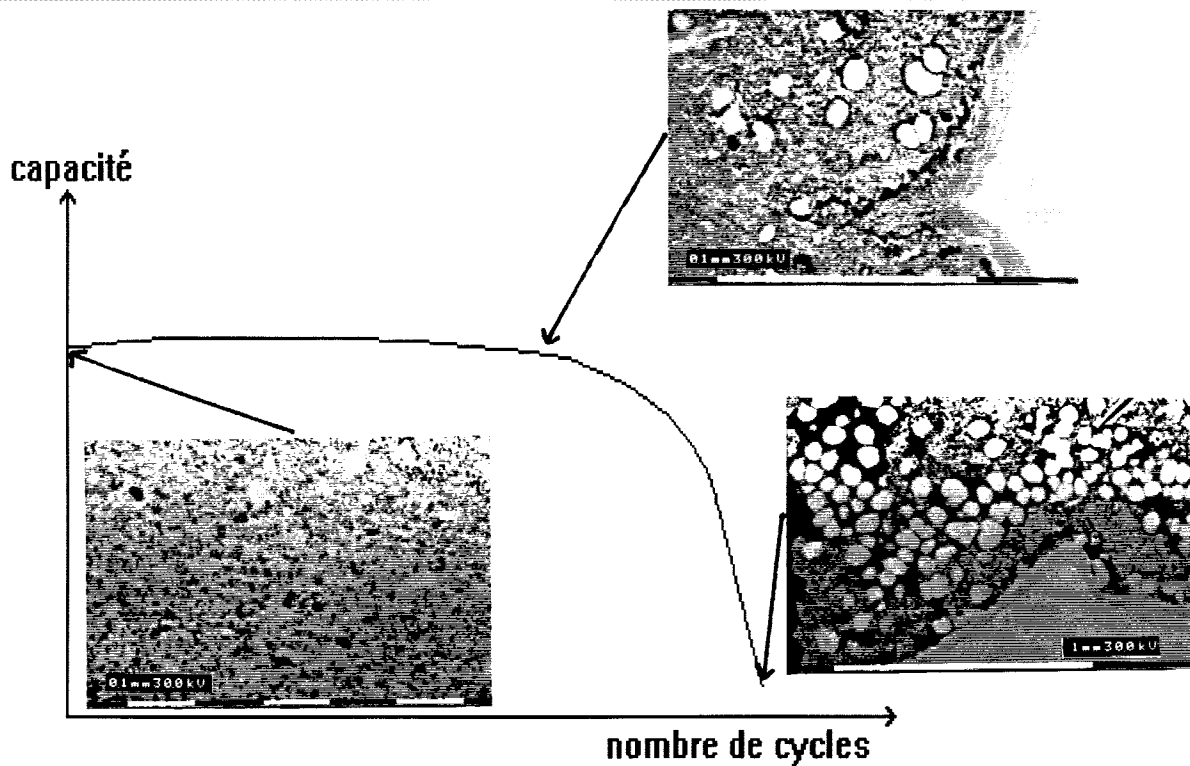


Fig. 3.13: Evolution de la morphologie de la P.A.M. en fonction du vieillissement de la batterie  
Morphological P.A.M. evolution versus the ageing of a cycled battery

- La formation de corps frittés

Le frittage<sup>12,13</sup> est un mécanisme d'assemblage en phase solide de sphères identiques. Celles-ci se « collent » entre elles pour former une jonction appelée aussi « col » ou « cou ». La jonction est constituée de matériau reliant deux sphères adjacentes. Peu à peu, les cols se développent et il arrive un moment où des pores s'isolent et sont emprisonnés dans le matériau.

Au cours du frittage, le système cherche à minimiser son énergie superficielle. Pour cela, trois mécanismes peuvent être utilisés: l'écoulement visqueux, l'évaporation-condensation et la diffusion (en surface, en volume ou intergranulaire). Chaque mécanisme (figure 3.14) est géré par sa loi de croissance représentée dans le tableau 3.3.

Les caractéristiques physiques  $a$  et  $x$  des sphères frittées, représentées sur la figure 3.14 ont été mesurées et étudiées de façon à voir si l'évolution de ces paramètres obéit à une des lois de croissances décrites dans le tableau 3.3.

Ces mesures sont réalisées sur les batteries  $PbCaSn_4$  à trois stades de leur vie: après formation, après 100 cycles et après 150 cycles. Le nombre de cycles est assimilé à la variable temps  $t$ .

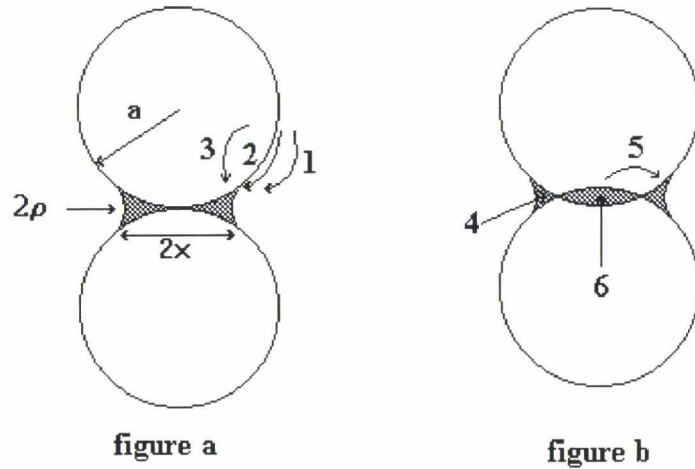


Fig. 3.14: Mécanismes de frittage pour des particules sphériques<sup>12</sup>: a) modèle des sphères tangentes, b) modèle des sphères sécantes. Les flèches indiquent le flux de matériau  
 Mechanisms of sintering for spherical particles: a) tangent spheres, b) intersecting spheres. The arrows indicate the flux of material

Mécanisme	Transport de matière par	Source de matière	Modèle des sphères	Loi* a: rayon de la sphère x: rayon du col
1	évaporation / condensation	surface	tangentes	$x^3/a = \beta_1.t$
2	diffusion superficielle	surface	tangentes	$x^7/a^3 = \beta_2.t$
3	diffusion en volume	surface	tangentes	$x^5/a^2 = \beta_3.t$
4	diffusion en volume	dislocations	sécantes	$x^5/a^2 = \beta_4.t$
5	diffusion en volume	joints de grains	sécantes	$x^4/a = \beta_5.t$
6	diffusion aux joints de grains	joints de grains	sécantes	$x^6/a^2 = \beta_6.t$

Tableau 3.3: Mécanismes de frittage et lois de croissance<sup>12</sup>  
 Sintering processes and growth laws

\*  $\beta_1, \beta_2 \dots, \beta_6$  sont des constantes dépendant de la température, des coefficients de diffusion de la matière et des lacunes, du volume et de la masse atomique...

Les résultats des mesures et des calculs, avec a le rayon de la sphère et x celui du col, sont regroupés dans le tableau 3.4:

Mécanisme		t=0 après formation	t=100 après 100 cycles	t=150 après 150 cycles fin de vie
	x (µm)	0	50	60
	a (µm)		60	70
<b>1</b>	$x^3/a$	0	2080	3085
<b>2</b>	$x^7/a^3$	0	3616898	8161399
<b>3 et 4</b>	$x^5/a^2$	0	86805	158694
<b>5</b>	$x^4/a$	0	104167	185143
<b>6</b>	$x^6/a^2$	0	4340277	9521633

Tableau 3.4: Résultats des mesures sur des batteries PbCaSn4  
Results of measurements on PbCaSn4 batteries

L'examen de la figure 3.15 révèle que les modèles 1, 3-4 et 5 peuvent s'appliquer au frittage ayant lieu dans la P.A.M. Le tracé de leur loi de croissance s'approche d'une droite.

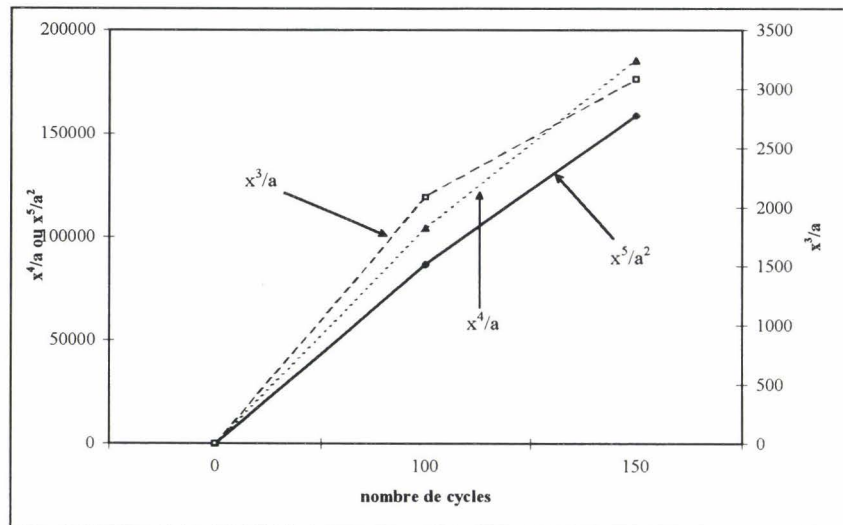


Fig. 3.15: Représentation des expressions des lois de frittage des modèles 1, 3-4, et 5 pour la P.A.M. des batteries PbCaSn4 en cyclage  
Sintering laws's graph for the models 1, 3-4 and 5 - Application to the cycled PbCaSn4 batteries

Ce sont les représentations des modèles 3-4 et 5 qui correspondent le plus à une droite. Ils seront particulièrement retenus.



Ces trois mécanismes de frittage ont pour principe la diffusion en volume. Le mécanisme 3 se fonde sur la géométrie des sphères tangentes et les mécanismes 4 et 5, sur celle des sphères sécantes (figure 3.14). Dans le modèle 3, un flux de lacunes est induit par une différence de concentration en défauts et donc une différence de potentiel chimique entre le col et les sphères. Dans les modèles des sphères sécantes, un joint de grain est formé entre les deux sphères et joue le rôle de zone de frittage. La matière peut diffuser de cet endroit vers le col à travers le volume du joint de grain (modèle 5) ou le long de celui-ci (modèle 6). Dans le modèle 4, la diffusion en volume se fait par les dislocations. Dans ces modèles liés aux sphères sécantes, la matière qui servira au frittage est interne et les centres des sphères vont se rapprocher.

Au cours des mesures, un rapprochement des centres des sphères se réalise. Nous sommes donc en présence d'un mécanisme lié aux sphères sécantes. Par conséquent seuls les mécanismes de frittage 4 et 5 sont retenus.

Il est très difficile de trancher entre ces deux mécanismes. Pour cela, il aurait fallu pouvoir effectuer beaucoup plus de mesures. Or, les différents stades de vie auxquels les batteries ont été prélevées ne sont pas assez nombreux. Le déroulement de l'essai (nombre de batteries testées et le nombre de cycles à partir duquel le frittage de la P.A.M. est visible) n'a pas permis de faire plus de mesures. De plus, il faut souligner le fait que les mesures de  $a$  et  $x$  réalisées sur les échantillons sont très difficiles. En effet, les échantillons observés sont des coupes de P.A.M. Or pour pouvoir mesurer  $a$  et  $x$ , la coupe doit passer par le plan médian des deux sphères frittées afin d'observer la zone de jonction et de mesurer les valeurs maximales de  $a$  et  $x$  (figure 3.16), ce qui est expérimentalement un cas rare.

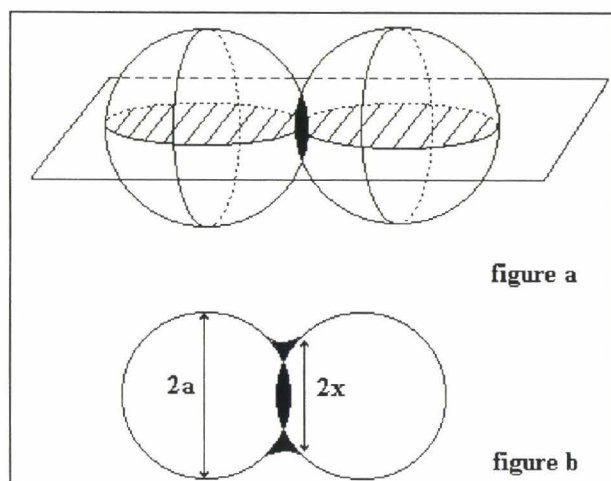


Fig. 3.16: a) particules sphériques frittées, b) coupe dans le plan médian des particules frittées

a) sintered spherical particle, b) view of these particles in their median plan

Au fur et à mesure du cyclage, les agglomérats de  $\text{PbO}_2$  grossissent par frittage selon un mécanisme de diffusion en volume et de rapprochement des centres des sphères entre elles. Une densification de la P.A.M. a lieu, isolant peu à peu les agglomérats les uns des autres par isolement des pores.

- Incidence du frittage sur la capacité

L'électrode positive peut être assimilée à un agrégat de sphères: corps poreux constitué de particules sphériques interconnectées les unes aux autres par des zones de jonction appelées cols. La structure ainsi formée a une bonne conductivité électrique. En raison de cette morphologie, le modèle mathématique développé par Winsel et al (Kugelhaufen model)<sup>14,15</sup> pour un corps fritté peut être appliqué. Ces calculs vont permettre de relier la résistance électrique et donc la capacité de la P.A.M. à sa morphologie.

Winsel et al<sup>14,15</sup> démontrent que la résistance électrique d'un agrégat de  $\text{PbO}_2$  est déterminée par le rapport du rayon de la sphère  $a$  sur le rayon du col  $x$ :

$$\varpi = \omega \times \frac{a}{x}$$

avec:  $\varpi$ : résistance de l'agrégat

$\omega$ : résistance de  $\text{PbO}_2$

$x$ : rayon du col entre les deux sphères

$a$ : rayon de la sphère

Cela signifie que la résistance électrique de la P.A.M. est reliée à la structure physique de celle-ci. Plus le col reliant deux particules de  $\text{PbO}_2$  de taille donnée est petit ( $x$  faible), plus la résistance électrique sera grande et donc la capacité faible.

Winsel et al montrent également que la structure sphérique des particules de  $\text{PbO}_2$  dépend de paramètres locaux:

$\sigma_0$ : tension de surface de  $\text{PbO}_2$  dans l'acide sulfurique

$\sigma^*$ : valeur limite de fluage linéaire



$$\varpi = \omega \times \left( \frac{a \times \sigma^*}{2 \times \sigma_0} \right)^{1/2}$$

La résistance électrique de la P.A.M. va donc également dépendre de paramètres locaux tels que la concentration de l'électrolyte, de la température...

D'un point de vue thermodynamique, ils montrent l'existence d'une différence de potentiel chimique entre la zone de jonction et les sphères.

La composition du dioxyde de plomb formant les zones de jonction et les sphères n'est pas parfaitement stoechiométrique. Il existe un écart  $\delta$  dans la teneur en oxygène:  $\text{PbO}_{2-\delta}$ . La valeur de  $\delta$  est différente selon qu'il s'agit de la zone de jonction ou de la sphère. En fait, il y a deux phases d'un même matériau en équilibre électrochimique, ce qui implique une différence de potentiel chimique:  $\Delta\mu$ .

Cette différence de potentiel chimique dépend aussi de la structure physique de l'agrégat et des paramètres locaux. Elle est donnée par l'expression suivante:

$$\Delta\mu = \frac{2 \times V_0 \times \sigma_0}{a} \times \left( 1 + \frac{a^2}{x^2} - \frac{3 \times a}{2 \times x} \right) \quad \text{avec } V_0: \text{volume molaire supposé constant}$$

Le potentiel  $\Delta\phi$  est donné par: 
$$\Delta\phi = \frac{-\Delta\mu}{2 \times F}$$

Winsel et al soulignent le fait que  $\Delta\phi$  dépend des écarts en oxygène  $\delta_x$  et  $\delta_a$  des cols et sphères

respectivement par la relation: 
$$\Delta\phi = -0,124 \times \log\left(\frac{\delta_x}{\delta_a}\right) \quad \text{et trouvent l'expression}$$

suivante: 
$$\log\left(\frac{\delta_x}{\delta_a}\right) = 8,04 \times \frac{V_0 \times \sigma_0}{F \times a} \times \left( 1 + \frac{a^2}{x^2} \right)$$

Il y a un écart maximal de la stoechiométrie autorisée. Elle correspond à une valeur maximale du rapport  $a$  sur  $x$  et donc à une valeur minimale de  $x$  au-delà de laquelle les particules sphériques se séparent et s'isolent. La résistance augmente alors et la conductivité chute.

Le modèle des agrégats de sphères montre bien la relation étroite reliant la résistance électrique (et donc capacité) à la structure physique de la P.A.M. alors assimilée à un assemblage de particules sphériques de  $\text{PbO}_2$ , reliées entre elles par une zone de jonction. Il apparaît également que la morphologie de la P.A.M. dépend de paramètres locaux tels que la concentration en électrolyte et la température. Enfin, ce modèle met en évidence la relation entre la structure physique de la P.A.M. et la composition des matériaux dans les cols et sphères.

Ce modèle ne tient cependant pas compte de la variation de la structure au cours de nombreux cycles de charge-décharge. En effet, il s'intéresse à un agrégat de  $\text{PbO}_2$  particulier et non pas à l'ensemble de la P.A.M. Ces calculs sont valables pour les premiers cycles et à l'intérieur d'un agrégat. Mais au cours du temps le frittage des particules entraîne une densification des agglomérats, l'isolement des pores. Ces agrégats deviennent alors incapables de participer aux réactions de charge-décharge: la capacité chute.

- Vers l'isolement des agrégats de sphères au cours du cyclage<sup>1</sup>

L'observation de la formation d'agrégats de sphères au cours du cyclage révèle la présence de mécanismes proches du frittage se déroulant dans la P.A.M. Ce phénomène n'a pourtant lieu qu'en cyclage et est absent lors de la surcharge, ce qui souligne le fait que ce n'est pas un mécanisme de frittage pur, car sinon, celui-ci serait apparu dans ces deux cas. Il y a ici un paradoxe que la suite va tenter d'expliquer.

La résistance de la P.A.M. est bien liée à sa structure physique assimilée à un agrégat de sphères formées par frittage. Mais, sans changer les conditions de cyclage, ce frittage continue, entraînant peu à peu l'isolement de certaines parties de la P.A.M. La résistance électrique n'est alors plus uniquement reliée à la structure dans un agglomérat de  $\text{PbO}_2$  mais également à la macrostructure de la P.A.M. contenant de plus en plus d'îlots de P.A.M. isolés. Ce mécanisme de formation d'agrégats est expliqué ci-dessous et illustré par la figure 3.17.

---

<sup>1</sup> C. Brissaud, G. Reumont, J.P. Smaha, J. Foct, *Journal of Power Sources*, en cours d'impression

Durant le cyclage, après la charge, la P.A.M. peut être assimilée à un réseau tridimensionnel de particules sphériques de  $\text{PbO}_2$  connectées les unes aux autres par une zone de jonction (figure 3.17 a).

Durant la décharge,  $\text{PbO}_2$  est réduit en  $\text{PbSO}_4$  via la dissolution de  $\text{PbO}_2$  en  $\text{Pb}^{4+}$ . Ces ions sont réduits en  $\text{Pb}^{2+}$  et précipitent en  $\text{PbSO}_4$ . Si le potentiel du col est inférieur à celui de la sphère, la réduction a lieu préférentiellement à la surface de la sphère (figure 3.17 c). Dans l'autre cas, la réaction a lieu au col (figure 3.17 b) et la principale conséquence est la précipitation de  $\text{PbSO}_4$  dans le col.

Durant la charge, le sulfate de plomb est oxydé en dioxyde de plomb via la dissolution de  $\text{PbSO}_4$  en  $\text{Pb}^{2+}$ . Ces ions sont oxydés en  $\text{Pb}^{4+}$  et précipitent pour donner  $\text{PbO}_2$ . Si le potentiel du col est inférieur à celui de la sphère, l'oxydation a lieu préférentiellement dans le col. Dans ce cas, le rayon du col augmente (figure 3.17 e). Dans l'autre cas, une partie des ions  $\text{Pb}^{2+}$  qui sont formés à partir du col sont oxydés sur la sphère (figure 3.17 d) et le rayon du col décroît.

Après plusieurs cycles, si le potentiel du col est inférieur à celui de la sphère, la zone de jonction croît et la distance entre les sphères diminue (figure 3.17 g): des agrégats de P.A.M. sont formés et le frittage terminé. Si le potentiel du col est supérieur à celui de la sphère, le col diminue, ce qui implique la séparation et l'isolement des particules.

Dans les deux cas, il y a isolement de particules (individuelles ou agrégats) qui ne peuvent plus participer aux réactions électrochimiques de la P.A.M., entraînant ainsi une chute de capacité.

Dans le test de cyclage, les observations micrographiques de frittage de la P.A.M. établissent que le potentiel du col est inférieur à celui de la sphère.

Le développement des agrégats de sphères dû à l'augmentation des zones de jonction, implique une densification. Lorsque les agglomérats de  $\text{PbO}_2$  sont créés, ils sont aussi de plus en plus isolés les uns des autres durant le cyclage, ce qui a pour conséquence de diminuer la capacité puisqu'ils ne peuvent plus participer aux réactions de charge - décharge.

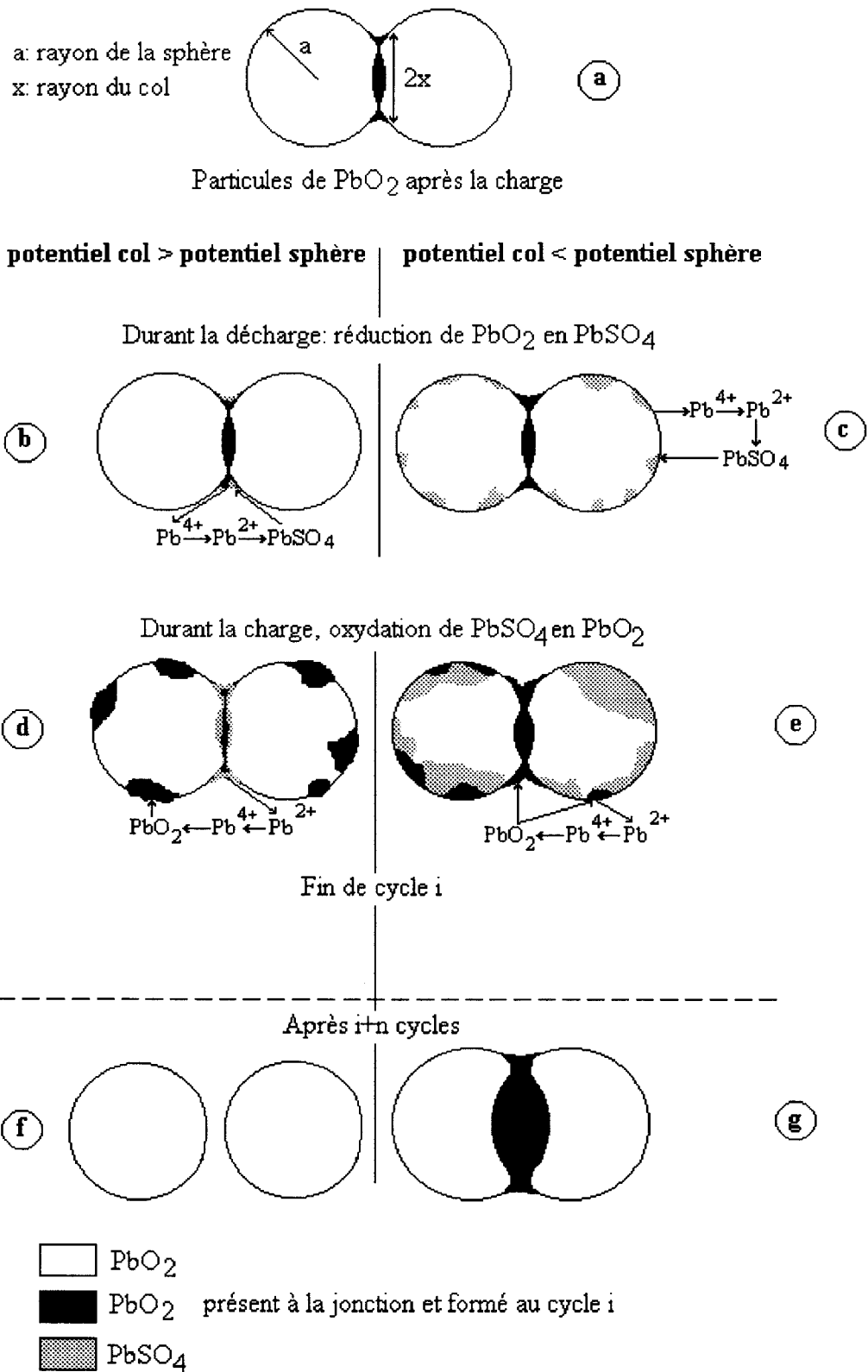


Fig. 3.17: Mécanismes d'isolation des particules de P.A.M. (b, d, f) ou de formation d'agrégats de P.A.M. (c, e, g) durant le cyclage  
 Mechanisms of isolation of the P.A.M. particles (b, d, f) or of formation of aggregates of P.A.M. (c, e, g) during cycling

- Effet des éléments alliés à la grille positive

L'évolution de la macrostructure de la P.A.M. est la même pour chaque type d'alliage testé en cyclage avec cependant des vitesses plus ou moins rapides. La chute de capacité plus ou moins rapide pour les alliages testés, est reliée à la vitesse de frittage des particules de  $\text{PbO}_2$  dans la P.A.M.. Le frittage a lieu par un mécanisme de diffusion en volume rapprochant les sphères les unes des autres dépendant de la différence de potentiel entre le col et la sphère. Les éléments alliés au plomb de la grille positive ont donc un rôle dans cette différence de potentiel.

Pour un même type d'alliage, lorsque la teneur en étain augmente, la capacité chute plus rapidement. La vitesse de frittage des particules de  $\text{PbO}_2$  est plus grande. Sn a donc un effet négatif sur la P.A.M., en augmentant la différence de potentiel entre le col et la sphère.

En comparant la tenue en cyclage des batteries  $\text{PbSbSn}_2$  et  $\text{PbCaSn}_4$  dont les grilles positives ont une teneur voisine en étain, la capacité des batteries  $\text{PbCaSn}_4$  chute beaucoup plus rapidement. Le calcium a donc un effet beaucoup plus prononcé sur la vitesse de frittage que l'antimoine (rappelons que de plus dans ces cas, la teneur en Ca est dix fois plus faible que la teneur en antimoine).

*Lors de la surcharge*

Le phénomène de frittage observé lors des tests de cyclage n'a pas lieu ici puisque les seuls cycles de charge-décharge effectués lors d'un test de surcharge sont ceux réalisés lors des tests de performances des batteries après 40 jours de surcharge. Aussi la structure de la P.A.M. au cours de l'essai n'évolue pas et reste la même que celle après performance.

Elle est constituée d'îlots de  $\text{PbO}_2$  reliés entre eux de P.A.M. à structure lamellaire assurant une bonne conductivité à la P.A.M.

**3.2.4. Conclusions:**

L'évolution de la structure physique de la P.A.M. des batteries cyclées suit l'évolution de leur capacité. En début de vie, lorsque la capacité est maximale, la P.A.M. est constituée d'un réseau dense où toutes les particules sont reliées les unes aux autres, structure assimilée à

un agrégat de sphères. Juste avant la chute brutale de la capacité, des agrégats de  $PbO_2$  se développent. Au fur et à mesure de leur croissance, ils s'isolent jusqu'à ne plus participer aux réactions électrochimiques et la capacité chute. A la fin de vie de la batterie, la P.A.M. est constituée de beaucoup d'agglomérats de  $PbO_2$  ainsi isolés. Ces îlots se forment par frittage au cours des réactions de charge-décharge. La chute de la capacité des batteries testées en cyclage est associée à la dégradation de la P.A.M. se traduisant par l'isolement d'agglomérats de  $PbO_2$  ne pouvant plus participer aux réactions de décharge. La vitesse dans l'évolution de la P.A.M. au cours du cyclage dépend de l'alliage utilisé. Pour nos essais, nous pouvons conclure que l'étain et le calcium favorisent la vitesse de frittage de la P.A.M. et donc la chute de la capacité de la batterie. Il a été montré que la formation d'agrégats de sphères était liée à une différence de potentiel entre le col et la sphère. Il est donc possible d'imaginer de diminuer cette différence afin de ralentir l'évolution du frittage en introduisant certains éléments. Il est aussi peut-être possible de maintenir un contact physique entre les particules par des moyens physiques tels que la compression de la P.A.M.

Au cours d'un test de surcharge, la structure physique de la P.A.M. n'évolue pas et reste semblable à celle après formation. Elle n'est pas associée à la chute de capacité de la batterie testée en surcharge.

### 3.3. CONCLUSION DU CHAPITRE 3

Au cours du cyclage, nous assistons à la disparition de  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> au profit de  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> via PbSO<sub>4</sub>. La diminution de la teneur en  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> s'accompagne d'une perte en tenue mécanique de la matière active positive. Ce changement apparaît dans les 100 premiers cycles de charge-décharge. En plus de sa perte des propriétés mécaniques, la P.A.M. perd de sa capacité et sa conductivité électrique avec l'apparition d'agglomérats de PbO<sub>2</sub> de plus en plus nombreux et isolés, dû à un phénomène physique assimilé au frittage. Cette modification morphologique dépend de l'alliage de grille positive utilisé: la teneur en étain accélère le phénomène ainsi que la présence de calcium (par rapport à l'antimoine). L'évolution de cette particularité physique de la P.A.M. s'accompagne de la chute de capacité. La formation d'agglomérats isolés de PbO<sub>2</sub> au cours du cyclage est liée à l'existence d'une différence de potentiel entre la zone de jonction et les sphères. En minimisant cette différence, il est donc possible de ralentir le processus de dégradation. Si l'étain et le calcium ont des effets négatifs, d'autres éléments, qui seraient additionnés à l'alliage de grille positive ou la P.A.M., pourraient avoir des effets bénéfiques. Pour empêcher l'isolement des agrégats de PbO<sub>2</sub> et les obliger à rester en contact, il est peut-être possible d'utiliser un moyen mécanique tel que la compression. Celle-ci devra s'exercer dans certaines limites, de façon à ce que la P.A.M. puisse respirer et donc permettre aux réactions électrochimiques de charge / décharge de se faire.

Dans le cas des batteries testées en surcharge, la nature cristallographique et la morphologie physique de la P.A.M. n'évolue pas ou peu au cours de l'essai. Ces caractéristiques ne sont pas reliées à la chute de capacité des batteries en fin de vie.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- 1 J. Pannetier, M. Anne, *Rietveld tutorial*, Formation permanente CNRS, Nantes, 1993
- 2 C. Brissaud, G. Reumont, J. Foct, J.P. Smaha, *LABAT'96*, Proceedings, Varna, Bulgaria, 1996
- 3 D. Pavlov, E. Bashtavelova, D. Simonsson, P. Ekdunge, *Journal of Power Sources*, 30 (1990) 77
- 4 D. Pavlov, E. Bashtavelova, *Journal of the Electrochemical Society*, 133 (1986) 241
- 5 K. Harris, R. Hill, D. Rand, *Journal of Power Sources*, 8 (1982) 175
- 6 K. Harris, R. Hill, D. Rand, *Journal of the Electrochemical Society*, 131 (1984) 474
- 7 P. Ruetschi, B.D. Cahan, *Journal of the Electrochemical Society*, 104 (1957) 406
- 8 J. Burkan, A.C. Simon, E. Willihnganz, *Adv. Electrochem.*, 8 (1971) 157, Ed. P. Delahay-C.W. Tobias
- 9 H. Bode, *Lead-acid batteries*, Ed. Wiley-interscience publication, 1977
- 10 K. Harris, R. Hill, D. Rand, *Journal of Power Sources*, 8 (1982) 175
- 11 Y. Morimoto, Y. Ohya, K. Abe, T. Yoshida, H. Morimoto, *Journal of the Electrochemical Society*, 135 (1988) 293
- 12 Y. Adda, J.M. Dupouy, J. Philibert, Y. Quéré, *Eléments de métallurgie physique*, 4 (1987) 990, INSTN-CEA-Collection enseignement
- 13 J. Philibert, *Atom movements-diffusion and mass transport in solids*, Editions de physique, 1991
- 14 U. Hullmeine, A. Winsel, E. Voss, *Journal of Power Sources*, 25 (1989) 27
- 15 A. Winsel, E. Voss, U. Hullmeine, *Journal of Power Sources*, 30 (1990) 209



## CHAPITRE 4

### NATURE ET STRUCTURE DE L'INTERFACE

### GRILLE / MATIERE ACTIVE POSITIVE

La grille est un autre composant de la batterie tout aussi essentiel que la matière active. Elle sert de support mécanique à la plaque et de répartiteur - collecteur de courant.

Afin que ce composant puisse jouer son rôle, la liaison entre la grille et la matière active est d'une grande importance. C'est pourquoi nous nous attacherons dans ce chapitre à étudier l'interface grille / matière active positive.

Après avoir exposé les techniques d'analyse, nous nous intéresserons à l'influence de la nature des tests réalisés et aux alliages testés.

*Remarque: comme précédemment, le terme de Matière Active Positive sera rencontré sous l'abréviation P.A.M. (Positive Active Material).*



## 4.1. TECHNIQUES D'ANALYSES DE L'INTERFACE GRILLE / MATIERE ACTIVE POSITIVE

Bien que le terme ne soit pas adapté, par abus de langage, nous appellerons « interface », la zone située entre la grille et la P.A.M. Nous verrons par la suite que cette zone est essentiellement constituée d'oxydes de plomb.

L'épaisseur de l'interface grille / P.A.M. est faible. Cette interface est de plus située au coeur de la plaque (non accessible par la surface). Ces deux éléments combinés au fait que la teneur en éléments alliés de la grille est peu élevée ont conduit à mettre au point des moyens de caractérisation et d'analyse adaptés à ces particularités. Les techniques qui ont été retenues pour leur efficacité vont être énumérées ci-dessous. Elles seront utilisées pour analyser les échantillons.

### 4.1.1. Test de corrosion de la grille

Il s'agit d'estimer la corrosion généralisée d'une grille par la mesure de perte de poids. Pour cela, la grille est dépastillée (la P.A.M. est ôtée de la plaque). Elle est ensuite plongée dans une solution constituée d'un mélange de mannitol ( $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH}$ ), soude et dichlorure d'hydrazine à température d'ébullition. Lorsque la grille ne contient plus de traces d'oxydes, elle est rincée et séchée. Son poids est comparé à celui d'une grille avant empâtage, ce qui permet d'estimer le taux de corrosion par perte de poids:

$$\% \text{corrosion} = \frac{P_{\text{initial}} - P_{\text{final}}}{P_{\text{initial}}} \times 100$$

### 4.1.2. Microscopie optique

Les échantillons prélevés à la plaque positive, enrobés et polis (cf paragraphe 2.3.3) sont soumis à un examen de microscopie optique.

#### **4.1.3. Microscopie électronique à balayage**

L'examen de l'interface est réalisé avec un microscope électronique à balayage PHILIPS 525M. Il est effectué en électrons secondaires et rétrodiffusés.

#### **4.1.4. Analyses par spectroscopie à dispersion de longueur d'onde WDS (wavelength dispersion spectroscopy)**

Des analyses ponctuelles de la composition chimique ainsi que l'établissement de cartes de répartition d'éléments sont réalisés à l'aide d'une microsonde de Castaing CAMEBAX.



## **4.2. ANALYSES DE L'INTERFACE GRILLE / P.A.M.**

Les analyses et observations ont porté sur différents points dont la mesure de l'épaisseur de la couche de corrosion constituant l'interface, sa constitution physique, sa composition chimique et sa liaison avec la P.A.M.

Rappelons que les échantillons sur lesquels les analyses et observations ont été réalisées, sont prélevés dans la plaque selon les emplacements décrits dans le chapitre 2.3.3.

### **4.2.1. Constitution de l'interface après formation**

Les observations et analyses qui ont été réalisées sont vérifiées pour toutes nos batteries, après formation, testées dans cette étude. C'est pourquoi nous allons présenter ici tous ces résultats.

La microscopie optique (figures 4.1 a et b) montre la présence d'une couche de corrosion autour des barreaux. Elle semble dense (absence de fissure) et uniforme (pas de discontinuité physique comme fissures ou couleurs avec une observation sous lumière polarisée). Son épaisseur est régulière mais dépend de la nature de l'alliage de la grille comme nous le montre la figure 4.3. L'épaisseur de la couche de corrosion est mesurée à l'aide d'un micromètre optique, en se plaçant perpendiculairement aux bords du barreau (figure 4.2). Plusieurs mesures sont réalisées tout autour du barreau et la valeur reportée dans le graphe est obtenue en les moyennant.

La P.A.M. n'est pas en contact continu avec la couche de corrosion autour du barreau (figure 4.1 b). Mais les zones de liaisons sont assez nombreuses pour assurer le bon fonctionnement de la P.A.M. (bonne capacité de la batterie).

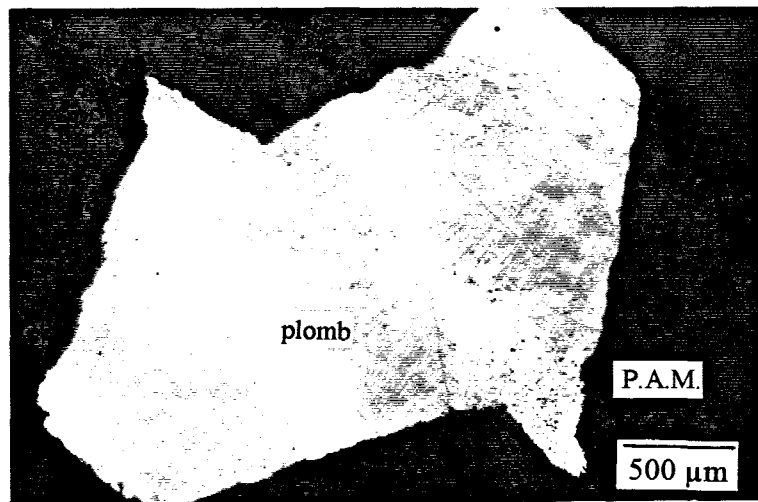


figure a

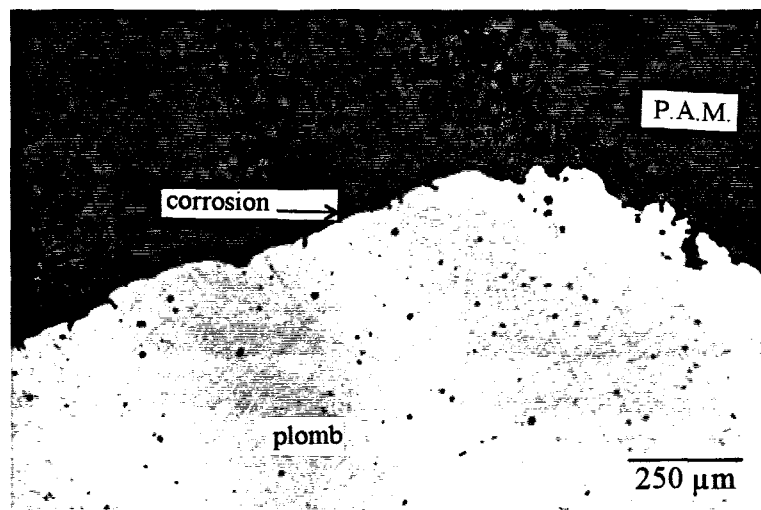


figure b

Fig. 4.1 a et b: Micrographies optiques d'un barreau en PbCaSn1 après formation de la batterie (fig.b: agrandissement de la zone corrodée)  
Optical micrographies of a PbCaSn1 rod after formation of the battery (fig.b: magnification of the corroded zone)

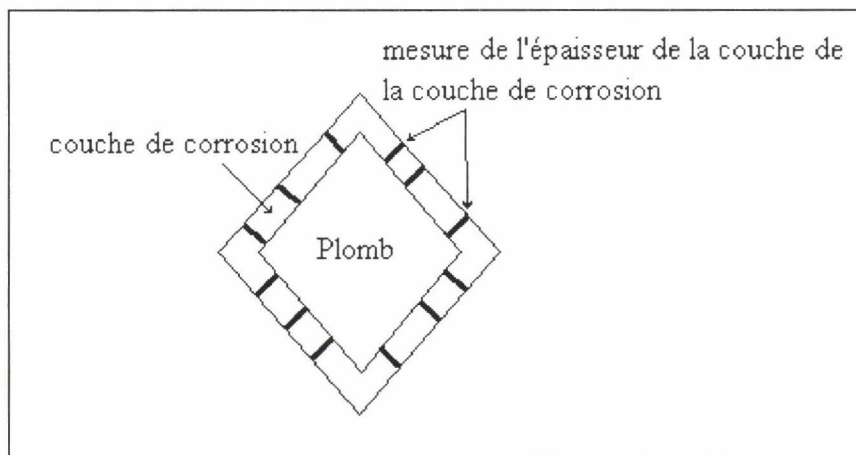


Fig. 4.2: *Mesure de l'épaisseur de la couche de corrosion par micromètre optique autour d'un barreau de grille*  
*Measurement of the corrosion layer thickness around of a grid rod*

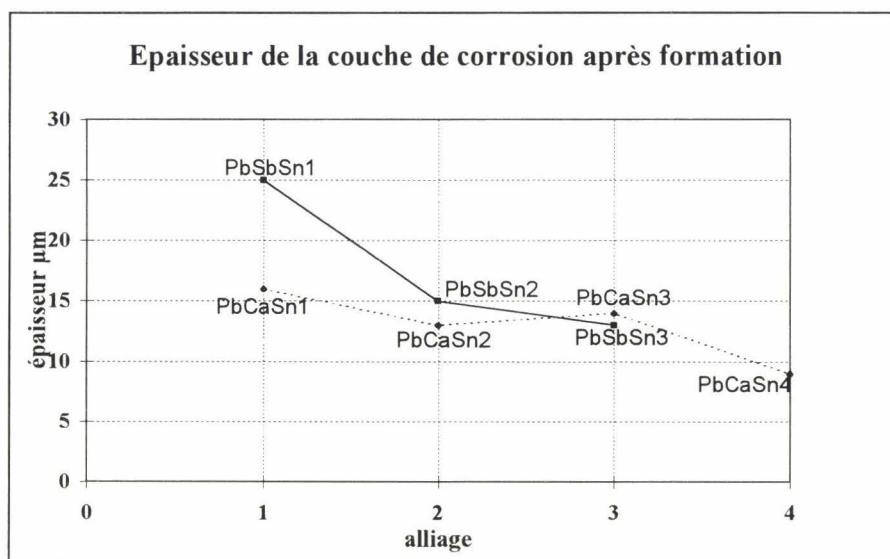


Fig. 4.3: *épaisseur moyenne de la couche de corrosion après formation en fonction de l'alliage*  
*average thickness of the corrosion layer after formation versus the alloy*

En général, pour un même alliage, plus la teneur en étain est forte, moins la couche de corrosion est épaisse. Par contre, pour une teneur en étain équivalente, l'alliage PbCaSn a une épaisseur de couche de corrosion plus faible que l'alliage PbSbSn. Le Ca a donc un effet bénéfique sur l'épaisseur de la couche de corrosion par rapport à l'antimoine.

L'analyse de corrosion par perte de poids n'apporte aucun élément supplémentaire. La corrosion est encore trop faible et le poids perdu mesuré est inférieur à l'erreur accordée sur le

poids d'une grille lors de sa fabrication. Ici la masse perdue est d'environ 4 grammes et la variation de poids autorisée de plus ou moins 6 grammes.

En conclusion, l'interface grille / P.A.M. après formation est constituée d'une couche dense d'un composé dont le numéro atomique moyen est proche de celui de  $PbO_2$ . Cette couche est certainement un oxyde du plomb et sera appelée couche de corrosion. Son épaisseur est assez régulière et dépend de la nature de l'alliage. Elle est comprise entre 5 et 30  $\mu m$  en moyenne. L'adhésion entre la P.A.M. et cette couche n'est pas réalisée en chaque endroit mais est suffisante pour ne pas isoler la P.A.M. et pour un bon fonctionnement de la batterie.

#### 4.2.2. L'interface des batteries cyclées: au cours du test et en fin de vie

Tous les essais mis en place n'ont pas été menés à terme. Seules les batteries dont les grilles positives sont en PbCaSn1, PbCaSn4 et PbSbSn2, PbSbSn3 ont atteint leur fin de vie (Tableau 4.1)

	PbSbSn1	PbSbSn2	PbSbSn3	PbCaSn1	PbCaSn4
fin de vie	en cours de cyclage	350	300	150	150
nombre de cycles					

Tableau 4.1: *nombre de cycles à la fin de vie des batteries cyclées*  
*number of cycles at the end of life of the cycled batteries*

Le nombre de cycles en fin de vie pour les batteries PbCaSn est de 150 cycles, de 300 pour les batteries PbSbSn3 et de 350 cycles pour les batteries PbSbSn2. Les batteries PbSbSn1 sont encore en cours de cyclage.

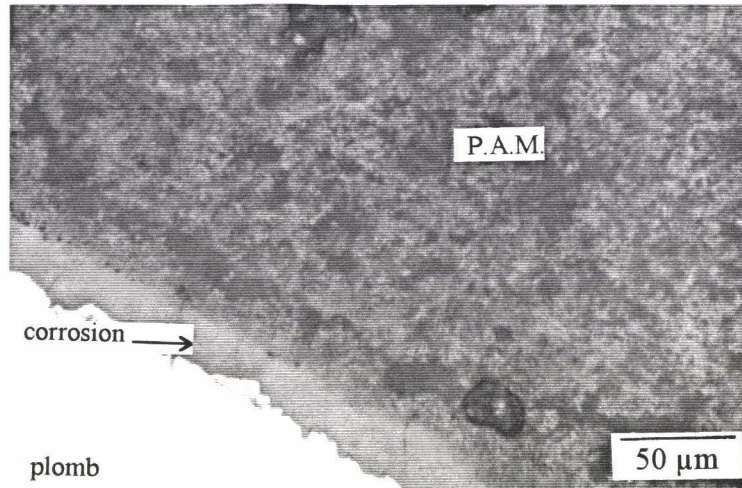
Pour pallier l'absence d'échantillons provenant des batteries PbSbSn1 en fin de vie, une batterie de 12 volts et de capacité  $C_5$  de 135 Ah, avec une pâte initiale dite de cyclage, de grilles positives en PbSbSn1, ayant subi le même test de cyclage qui est réalisé au cours de notre étude et étant en fin de vie, est démontée. Les échantillons qui en sont issus sont



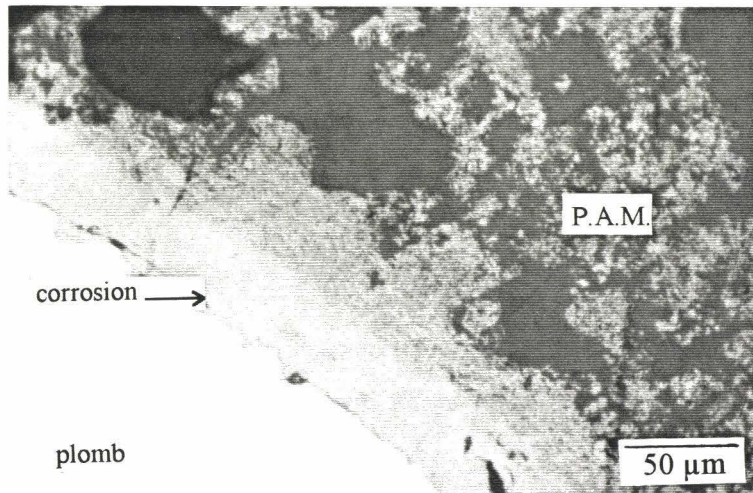
considérés comme étant des échantillons des batteries PbSbSn1 qui seraient arrivées en fin de vie.

*Cyclage et fin de vie des batteries testées durant l'étude*

L'observation des micrographies optiques réalisées tout au long de la vie des batteries montre que l'interface semble rester une monocouche dense avec très peu de fissures (figures 4.4 a et b).



*figure a*



*figure b*

*Fig. 4.4: micrographies optiques de l'interface grille / P.A.M. d'une batterie PbCaSn4 à a) 100 cycles et b) 150 cycles (fin de vie)*  
*optical micrographies of the interface of PbCaSn4 batteries at a) 100 cycles and b) 150 cycles (end of life)*

L'épaisseur de cette couche de corrosion varie en fonction du nombre de cycles et de l'alliage étudié. Comme le montre la figure 4.5, pour un même alliage, l'épaisseur croît avec le nombre de cycles. De plus, pour un même type d'alliage et un même nombre de cycles, plus la teneur en étain est élevée, plus l'épaisseur de la couche est faible. L'évolution de l'épaisseur est linéaire durant les 200 premiers cycles. La pente de cette droite est la même pour tous les alliages. Par contre, dans le cas du PbSbSn3, la couche de corrosion n'a quasiment pas évolué en épaisseur entre 200 et 300 cycles, sa fin de vie.

Les mesures d'épaisseur de couche de corrosion ont été réalisées selon la même procédure que celle décrite dans le paragraphe 4.2.1.

Rappelons qu'au moment où les analyses ont été réalisées, que les batteries PbSbSn1 n'ont pas encore atteint leur fin de vie.

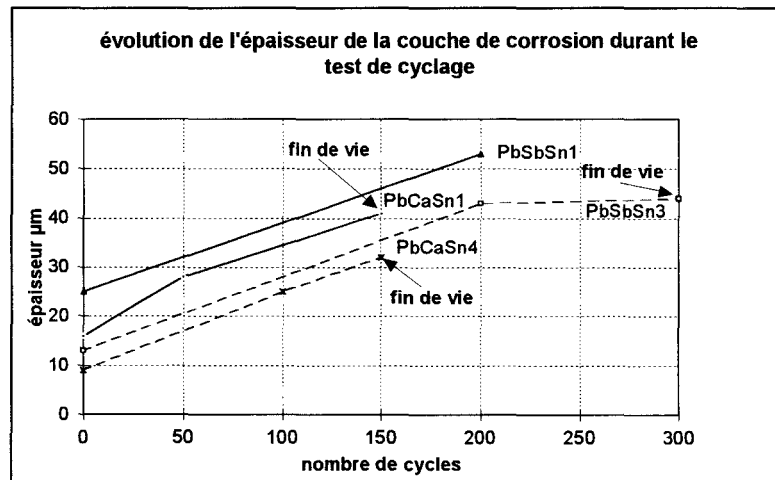


Fig. 4.5: épaisseur de la couche de corrosion selon le nombre de cycles pour chaque type de batterie testé  
thickness of the corrosion layer versus the number of cycles for the different tested batteries

La microscopie électronique à balayage confirme les informations tirées de la microscopie optique. Les observations tirées des électrons rétrodiffusés montrent que la couche de corrosion a une composition chimique semblable à celle de la P.A.M. (figures 4.6 a et b). L'adhésion de la P.A.M. à la couche de corrosion reste bonne tout au long du cyclage, y compris en fin de vie où les zones de contacts sont très nombreuses.

L'interface grille / P.A.M. n'a presque pas évolué durant le test. Seule son épaisseur a varié.

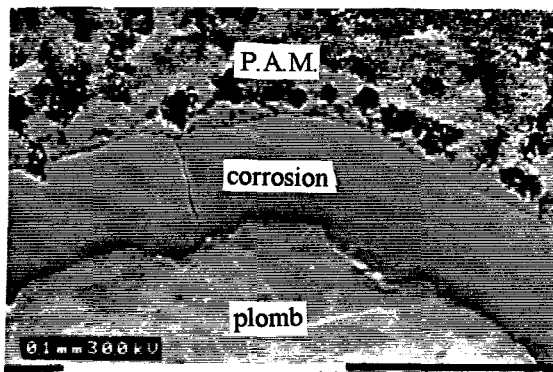


figure a

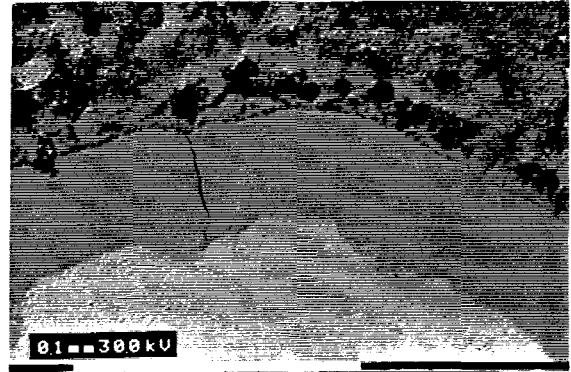


figure b

fig. 4.6: *micrographies électroniques à balayage de l'interface grille / P.A.M d'une batterie PbCaSn1 en électrons a) secondaires et b) rétrodiffusés*  
*scanning electronic micrographies of the grid / P.A.M. interface of a PbCaSn1 battery at end of life, with a) secondary and b) backscattered electrons*

Afin de connaître la nature de cette couche de corrosion, un échantillon provenant d'une batterie PbCaSn1 en fin de vie est analysé par microsonde WDS. Deux types d'analyses sont réalisées: cartes de répartition des éléments Ca, Sn, O et chemin de microanalyse allant du plomb vers la matière active.

#### - l'analyse cartographique X

Une zone sur laquelle apparaît un bout d'un barreau de la plaque, l'interface et la P.A.M. est choisie (figure 4.7 a). C'est à cet endroit que sont réalisées les cartes de répartition des éléments représentées par les figures 4.7 b, c et d.

Nous rappelons ici que sur de telles figures, plus la concentration de l'élément étudié est élevée, plus la zone apparaît blanche.

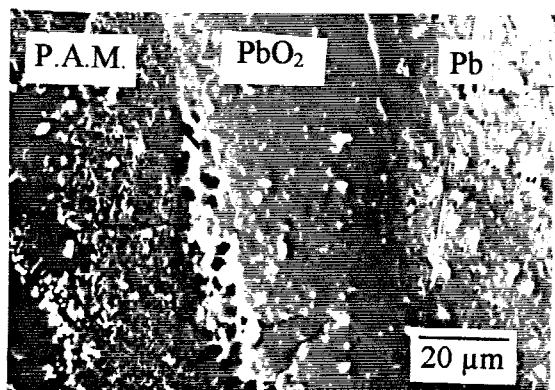


figure a (en électrons secondaires)

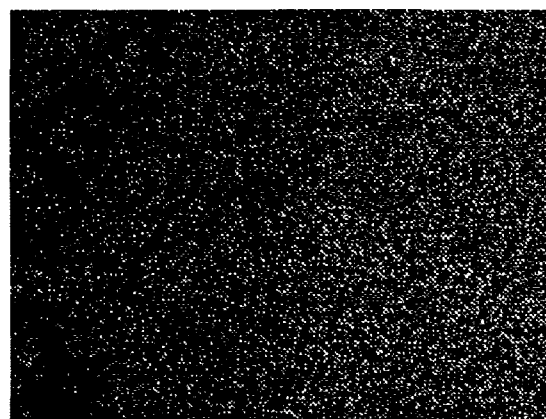


figure c (Sn)

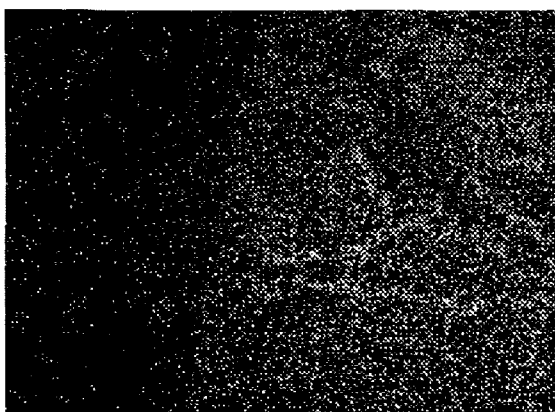


figure b (Ca)

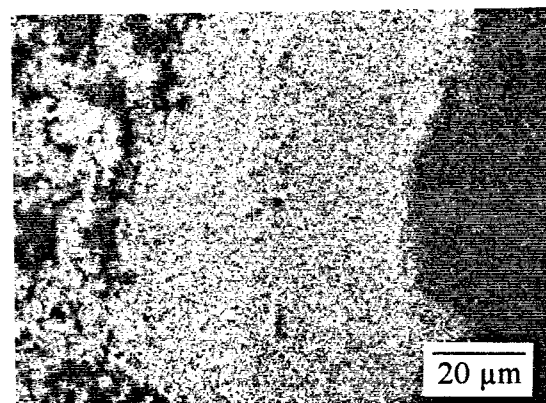


figure d (O)

Fig. 4.7: a) micrographie électronique en électrons secondaires de l'interface grille / P.A.M. d'une batterie PbCaSn1 en fin de vie et cartographies X des répartitions des éléments b) étain, c) calcium et d) oxygène  
 a) secondary electron image of the interface of a cycled PbCaSn1 battery at the end of life, b) tin X-ray image, c) calcium X-ray image and d) oxygen X-ray image

A partir de ces images, plusieurs constatations sont faites:

- L'étain est présent dans le barreau et dans la couche de corrosion. Cependant, dans cette dernière, sa quantité y est plus faible car cette zone paraît plus sombre. Cet élément est également trouvé dans la P.A.M. aux environs du barreau. La matière active apparaît avec la même densité de points blancs que la couche de corrosion, ce qui suggère que la proportion d'étain y est la même.

- La teneur en calcium présent dans l'alliage du barreau est supérieure à celle obtenue dans la couche de corrosion ou dans la P.A.M. où il est également détecté.
- L'oxygène est présent dans la couche de corrosion qui se distingue par sa couleur uniforme beaucoup plus claire que le barreau. La P.A.M. a la même couleur que l'interface et contient donc la même quantité d'oxygène.

Nous verrons dans le chapitre 4.3.4. l'influence des éléments d'alliage dans la couche de corrosion.

- chemin de microanalyses

Le chemin sur lequel les microanalyses sont réalisées est matérialisé par un trait sur la figure 4.8. Il part du barreau vers la P.A.M. en passant par la couche de corrosion. La sonde utilisée a un diamètre de  $1\mu\text{m}$ , le volume de la zone analysée est d'environ  $1\mu\text{m}^3$  sous un tension de 30 kV et le pas entre deux analyses est de  $2\mu\text{m}$ . Les résultats obtenus tout au long du trajet de la sonde sont représentés par les figures 4.9 a et b suivantes:

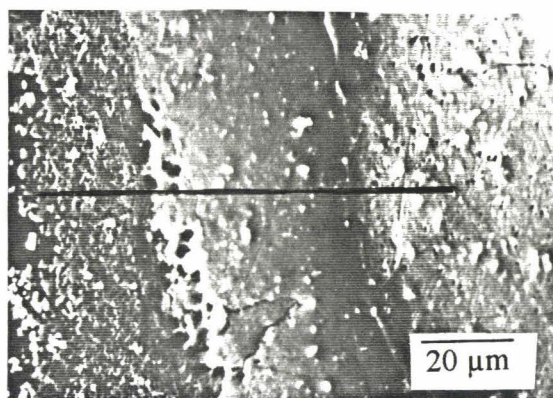


Fig. 4.8: *matérialisation du chemin de microanalyses*  
*way of microanalysis*  
*symbolized*



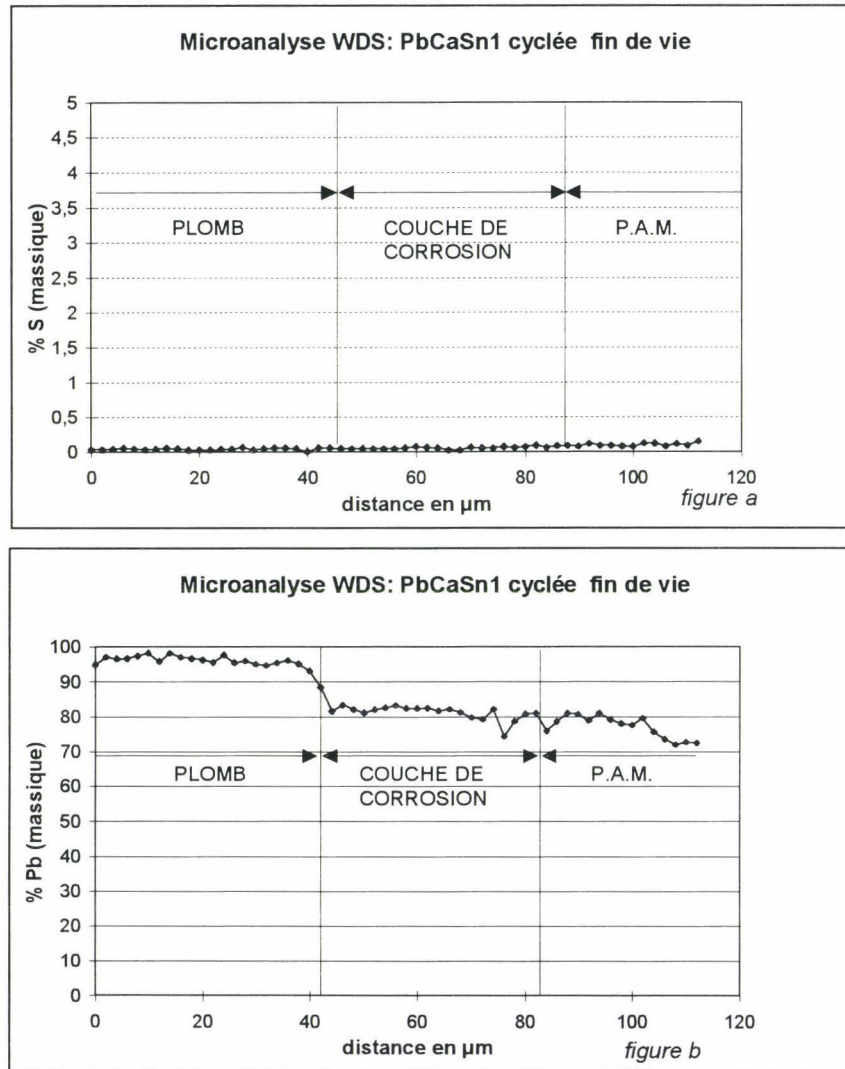


Fig. 4.9: profil de concentration du a) soufre et b) du plomb du barreau vers la P.A.M.  
 concentration profile of a) sulfur and b) lead from the rod to the P.A.M.

Les renseignements tirés de ces graphes sont multiples:

- Le très faible taux de soufre obtenu tout au long de l'analyse (largement inférieur à 1%) exclut la présence de sulfate de plomb.
- La chute du pourcentage de plomb lors du passage du barreau à l'interface, montre que cette dernière est constituée d'un dérivé du plomb. Le taux moyen du plomb ne varie pas lors du passage dans la P.A.M. Sachant que le pourcentage d'oxygène est obtenu par différence, la valeur moyenne en plomb indique que la couche de corrosion est du dioxyde de plomb.

- analyse de l'électrolyte

Une analyse de l'électrolyte au spectromètre de flamme au cours du cyclage des batteries dénonce l'absence d'étain et de calcium.

En conclusion, l'interface grille / P.A.M. d'une batterie PbCaSn1 en fin de vie est constituée d'une couche dense de 40  $\mu\text{m}$  de dioxyde de plomb. Aucune décohésion entre la P.A.M. et le barreau n'est visible par observation sous microscopie électronique à balayage.

Les analyses par microscopie optique et électronique réalisées sur les autres batteries permettent d'affirmer que la constitution de l'interface décrite ci-dessus est la même pour les batteries cyclées PbCaSn1, PbCaSn4 et PbSbSn3 durant toute leur vie et pour les batteries PbSbSn1 jusqu'à 200 cycles. Seule l'épaisseur et les teneurs en éléments alliés évoluent. La fin de vie des batteries PbSbSn1 cyclées reste à examiner.

#### *Fin de vie des batteries PbSbSn1 cyclées*

Des échantillons provenant de la batterie cyclée arrivée en fin de vie, de 12 volts et de capacité  $C_5$  décrite précédemment sont soumis à des examens de microscopie optique et électronique et de microanalyse.

La microscopie optique (figure 4.10 a) montre une interface grille / P.A.M. composée d'une couche de corrosion d'une épaisseur moyenne de 450  $\mu\text{m}$ . Celle ci est constituée de deux sous-couches:

- une sous-couche interne (adjacente au barreau) dense, avec quelques fissures parallèles aux bords du barreau (figure 4.10 b). Son épaisseur est d'environ 150  $\mu\text{m}$ .
- une sous-couche externe beaucoup moins dense. Les fissures y sont parallèles et perpendiculaires aux bords du barreau. Son épaisseur est d'environ 300  $\mu\text{m}$ .

De grosses fissures aux coins du barreau sont présentes et se propagent de la couche externe vers la couche interne pour s'arrêter au barreau.

Il y a une très forte décohésion entre la P.A.M. et la grille.

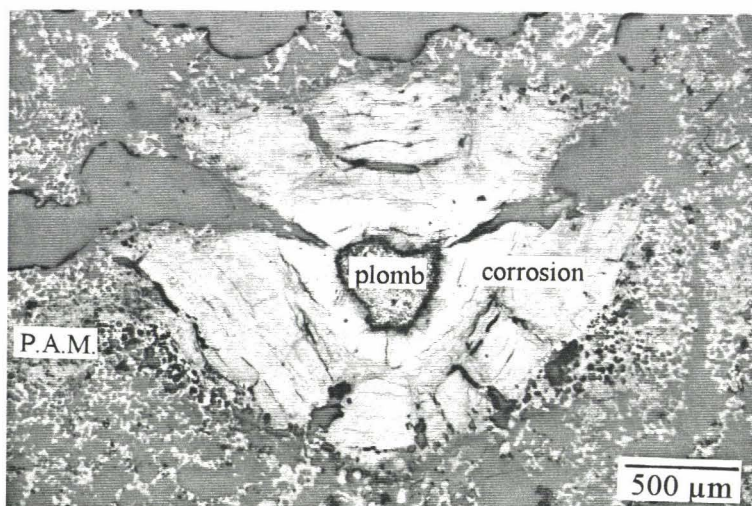


figure a

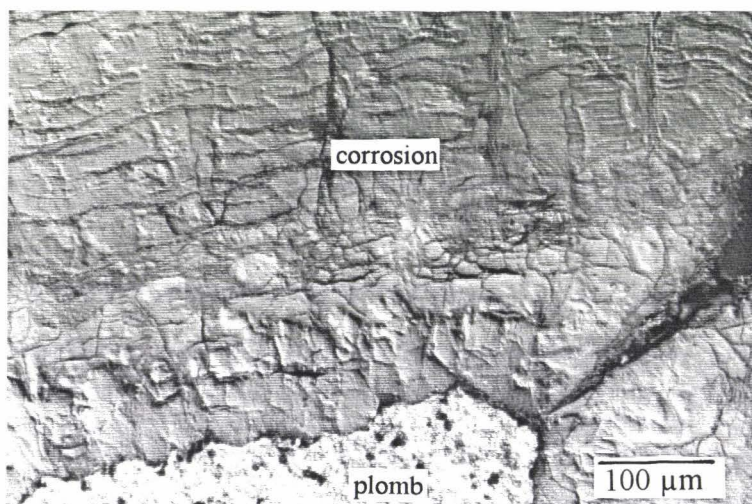


figure b

Fig. 4.10 a et b: microscopies optiques de l'interface grille / P.A.M. d'une batterie PbSbSn1 en fin de vie (fig. b: agrandissement de la zone corrodée)  
optical microscope of the grid / P.A.M. interface of a PbSbSn1 battery at the end of life (fig. b: magnification of the corroded zone)

La microscopie électronique à balayage sous électrons secondaires et rétrodiffusés montre qu'une différence dans la composition chimique de ces deux couches existe en plus de la différence de morphologie (figures 4.11 a et b). En effet sur la figure 4.11 b, la sous-couche



interne apparaît plus claire que la sous-couche externe. Cela signifie que la sous-couche interne a un numéro atomique moyen plus élevé que l'externe.

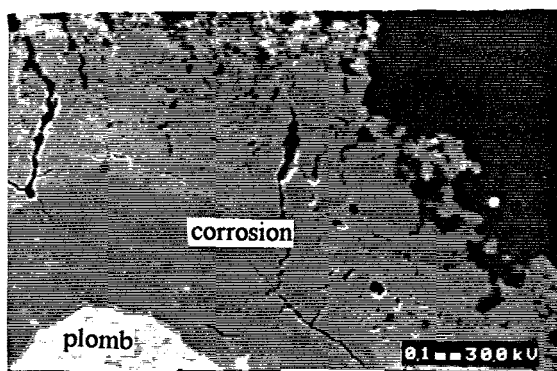


figure a

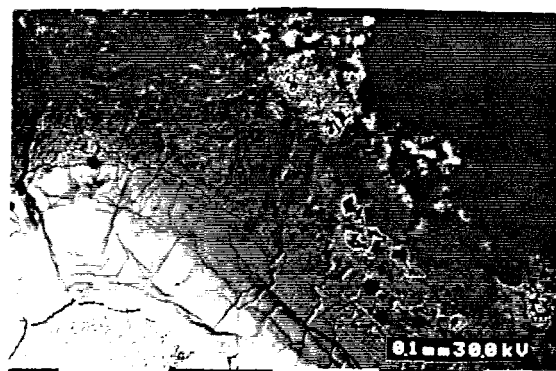


figure b

Fig. 4.11: *micrographies électroniques à balayage de l'interface grille / P.A.M. d'une batterie PbSbSn1 en électrons a) secondaires et b) rétrodiffusés*  
*scanning electronic micrographies of the grid / P.A.M. interface of a PbSbSn1 battery at the end of life*

La microanalyse WDS va permettre d'identifier la composition chimique des deux sous-couches. Des cartographies de répartitions d'éléments (Sb et O) et un chemin de microanalyse allant du plomb vers la matière active sont utilisés.

- l'analyse cartographique X

Les cartes de répartition d'éléments (figures 4.12 b et c) sont réalisées sur une zone comprenant un morceau du barreau, l'interface et un peu de P.A.M. (figure 4.12 a).

Les informations tirées de ces figures sont:

- L'antimoine est présent dans le barreau et dans les deux sous-couches dans les mêmes proportions. Il est retrouvé aussi dans la P.A.M. mais dans des quantités moins importantes.
- La carte de répartition de l'oxygène met en évidence sa présence dans les sous-couches. Cependant la différence de niveau de gris dans ces deux endroits montre que la couche interne est moins riche en oxygène (plus sombre) que la couche externe.

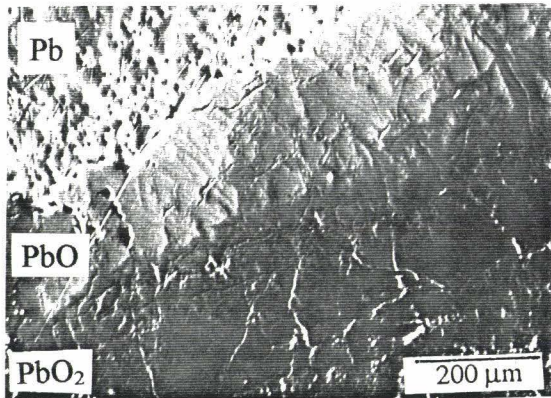


figure a (en électrons secondaires)

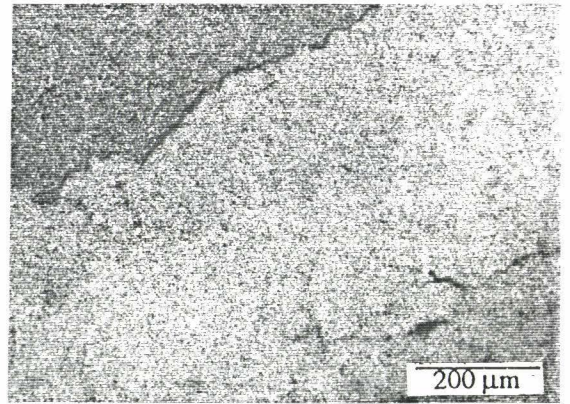


figure c (O)

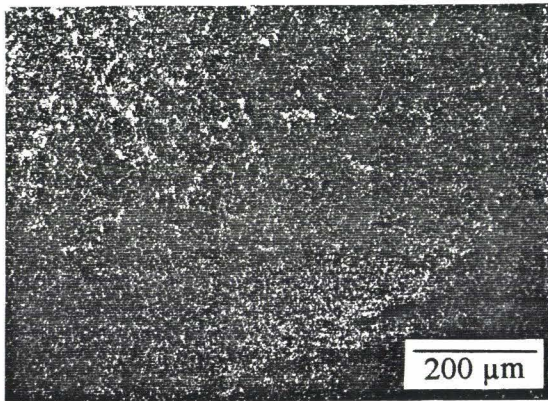


figure b (Sb)

Fig. 4.12: a) micrographie électronique en électrons secondaires de l'interface grille / P.A.M. d'une batterie PbSbSnI en fin de vie et cartographies X des répartitions des éléments b) antimoine et c) oxygène

a) secondary electron image of the interface of a cycled PbSbSnI battery at the end of life, b) antimony X-ray image and c) oxygen X-ray image

- chemin de microanalyses

Le chemin sur lequel sont réalisées les microanalyses part du barreau, traverse les deux sous-couches et aboutit dans la P.A.M. Il est matérialisé par un trait sur la figure 4.13. La taille de sonde utilisée est de diamètre 2 μm et le pas de 20 μm. Les microanalyses successives permettent de tracer des profils de concentration représentés par la figure 4.14.

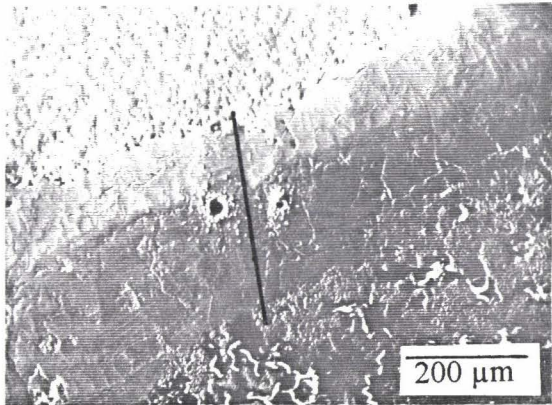


Fig. 4.13: matérialisation du chemin de microanalyse  
way of microanalysis  
symbolized

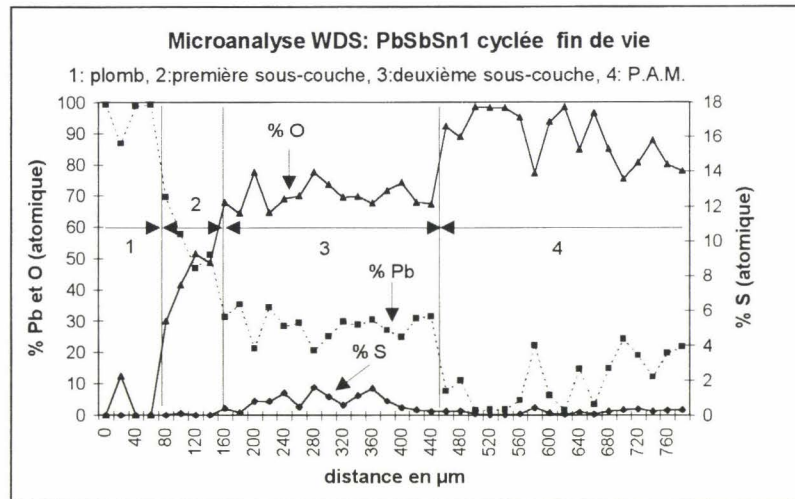


Fig. 4.14: profils de concentration du plomb, soufre, oxygène du barreau vers la P.A.M.  
concentration profiles of lead, sulfur, oxygen from the rod to the P.A.M.

Ces profils de concentration soulignent plusieurs points:

- La très faible teneur en soufre exclut la présence de sulfate de plomb.
- Les deux chutes de concentration en plomb ainsi que les pourcentages obtenus (environ 50 % et 33 % atomique), permettent de confirmer que les deux sous-couches ont des compositions chimiques différentes. Ainsi la sous-couche interne est composée de PbO et la sous-couche externe, de PbO<sub>2</sub>.

- analyse de l'électrolyte

Une analyse de l'électrolyte au spectromètre de flamme dénonce l'absence d'antimoine et de calcium.

En conclusion, l'interface grille / P.A.M. d'une batterie PbSbSn1 en fin de vie est constituée de deux sous-couches de corrosion: une sous-couche interne (adjacente au barreau) dense, peu fissurée, constituée de PbO et une sous-couche externe (adjacente à la P.A.M.) très fissurée, constituée de PbO<sub>2</sub>. Leurs épaisseurs sont respectivement de 150 et 300 µm. Il y a une très forte décohésion entre la P.A.M. et la couche de corrosion. L'antimoine et l'étain y sont tous deux présents.

#### **4.2.3. L'interface des batteries en surcharge: au cours du test et en fin de vie**

Les quatre types de batteries qui ont été testées en surcharge (PbCaSn1, 2, 3 et 4) ont toutes atteint la fin de vie, c'est à dire une chute de capacité de 20 % par rapport à la capacité initiale. Les batteries à alliage de grille positive PbCaSn1 sont en fin de vie au bout de 7 périodes de 40 jours (cf paragraphe 2.2.3.) ou 280 jours de surcharge et les autres au bout de 8 périodes de 40 jours ou 320 jours.

*Evolution de l'interface au cours du test de surcharge: microscopies optiques et électroniques*

- après formation

Il a été vu au paragraphe 4.2.1. que l'interface grille / P.A.M. après formation est constituée d'une couche de corrosion, qui après microanalyse s'est révélée être du dioxyde de plomb. Son épaisseur est assez régulière et dépend du pourcentage en étain. Après observation au microscope électronique à balayage, la cohésion entre la P.A.M. et la couche de corrosion n'apparaît pas optimale en tout point.

Les observations qui vont suivre proviennent d'une batterie PbCaSn1 en surcharge.

- après 3 périodes de 40 jours ou 120 jours de surcharge

Les micrographies optiques d'échantillons provenant de batteries PbCaSn1 montrent qu'une corrosion intergranulaire est apparue (figures 4.15 a, b et c) et pénètre dans le barreau. La surface totale du barreau (plomb + corrosion) s'est étendue mais la surface de plomb disponible a diminué (figure 4.16). La couche de corrosion, autour et dans la grille est très fissurée. La liaison entre la P.A.M. et la grille est identique à celle observée après formation.



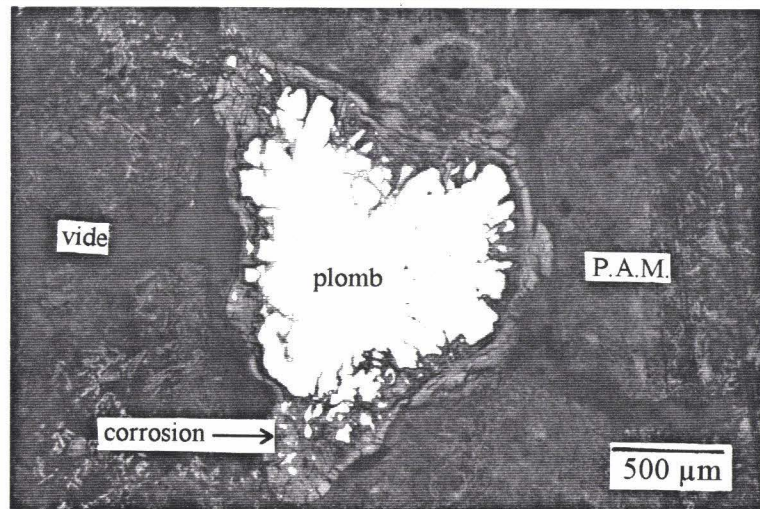


figure a

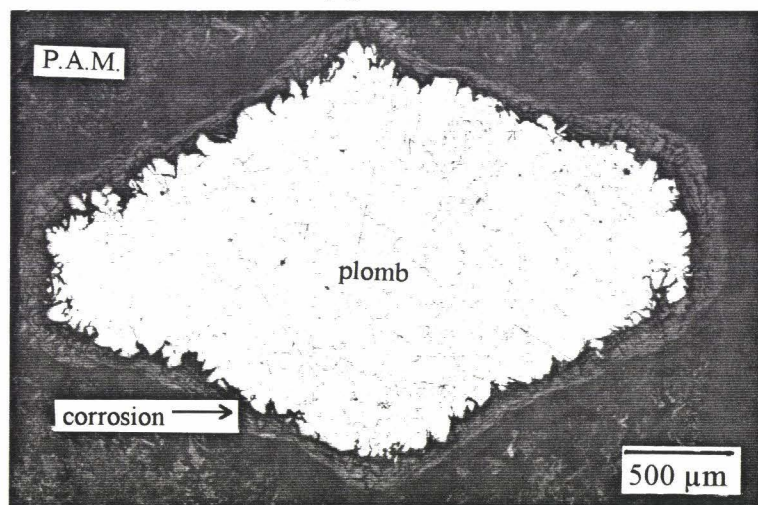


figure b

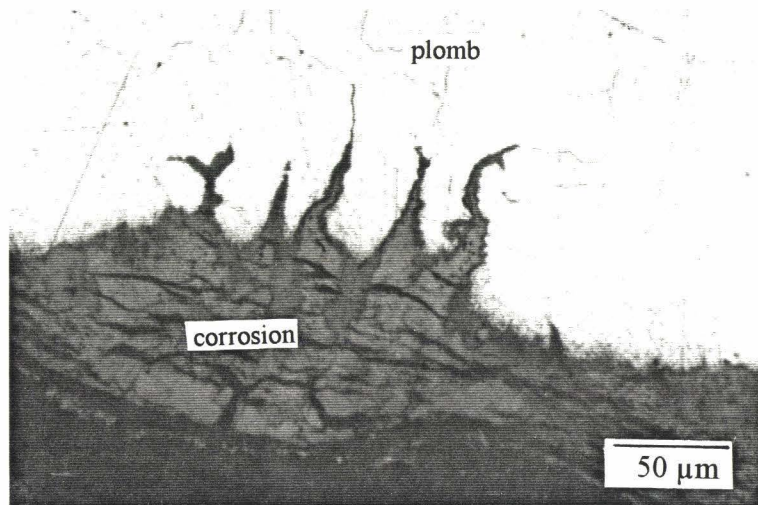


figure c

Fig. 4.15: *micrographies optiques de l'interface grille / P.A.M. d'une batterie PbCaSn1 à 120 jours de surcharge*  
*optical micrographies of the grid / P.A.M. interface of a PbCaSn1 battery at 120 days of floating*

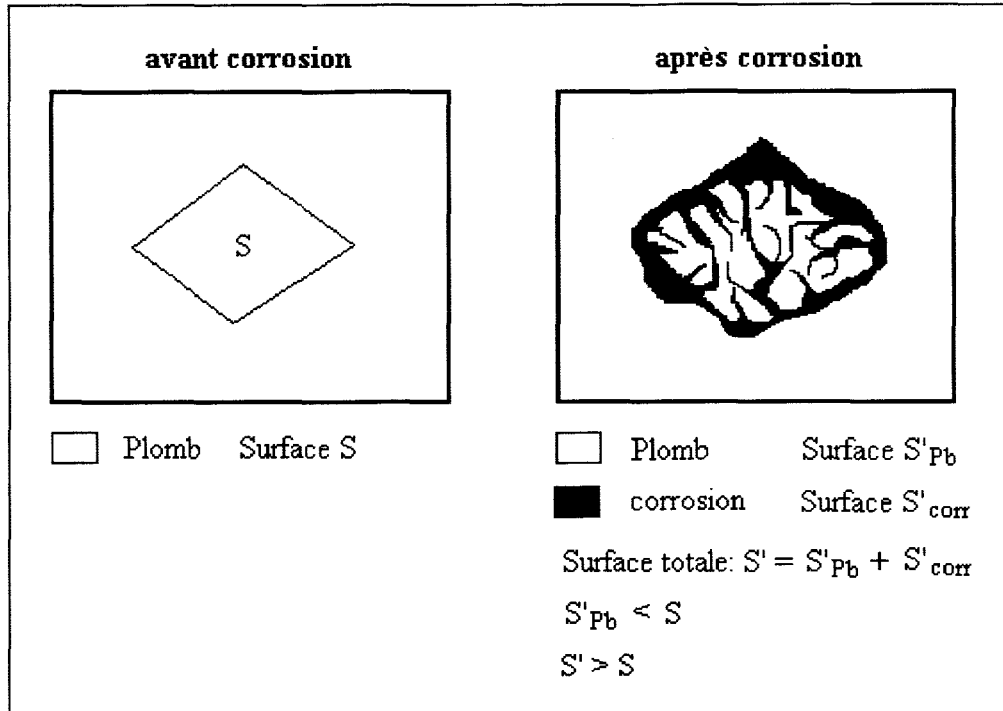


Fig. 4.16: *Représentation schématique de la surface de plomb non corrodée d'un barreau de grille avant et après corrosion intergranulaire lors d'un test de surcharge*  
*schematic draft of the corroded area of the rod of a grid before and after intergranular corrosion during floating test*

- après 6 périodes de 40 jours ou 240 jours de surcharge

La corrosion intergranulaire a progressé et envahit l'intégralité du barreau (figures 4.17 a et b). Elle suit bien les joints de grains. Le produit de corrosion est très fissuré (figure 4.17 c). La matière active semble s'être décollée de la grille. La surface plomb disponible + produit de corrosion est nettement plus importante que la surface du barreau initiale. Cependant, la quantité de plomb non corrodé est beaucoup plus faible.

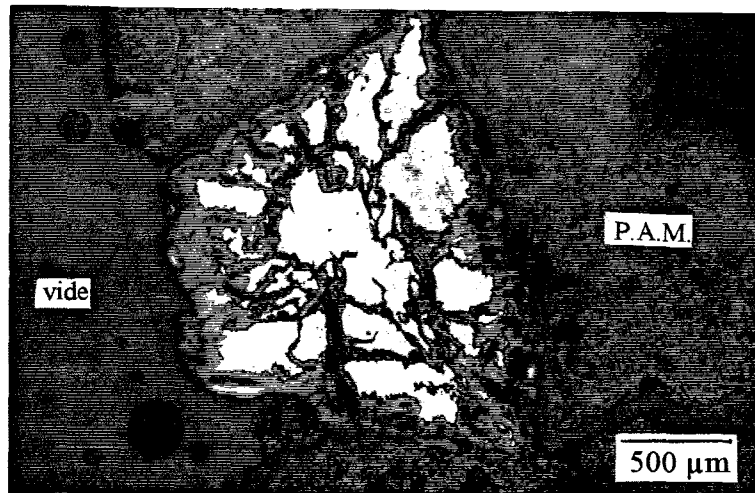


figure a

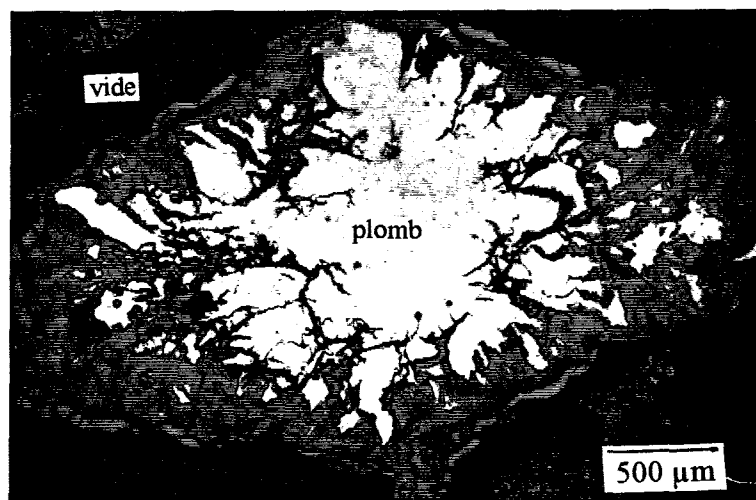


figure b

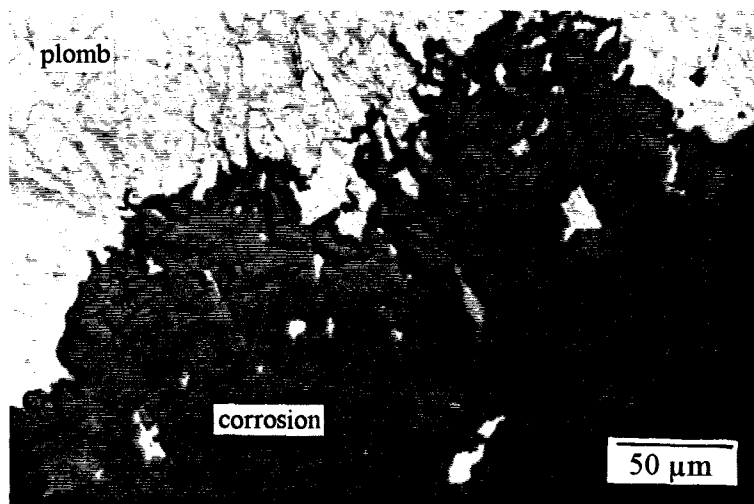


figure c

Fig. 4.17: *micrographies optiques de l'interface grille / P.A.M. d'une batterie PbCaSn1 après 240 jours de surcharge*  
*optical micrographies of the grid / P.A.M. interface of a PbCaSn1 battery after 240 days of floating*

- fin de vie

La structure de l'interface à la fin de vie d'une batterie ayant subi un test de surcharge est proche de celle décrite après 240 jours de surcharge, mais la corrosion y est plus avancée.

L'évolution de l'interface décrite ici est observée pour les autres batteries en surcharge, seule la vitesse d'apparition des phénomènes varie. Ainsi, les micrographies optiques réalisées sur des échantillons provenant d'une batterie dont l'alliage de la grille positive est en PbCaSn4 après 240 jours de surcharge révèlent aussi la présence d'une corrosion intergranulaire beaucoup moins avancée cependant (figure 4.18 a et b) que celle montrée précédemment.

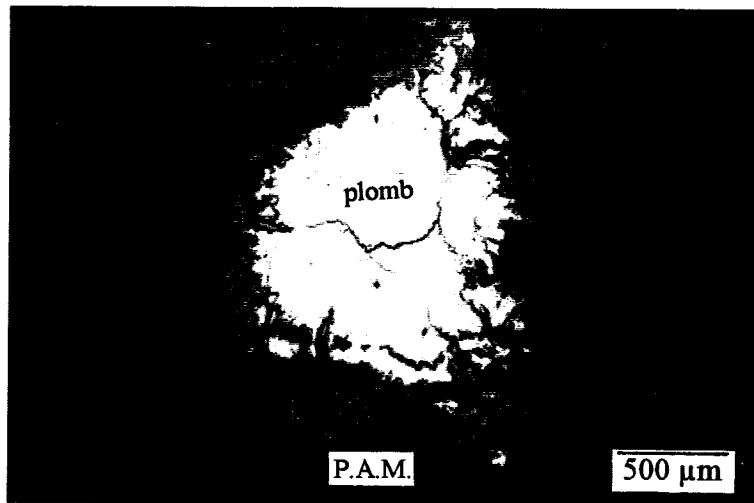


figure a

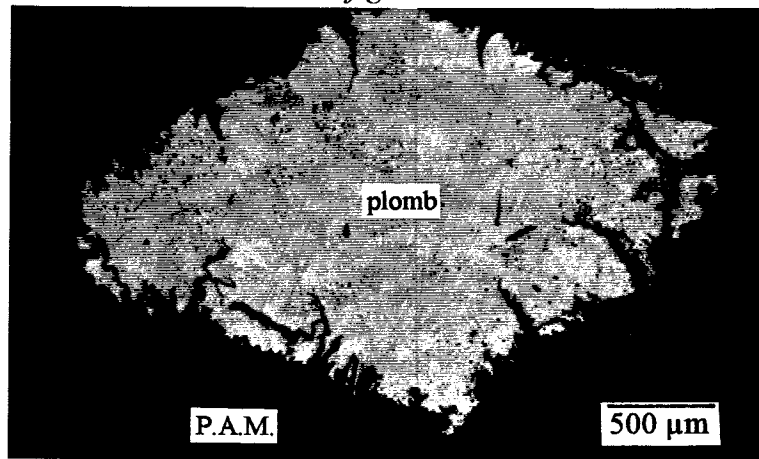


figure b

Fig. 4.18: *micrographies optiques de l'interface grille / P.A.M. d'une batterie PbCaSn4 après 240 jours de surcharge*  
*optical micrographies of the grid / P.A.M. interface of a PbCaSn4 battery after 240 days of floating*



Afin de suivre l'évolution du taux de corrosion en fonction des alliages, celui-ci est mesuré par analyse de surface sur les micrographies et reporté dans le tableau 4.2. La mesure du pourcentage de surface corrodée sur le barreau de la grille est réalisée par analyse d'image à l'aide du logiciel Q500MC de chez LEICA. Ce pourcentage a été relevé aux mêmes endroits dans la plaque et pour des petits et grands barreaux.

Alliage grille positive	nombre de jours de surcharge	% de surface corrodée
PbCaSn1	120	20
PbCaSn1	240	60
PbCaSn4	240	30

Tableau 4.2: % de corrosion des barreaux de grille mesuré sur les micrographies optiques pour les batteries PbCaSn1 et PbCaSn4  
*corrosion percentage of rods measured on optical micrographies for PbCaSn1 and PbCaSn4 batteries*

Les résultats reportés dans le tableau 4.2 montrent que le pourcentage de surface corrodée des grilles positives pour les batteries PbCaSn4 après 240 jours de surcharge est bien inférieur à celui obtenu pour les batteries PbCaSn1 au même moment. En fait les grilles positives des batteries PbCaSn4 après 240 jours de surcharge sont à peu près dans le même état que celles des batteries PbCaSn1 après 120 jours de test.

Les observations de l'interface au microscope électronique à balayage en électrons secondaires confirment le caractère intergranulaire de la corrosion (figure 4.19 a) et ainsi que la présence de nombreuses fissures dans le produit de corrosion (figure 4.19 b). En électrons rétrodiffusés, ce dernier semble être de même nature que la P.A.M. (figure 4.19 c), qu'il soit issu de la surcharge ou de l'après formation.

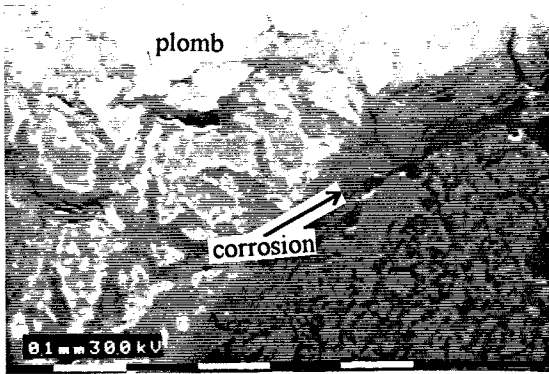


figure a

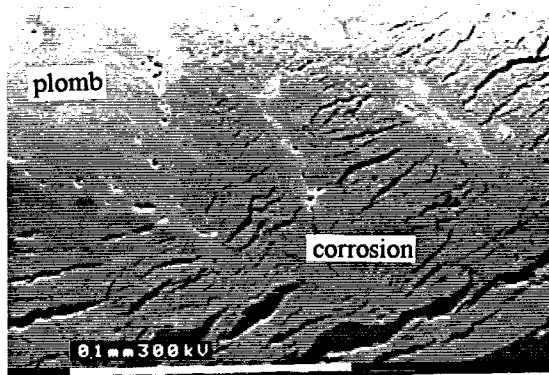


figure b

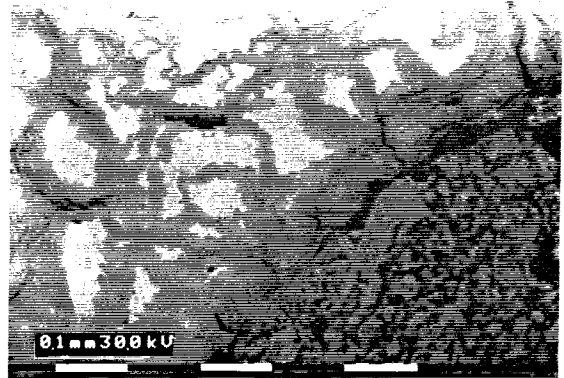


figure c

Fig. 4.19: Batterie PbCaSn1 en fin de vie: a) micrographies électroniques à balayage en électrons secondaires de l'interface grille / P.A.M. et de b) du produit de corrosion

c) micrographie électronique à balayage en électrons rétrodiffusés de la corrosion intergranulaire

PbCaSn1 battery at the end of life: a) secondary electrons microscopies of a grid / P.A.M. interface, and of b) corrosion product

c) backscattered electrons microscopy of the intergranular corrosion

#### Identification du produit de corrosion: microsonde WDS

L'analyse à la microsonde WDS permet de connaître la répartition des éléments alliés à la grille dans le barreau corrodé et la composition du produit de corrosion. Cette analyse est réalisée sur un échantillon provenant d'une batterie PbCaSn1 en fin de vie.

La zone sur laquelle sont réalisées les cartes de répartition d'éléments et le chemin de microanalyse est représenté par la figure 4.20. Elle se situe au coeur d'un barreau corrodé.

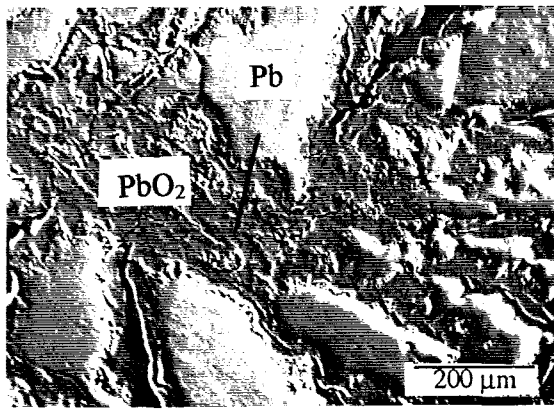


Fig. 4.20: *microscopie en électrons secondaires de la zone analysée en microsonde et matérialisation du chemin de microanalyses*  
*secondary electrons microscopy of the observed zone and way of microanalyses*

- l'analyse cartographique X

Les figures 4.21 a et b représentent les cartes de répartition des éléments calcium et oxygène.

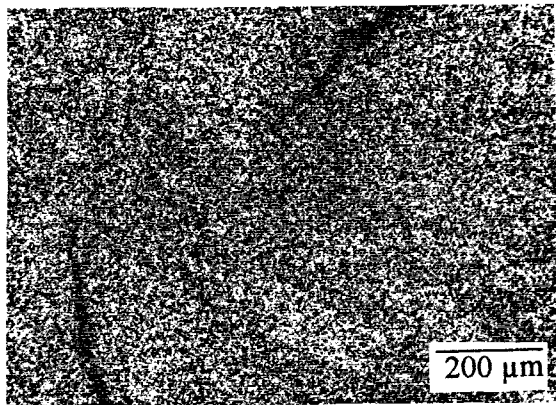


figure a (Ca)

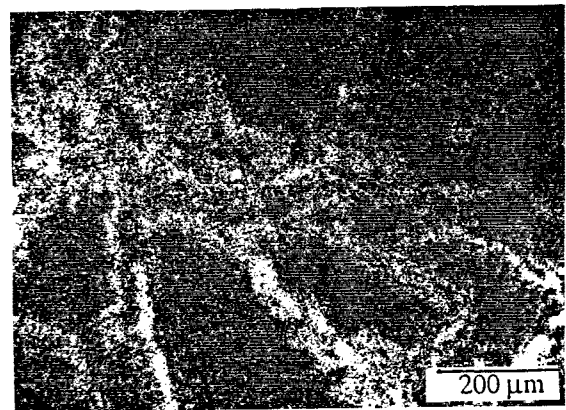


figure b (O)

Fig. 4.21: *carte de répartition des éléments a) calcium et b) oxygène*  
*a) calcium X-ray image and b) oxygen X-ray image*

L'analyse de ces cartographies a pour résultats:

- Le calcium est présent dans le plomb et le produit de corrosion. Il y a cependant une différence de concentration entre ces deux zones: les régions correspondant à l'alliage du plomb sont plus claires et contiennent donc plus de calcium.
- Le produit de corrosion est enrichi en oxygène de façon uniforme.

- chemin de microanalyses

Le chemin sur lequel sont réalisées les microanalyses part du plomb vers le produit de corrosion intergranulaire. La taille de sonde utilisée est de diamètre de 1  $\mu\text{m}$  et le pas de 2  $\mu\text{m}$ . Les profils de concentration obtenus sont représentés par la figure 4.22 suivante:

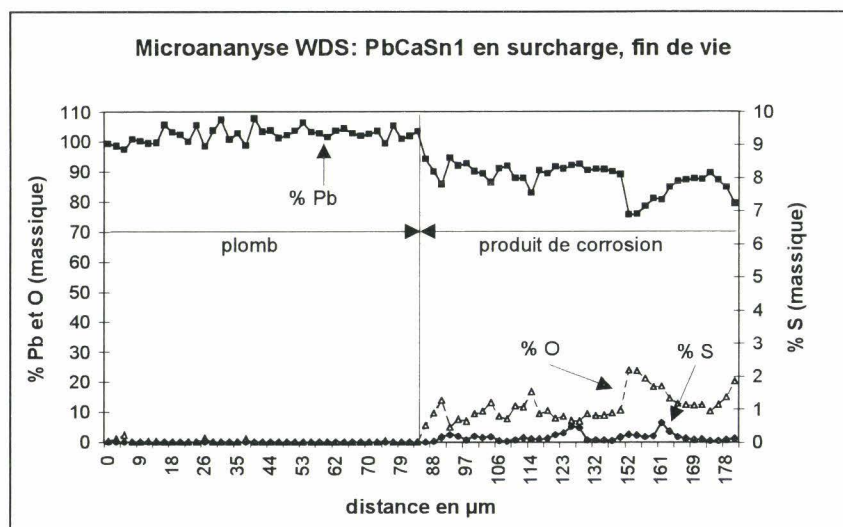


Fig. 4.22: *profils de concentration du plomb, oxygène et soufre de la grille vers le produit de corrosion*  
*concentration profiles of the lead, oxygen and sulfur of the rod to corrosion product*

Les différentes informations qui peuvent être tirées de ces figures sont:

- L'absence de sulfate de plomb liée à sa très faible teneur (largement inférieure à celle qui doit être trouvée pour le  $\text{PbSO}_4$  soit 11 % massique).
- Le passage de l'alliage du barreau au produit de corrosion est marqué par une chute du pourcentage en plomb. La teneur alors atteinte par ce dernier est de l'ordre de 87 % massique, valeur correspondant au dioxyde de plomb.

- analyse de l'électrolyte

Une analyse de l'électrolyte au spectromètre de flamme dénonce l'absence de calcium et d'étain.

#### *Les grilles positives étudiées par le test de corrosion*

La méthode décrite dans le paragraphe 4.1.1. est utilisée pour évaluer le pourcentage de corrosion de la grille positive entière. Elle est appliquée aux plaques centrales provenant des



batteries PbCaSn après formation et au cours du test. Les résultats obtenus en fonction du pourcentage d'étain contenu dans la grille positive pour chaque étape du test sont représentés par la figure 4.23.

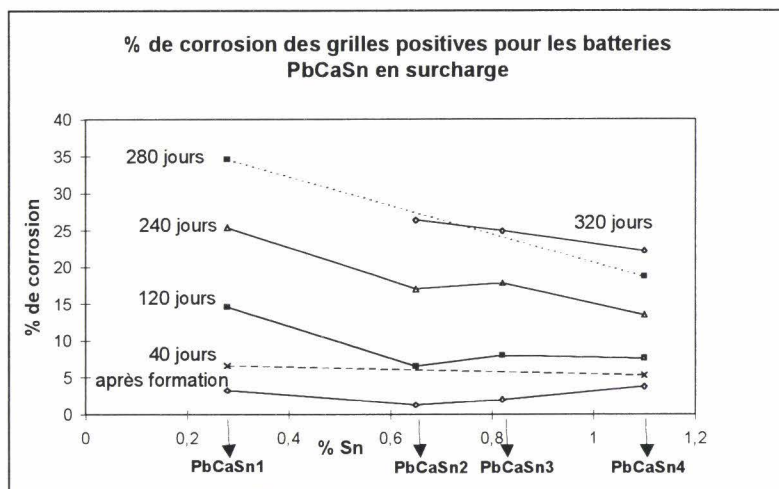


Fig. 4.23: évolution du pourcentage de corrosion des grilles positives selon le pourcentage d'étain contenu dans l'alliage à différents stades (nombre de jours) du test de surcharge  
positive grid percentage corrosion versus the tin concentration of the alloy for different states of life (days of floating)

Plus le nombre de jours de surcharge est important, plus le pourcentage de corrosion intergranulaire est élevé. Les alliages se distinguent les uns des autres à partir de 120 jours de test: les grilles PbCaSn1 sont plus corrodées que les autres (ces dernières ayant environ le même pourcentage de corrosion). A 240 jours, la différence se marque également entre les trois autres alliages: la corrosion des grilles PbCaSn2 et 3 est à peu près semblable, plus élevée que celle des grilles PbCaSn4. A 280 jours de surcharge, la grille en alliage PbCaSn1 (fin de vie de cette batterie) a une corrosion nettement supérieure à celle PbCaSn4. Par contre, à 320 jours de surcharge, la distinction entre les autres alliages n'est pas si marquée, ce qui se rapproche du fait que les trois types de batteries sont alors en fin de vie.

Donc en général, la corrosion est plus importante sur les grilles en PbCaSn1, suivies par les grilles en PbCaSn2 et 3 puis par les PbCaSn4 qui semblent donc résister le mieux.

Il est noté que les pourcentages de corrosion des grilles positives obtenus par le test de corrosion sont nettement différents de ceux mesurés par analyse d'image. Cependant, les

évolutions des résultats vont dans le même sens et aboutissent à la même conclusion, à savoir, que plus il y a d'étain, plus la corrosion est faible.

En conclusion, la grille positive d'une batterie PbCaSn en surcharge est soumise à une corrosion intergranulaire importante. Le produit de corrosion qui se développe est fissuré et est formé de dioxyde de plomb. La vitesse de corrosion dépend de la quantité d'étain contenu dans l'alliage de la grille: à 240 jours de surcharge, plus le taux d'étain est faible, plus la corrosion est importante. Au fur et à mesure du développement de la corrosion, la liaison entre la matière active et la grille se détériore. En fin de vie, la P.A.M. est détachée de la grille.

### 4.3. INTERPRETATIONS

#### 4.3.1. Interface grille / P.A.M. au cours et en fin de cyclage

L'interface grille / P.A.M. lors du cyclage et en fin de vie des batteries PbCaSn1 et 4 et PbSbSn2 et 3 ainsi que des batteries PbSbSn1 en cours de test est constituée d'une couche de corrosion uniforme et dense issue du plomb des grilles. Le produit de corrosion est du dioxyde de plomb et la P.A.M. est en son contact sur environ 50 % de la surface du barreau corrodé (figure 4.24).

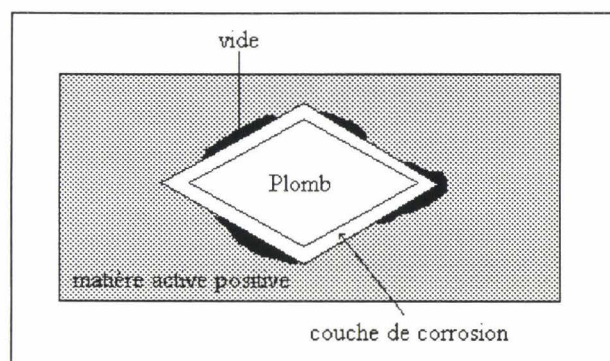
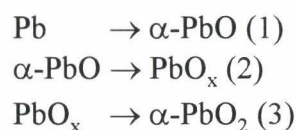


Fig. 4.24: *contact entre la matière active positive et un barreau de la grille estimé par micrographie optique à environ 50%*  
*contact between positive active material and a rod of the grid estimated with optical micrography at 50%*

Les analyses réalisées sur l'interface grille / P.A.M. des batteries PbSbSn1 en fin de vie révèlent que celle-ci est composée de deux sous-couches de corrosion: celle adjacente aux barreaux est dense et constituée de PbO alors que l'autre (externe et adjacente à la P.A.M.) est très fissurée et est constituée de PbO<sub>2</sub>. Ces deux sous-couches ont une épaisseur d'environ 150 et 300 μm respectivement.

#### *Formation des couches de corrosion*

Les différentes morphologies et compositions de l'interface peuvent être expliquées par la cinétique des réactions d'oxydation qui ont lieu à l'interface grille / P.A.M. Cette oxydation se déroule en trois étapes<sup>1,2,3,4,5</sup>:



Les cinétiques sont contrôlées par la diffusion de l'oxygène. C'est la réaction la plus lente qui impose sa vitesse. Deux cas peuvent se produire selon les hypothèses qui sont faites:

- Si la vitesse de formation de  $\alpha$ -PbO (1) est égale à celle de  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> (3) alors, la couche de corrosion sera constituée de deux sous-couches: l'une de  $\alpha$ -PbO et l'autre de  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>. Cette structure est celle observée pour les batteries PbSbSn1 en fin de vie.

- Si la vitesse de formation de  $\alpha$ -PbO (1) est plus lente que celle de  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> (3), alors la corrosion du plomb donnera une monocouche de  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>, structure observée pour toutes les autres batteries.

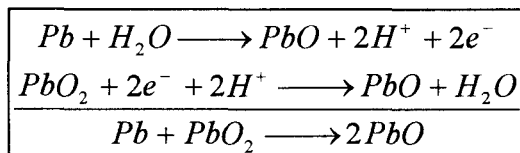
*Comparaison de l'interface grille / P.A.M. des batteries PbSbSn1 au cours du cyclage et en fin de vie*

Hormis le fait que la batterie PbSbSn1 analysée en fin de vie est une batterie de douze volts alors que les autres sont des éléments de deux volts, au niveau historique, il existe d'autres différences distinguant les batteries: la batterie PbSbSn1 en fin de vie n'a pas subi de régénérations au cours de son test et a été stockée durant trois mois entre la fin du test et son démontage.

Ces derniers éléments peuvent permettre de comprendre pourquoi l'interface est différente entre les batteries PbSbSn1 en fin de vie et en cours de cyclage.

Durant le stockage d'une batterie, des réactions se produisent à l'interface grille / couche de corrosion de PbO<sub>2</sub>.

L'existence d'une réaction entre le plomb de la grille et le dioxyde de plomb constituant la couche de corrosion a été suggérée<sup>6</sup>. Le plomb s'oxyde alors et le dioxyde de plomb se réduit.





Ainsi, une interface grille / P.A.M. constituée d'une couche de dioxyde de plomb après cyclage d'une batterie, se transforme en une structure de deux sous-couches après stockage par réactions d'autodécharge: une première sous-couche de PbO puis une deuxième de PbO<sub>2</sub>. Cette structure est celle observée pour la batterie PbSbSn1 en fin de vie. Ceci coïncide avec le fait que cette batterie a été stockée avant son démontage. Elle ne peut donc pas être assimilée à une des batteries PbSbSn1 testées ici en état de fin de vie.

La structure de l'interface grille / P.A.M. des batteries PbSbSn1 en fin de vie est donc une couche dense de dioxyde de plomb.

La structure de l'interface grille / P.A.M. des batteries cyclées, en cours de test et en fin de vie est constituée d'une couche dense de PbO<sub>2</sub> dont l'épaisseur dépend de l'alliage de la grille positive.

#### **4.3.2. Corrosion de la grille positive au cours du test de surcharge**

Lors du test de surcharge une corrosion intergranulaire très avancée des grilles positives des batteries en fin de vie est relevée. Cette corrosion peut représenter jusqu'à plus de 60 % de la grille. Sa vitesse dépend de l'alliage et donc ici, du pourcentage d'étain présent. Son évolution au cours de la vie de la batterie est représentée par la figure 4.25.

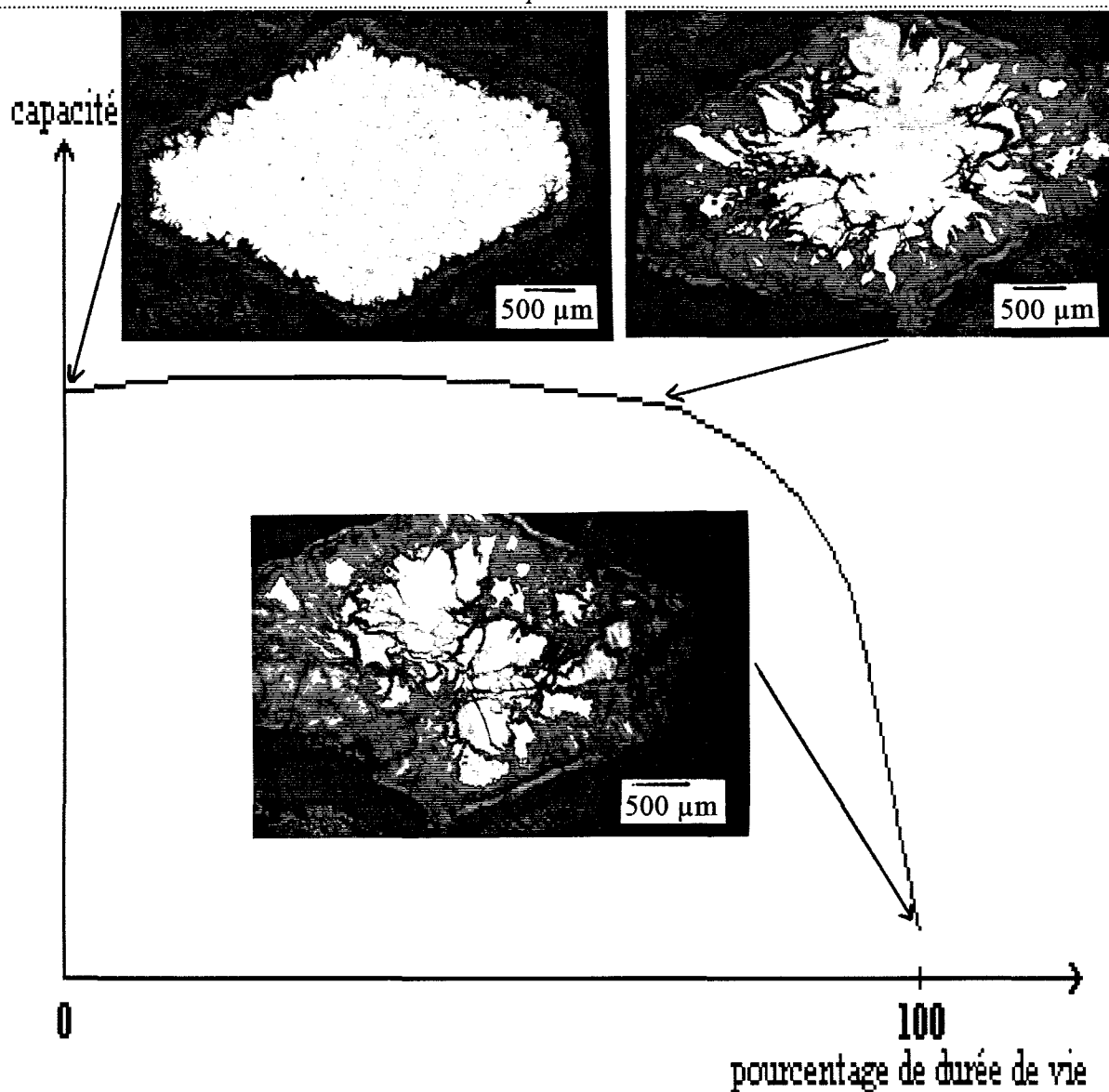
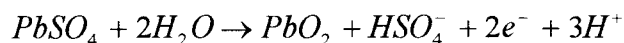


Fig. 4.25: *Evolution typique de l'interface grille / P.A.M. en fonction du vieillissement de la batterie surchargée. La corrosion est de plus en plus importante au cours du temps de surcharge.*  
*Typical grid / P.A.M. interface evolution versus the ageing of a floated batterie. Corrosion is more and more important during the time of floating.*

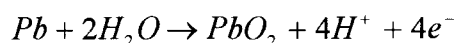
La grille a deux rôles principaux dans la plaque positive: celui de maintien mécanique et celui de collecteur - distributeur de courant. La corrosion de la grille revient à supprimer cette dernière peu à peu. Ceci entraîne une augmentation progressive de la résistance de la grille jusqu'à ce que celle-ci ne puisse plus distribuer et collecter le courant. La chute de capacité a alors lieu.

L'importante corrosion intergranulaire de la grille est liée aux phénomènes de surcharge. La surcharge consiste à maintenir une batterie en état de charge constante, c'est-à-dire, à pallier les réactions d'autodécharge décrites dans le paragraphe 4.3.1.

Durant la charge d'une batterie le sulfate de plomb de la P.A.M. est converti en dioxyde de plomb selon la réaction:



Si la charge est prolongée (cas de la surcharge), lorsque la P.A.M. est entièrement convertie en dioxyde de plomb, les réactions d'autodécharge sont inhibées et le plomb de la grille s'oxyde:



Le produit de corrosion de la grille étant fissuré, il autorise le passage de l'électrolyte vers le plomb, ce qui permet l'oxydation de ce dernier.

La fissuration du produit de corrosion est liée à la grande différence qu'il y a dans les volumes molaires du plomb et du dioxyde de plomb:

$$V_m(Pb) \approx 18 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

et

$$V_m(PbO_2) \approx 25 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Cette variation de volume molaire lors de l'oxydation du plomb induit des contraintes qui provoquent la fissuration du produit de corrosion en même temps que l'augmentation de volume de la grille. Cette dernière se déforme et entraîne le détachement de la matière active de la grille.

Lorsque la batterie est soumise à une surcharge, sa grille positive subit une corrosion intergranulaire importante. Elle est liée à l'oxydation du plomb lorsque la matière active est entièrement convertie en dioxyde de plomb. Il apparaît une fissuration de ce produit, une déformation de la grille et un détachement de la matière active. De plus, arrivé à un certain seuil de corrosion (environ 60-70 %), la grille ne peut plus remplir son rôle de distributeur - collecteur de courant: la capacité de la batterie chute.

La vitesse de corrosion de la grille positive dépend du pourcentage d'étain présent dans les alliages PbCaSn. Plus le pourcentage d'étain est faible, plus la corrosion est rapide. Les batteries PbCaSn1 ont une tenue en essai inférieure de 40 jours aux autres. Les batteries PbCaSn4, grâce à une corrosion plus lente, sont les meilleures. Leur capacité chute après les

autres bien que leur durée de vie est aussi de 320 jours. Les deux autres types de batteries ne se distinguent pas outre mesure.

### 4.3.3. De la structure de l'interface grille / P.A.M. à celle de la matière active: les batteries cyclées et surchargées

La structure de la plaque positive se caractérise par la morphologie et composition de la matière active, la grille et l'interface grille / P.A.M. L'évolution de chacune de ces caractéristiques est résumée dans le tableau 4.3. De ce tableau sont issues les figures 4.26 a et b représentant de manière schématique la morphologie typique d'un échantillon de plaque positive d'une batterie en fin de vie après un test de cyclage (figure 4.26 a) ou après un test de surcharge (figure 4.26 b). Ce bilan permet de comparer les mécanismes mis en jeu lors des tests de surcharge et de cyclage et les structures de fin de vie.

	P.A.M.	liaison P.A.M. / grille	type de corrosion
cyclage	formation d'îlots de matière active par frittage: isolement d'une partie de la P.A.M. et donc chute de capacité	bonne durant le cyclage et mauvaise en fin de vie lorsqu'il y a un nombre important d'îlots de P.A.M.	monocouche dense et conductrice de PbO <sub>2</sub>
surcharge	très bon contact entre les particules de matière active durant toute la vie	rupture progressive de la P.A.M. avec la grille au cours du test	corrosion intergranulaire très importante de la grille (PbO <sub>2</sub> )

Tableau 4.3: *résumé des caractéristiques des plaques positives pour les tests de cyclage et de surcharge du début jusqu'à la fin de vie des batteries*  
*summary of the positive plate characteristics for cycled and floated batteries from the beginning to the end of life*

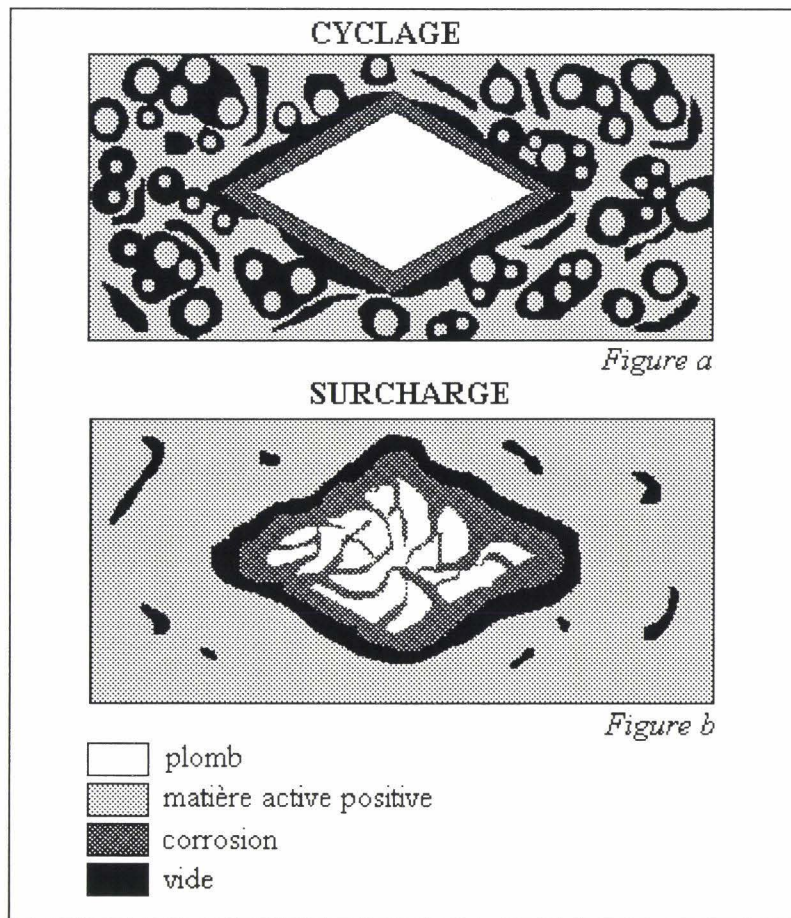


Fig. 4.26: Représentation schématique de la morphologie typique d'un échantillon de plaque positive d'une batterie en fin de vie après un test a) de cyclage et b) de surcharge  
Schematic representation of the typical morphology of a positive plate sample of a battery at the of life after a) cycling test and b) a floating test

Ce tableau récapitulatif met bien en évidence les mécanismes qui entraînent les défaillances des batteries:

- Pour les éléments cyclés, c'est l'isolement progressif de la matière active lié à la formation d'îlots de  $PbO_2$  par frittage qui occasionne la chute de la capacité. L'interface grille / P.A.M. est composée d'une couche de dioxyde de plomb conductrice et ne participe pas à la mort de la batterie.

- Pour les éléments surchargés, la corrosion des grilles est très avancée. L'interface grille / P.A.M. est responsable de la mort des batteries. Elle empêche la grille de distribuer et de collecter le courant et provoque un détachement progressif de la P.A.M. dû à la déformation des barreaux. La capacité chute. Par contre la matière active garde un très bon réseau de connexion entre les particules de  $PbO_2$ .

#### 4.4. CONCLUSIONS

La structure de l'interface grille / P.A.M. dépend de la nature du test réalisé sur les batteries.

Pour des batteries subissant un test de cyclage, l'interface grille / P.A.M. est constituée d'une couche dense de corrosion de  $PbO_2$ . Celle-ci est conductrice et assure une bonne liaison avec la matière active.

Par contre en test de surcharge, la grille positive subit une importante corrosion intergranulaire dont le produit est du dioxyde de plomb. Les barreaux ainsi corrodés ne peuvent plus assurer leur rôle de répartiteur - collecteur de courant, se déforment et occasionnent un détachement progressif de la P.A.M. avec la grille.

Les éléments d'alliage interviennent sur la vitesse de corrosion. Pour les batteries PbSbSn en cyclage, cela se traduit par l'épaisseur de la couche de  $PbO_2$  qui augmente avec le pourcentage d'étain. Pour les batteries PbCaSn en cyclage, l'effet est inversé, plus la teneur en étain est élevée, plus la corrosion est ralentie. Le même effet est observé sur les batteries PbCaSn en surcharge. Tous les éléments d'alliage sont retrouvés dans les produits de corrosion  $PbO$  et  $PbO_2$  avec lesquels ils forment des solutions solides relativement peu étendues.

Aucune conclusion ne peut être établie en ce qui concerne le calcium. Compte tenu de la faible teneur en calcium dans les alliages de grille et du peu de microanalyses réalisées, il est difficile de connaître la répartition exacte du calcium dans le barreau corrodé et de savoir s'il y a migration ou pas.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- 
- 1 B. Culpin, A. Hollenkamp, D. Rand, *Journal of Power Sources*, 38 (1992) 63
  - 2 R. Nelson, D. Widsom, *Journal of Power Sources*, 33 (1991) 165
  - 3 K. Bullock, M. Bulter, *Journal of the Electrochemical Society*, 133 (1986) 1085
  - 4 D. Pavlov, *Journal of Power Sources*, 53 (1995) 9
  - 5 D. Pavlov, *Journal of Power Sources*, 48 (1994) 179
  - 6 B. Culpin, A. Hollenkamp, D. Rand, *Journal of Power Sources*, 38 (1992) 63





**CONCLUSION**



Les accumulateurs au plomb ont parfois une durée de vie inférieure à celle espérée. Ce phénomène est appelé perte de capacité prématurée ou PCL (Premaure Capacity Loss). Les mécanismes responsables de cette perte de capacité prématurée ont été identifiés dans la bibliographie comme étant de nature microscopique et localisés à la plaque positive: à l'interface grille / matière active et au coeur de la matière active. Afin de connaître et maîtriser ces mécanismes de vieillissement, notre étude a été menée sur des batteries plomb / acide, stationnaires et de cyclage. Différents alliages de grilles positives ont été testés. Le caractère industriel de ce travail et les difficultés qui en résultent telles que la maîtrise de tous les paramètres de fabrication des batteries (alliages, composition de la pâte, soudure des queues de plaques...), la réalisation de tests reproductibles d'un accumulateur à un autre, a imposé la mise en place de techniques originales d'analyses microscopiques sur des accumulateurs industriels.

Les analyses ont été réalisées sur la matière active positive et à l'interface grille / matière active positive tout au long de la vie des batteries.

Les analyses cristallographiques réalisées après la formation des batteries montrent que la matière active est alors composée de trois phases:  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>,  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> et PbSO<sub>4</sub>. Le sulfate de plomb n'est trouvé que sous la forme de quelques traces dans le bas des plaques. Les proportions de  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> /  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> sont différentes selon la hauteur de plaque. Les origines de ce phénomène n'ont pas été clairement établies mais semblent provenir d'une hétérogénéité de densité de courant dans la plaque ou de compression de la plaque, ces deux paramètres engendrant une différence de pH local et donc des probabilités de présence de  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> différentes.

Cependant, la disparition de  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> au profit de  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> via PbSO<sub>4</sub> au cours du cyclage a pour conséquence d'établir, cycle après cycle, une homogénéité de la matière active qui devient alors uniquement constituée de  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>. Ce changement ne dépend pas de la composition de l'alliage de la grille positive testé mais bien de la nature du test de cyclage. Ceci explique qu'aucune évolution dans la nature cristallographique de la matière active positive des batteries testées en surcharge n'est visible.

La phase  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> est connu pour donner une bonne tenue mécanique à la matière active. Sa disparition au cours du cyclage n'affecte cependant pas la durée de vie des batteries. Si la nature cristallographique de la matière active positive ne semble pas influencer sur la durée de vie des batteries, il n'en est pas de même de sa morphologie. Après la formation des batteries de cyclage, la matière active positive est constituée d'un réseau dense de particules de PbO<sub>2</sub>

assimilées à des sphères, reliées entre elles par une zone de jonction appelée « col ». Au fur et à mesure du cyclage, des agglomérats de  $\text{PbO}_2$ , initialement reliés au reste de la matière active, se forment puis deviennent de plus en plus nombreux et isolés. Ils finissent alors par ne plus participer aux réactions de charge / décharge, provoquant ainsi une chute de capacité. Nous avons modélisé ce phénomène à partir du frittage en considérant cependant un processus lié à la nature du test de cyclage (succession de cycles de charge / décharge) et à l'existence d'une différence de potentiel entre les zones de jonction et les sphères (le potentiel du col est inférieur à celui de la sphère):

La réduction de  $\text{PbO}_2$  au cours de la décharge se fait par un mécanisme de dissolution - précipitation: dissolution de  $\text{PbO}_2$  donnant des ions  $\text{Pb}^{4+}$ , réduction de ces ions en  $\text{Pb}^{2+}$  et précipitation en  $\text{PbSO}_4$ . Le potentiel du col étant inférieur à celui de la sphère, la réduction et la précipitation ont lieu préférentiellement à la surface de la sphère.

La charge se déroule par un mécanisme de même nature: dissolution de  $\text{PbSO}_4$ , oxydation des ions  $\text{Pb}^{2+}$  en  $\text{Pb}^{4+}$  et précipitation en  $\text{PbO}_2$ . Le potentiel du col étant inférieur à celui de la sphère, l'oxydation et la précipitation ont préférentiellement lieu à la zone de jonction. Cette dernière croît et la taille des sphères diminue.

Au fur et à mesure des cycles, des agglomérats isolés se forment ainsi. Ils ne peuvent plus alors participer aux réactions électrochimiques de charge / décharge. Cette évolution de la morphologie de la matière active au cours du cyclage a été observée dans les essais effectués pour cette étude. Cependant, la vitesse de ces changements dépend de la nature de l'alliage des grilles positives. En règle générale, la vitesse est plus grande pour les batteries Pb-Ca-Sn que pour les Pb-Sb-Sn. De plus, plus le taux d'étain augmente, plus l'évolution est rapide plus vite chute la capacité. L'étain joue donc un rôle dans le processus. Il est très probable qu'il intervient sur les potentiels de la zone de jonction et des sphères. Winsel et al. montrent que ce potentiel dépend de la déviation stoechiométrique en oxygène du dioxyde de plomb composant les deux régions:  $\text{PbO}_{2-\delta}$ . La présence de l'étain modifie cette déviation  $\delta$  et augmente la différence de stoechiométrie en oxygène entre la zone de jonction et les sphères. Ceci implique une différence de potentiel entre ces deux zones plus importante et donc une vitesse de formation d'agrégats plus grande.

Le modèle d'agrégats des sphères tient compte de l'influence de la structure de la matière active positive sur la capacité à un moment donné. Tout en utilisant les mêmes bases, notre modèle tient compte de l'évolution de cette structure au cours de la vie des batteries et



explique la chute de capacité liée au cyclage. Le mécanisme opérant dans ce phénomène peut être globalement assimilé au frittage.

La matière active positive des batteries qui subissent un test de surcharge a la même morphologie après formation qu'en fin de vie. Elle est constituée d'un réseau dense de particules de  $\text{PbO}_2$  en contact les unes avec les autres. Des agglomérats de matière active sont aussi visibles. La connexion entre ces agrégats est assurée par de la matière active ayant une structure lamellaire. Cette structure ne change pas au cours du test de surcharge.

L'interface grille / matière active positive après formation des batteries est constituée d'une fine couche de corrosion de  $\text{PbO}_2$  qui assure un très bon contact entre la grille et la matière active.

Au cours du cyclage, cette couche de corrosion se développe mais reste composée de dioxyde de plomb et a toujours un très bon contact avec la matière active, quel que soit l'alliage de grille positive.

Dès le début du test de surcharge, une corrosion intergranulaire de la grille apparaît. Elle se développe au cours du test et devient de plus en plus généralisée. Cette forte corrosion intergranulaire entraîne une déformation de la grille sous l'action du changement de volume molaire (corrosion du Pb en  $\text{PbO}_2$ ). La grille perd progressivement ses contacts avec la matière active et remplit de plus en plus difficilement son rôle de collecteur - distributeur de courant: la capacité chute. Ce mécanisme de dégradation est le même pour toutes les batteries Pb-Ca-Sn testées en surcharge. La vitesse de corrosion de la grille est cependant influencée par le taux d'étain présent dans l'alliage: plus le taux d'étain est bas, plus la corrosion est rapide.

La chute de capacité des batteries cyclées est liée à l'isolement progressif d'une partie de la matière active positive suite à un mécanisme proche de celui du frittage. Ces batteries conservent par contre une bonne liaison entre le plomb de la grille et la matière active positive constituée d'une couche de  $\text{PbO}_2$ . La chute de capacité des batteries qui subissent un test de surcharge est liée à une forte corrosion intergranulaire de la grille positive qui perd tout contact avec la matière active et la possibilité de collecter et distribuer le courant. La matière active positive reste sous la forme d'un réseau dense de particules.

Les mécanismes occasionnant les défaillances des batteries ayant été localisés et définis, il est possible de modifier certains paramètres (tels que la composition de la pâte positive, de

l'alliage de grille positive) afin d'inhiber ces pertes de capacité ou tout au moins les ralentir, ce qui aura pour effet d'augmenter la durée de vie des batteries.

La formation des agrégats de matière active positive au cours du cyclage est liée à l'existence d'une différence de potentiel entre la zone de jonction et les sphères de  $\text{PbO}_2$ . En diminuant cette différence de potentiel, le processus de dégradation va donc ralentir. L'étain et le calcium ont des effets négatifs (leur présence accélère la formation des agrégats). Il n'est cependant pas exclu de trouver un élément qui aurait un effet positif en diminuant cette différence de potentiel. Cet élément pourrait faire partie de la composition de l'alliage de la grille positive ou pourrait être un additif dans la matière active. Il aurait alors un effet « liant » entre les particules en empêchant leur frittage.

Il est aussi peut-être possible de maintenir le contact entre les particules et agrégats de matière active par des moyens mécaniques tels que la compression des plaques positives. Dans ce cas, il faudrait trouver la compression idéale à exercer de façon à maintenir le contact entre toutes les particules de la matière active tout en permettant à la matière active positive de « respirer » et donc aux réactions électrochimiques de charge / décharge de s'effectuer.

Pour maîtriser la durée de vie des batteries en surcharge, la vitesse de corrosion de la grille positive est à prendre en considération. Pour cela, la composition de l'alliage doit être ajustée.

Grâce aux connaissances acquises au cours de ce travail, de nouvelles perspectives d'études industrielles se présentent. Il est maintenant permis de comprendre ce qui se passe lorsque le régime de cyclage est changé (décharge ou charge rapide, par exemple) et d'agir en conséquences, de façon à développer des batteries destinées à des applications spécifiques telles que le véhicule électrique. Une étude sur la possibilité d'ajouter des éléments dans la matière active ou dans l'alliage de grille positive pourrait contribuer à l'amélioration de la durée de vie des batteries. Enfin, la mise au point d'un alliage résistant mieux à la corrosion intergranulaire lors de la surcharge se traduira par des batteries stationnaires ayant une durée de vie plus longue.

**ANNEXES**





**ANALYSE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X<sup>i,ii</sup>**

La diffraction des rayons X est un outil d'investigation pour les matériaux solides cristallins. Chaque phase cristalline donne un diffractogramme caractéristique qui est entièrement déterminé par la structure atomique. On peut donc par cette méthode, accéder à l'identification des phases cristallines présentes dans l'échantillon analysé mais aussi à leur structure (paramètres de maille, positions atomiques...), texture et dosage.

L'intensité de diffraction de l'onde résultante d'une famille de plans (hkl) a pour expression:

$$I_{hkl} = K \cdot n_{hkl} \cdot L_p \cdot F_{hkl}^2 \cdot A(\theta)$$

- avec:  $F_{hkl}$ : facteur de structure  
 $L_p$ : facteur de Lorentz - polarisation  
 $K$ : coefficient de proportion qui dépend de l'appareillage  
 $n_{hkl}$ : multiplicité de la réflexion hkl  
 $A(\theta)$ : coefficient d'absorption

*Analyse qualitative - Identification des phases cristallines présentes*

Un diffractogramme de rayon X consiste en l'enregistrement de l'intensité de diffraction en fonction de l'angle de diffraction  $\theta$ . La position des pics de diffraction sous forme de liste  $d - \theta$  permet l'identification des phases cristallines présentes dans l'échantillon. Cette liste est comparée à celles de fichiers standards de composés purs existants. Ceux ci sont rassemblés par le Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) et constituent le Powder Diffraction File (PDF).

*Analyse quantitative - Les différentes méthodes*

Les intensités relevées sur un spectre de diffraction de rayon X sont directement liées aux phases présentes dans l'échantillon, en l'absence de correction d'absorption. Cette application demande une attention particulière dans la préparation des échantillons, la reproductibilité des résultats et la calibration instrumentale. Elle est de ce fait peu utilisée. Il existe cependant différentes techniques d'analyse quantitative et la plus courante est la méthode du standard interne.

- La méthode du standard interne<sup>iii</sup>:

L'intensité d'un pic  $i$  de diffraction, exprimée ci-dessus, peut aussi être écrite, pour une phase  $\alpha$  se trouvant dans un mélange, de la manière suivante:

$$I_{i\alpha} = \frac{K_{i\alpha} \cdot X_{\alpha}}{\rho_{\alpha} \cdot \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_m}$$

où  $X_{\alpha}$  est la fraction de poids la phase  $\alpha$

$\rho_{\alpha}$  est la densité de la phase  $\alpha$

$(\mu/\rho)_m$  est le coefficient d'absorption de masse du mélange

$K_{i\alpha}$  est une constante incluant tous les autres facteurs de structure et de conditions expérimentales

La technique consiste à additionner dans le mélange, un standard interne en proportions connues. Pour deux pics donnés  $i$  (pour la phase  $\alpha$ ) et  $j$  (pour le standard), le rapport d'intensité est donné par:

$$\frac{I_{i\alpha}}{I_{js}} = K \cdot \frac{X_{\alpha}}{X_s} \quad \text{avec } X_s: \text{ fraction de poids du standard}$$

Une courbe de calibration est obtenue en traçant  $X_s \times (I_{i\alpha}/I_{js})$  en fonction de  $X_{\alpha}$  et permet de déduire  $K$ . L'opération est renouvelée pour chaque phase contenue dans l'échantillon analysé puis avec l'échantillon à analyser. La fraction en poids de la phase  $\alpha$  après dilution,  $X'_{\alpha}$ , est donnée par:

$$X'_{\alpha} = \frac{X_{\alpha}}{1 - X_s}$$

Cette technique a plusieurs inconvénients: elle est lourde à mettre en place par le nombre de manipulations et demande une grande attention dans l'identification de facteurs liés à l'échantillon tels que l'orientation préférentielle, l'absorption...

La technique d'analyse quantitative par la méthode RIETVELD permet de pallier ces problèmes.

- La méthode RIETVELD<sup>iv</sup>:

Elle a été publiée pour la première fois en 1969 par RIETVELD mais n'a été développée et exploitée que beaucoup plus tard.

Les fonctions de profils de pics sont calculées et ajustées aux pics observés, en utilisant comme variables: les caractéristiques instrumentales et paramètres de structure de l'échantillon (paramètres de maille, positions atomiques...). L'affinement se fait par la méthode des moindres carrés et minimise la fonction:

$$M = \sum w_i \cdot (y_i - y_{ci})^2$$

où  $w_i$ : poids affecté à chaque pas individuel d'intensité  $y_i$

$y_i$ : intensité observée au pas  $i$

$y_{ci}$ : intensité calculée au pas  $i$

Le calcul des intensités est déterminé comme étant la somme de toute les contributions des réflexions de Bragg et du bruit de fond et a pour expression:

$$y_{ci} = y_{bi} + \sum_{\Phi=1}^{phases} S_{\Phi} \cdot \sum_{k=k_1}^{k_2} j_{\Phi k} \cdot L_{\Phi k} \cdot O_{\Phi k} \cdot |F_{\Phi k}|^2 \cdot \Omega_{i\Phi k}$$

La première sommation concerne toutes les phases contenues dans l'échantillon et la deuxième, toutes les réflexions voisines de  $k_1$  à  $k_2$  contribuant à l'intensité au pas  $i$ .

avec  $y_{bi}$ : intensité du bruit de fond à la position  $2\theta_i$

et pour une phase  $\Phi$ :

$S$ : facteur d'échelle

$j_k$ : facteur de multiplicité

$L_{pk}$ : facteur de Lorentz

$O_k$ : facteur d'orientation préférentielle

$|F_k|$ : facteur de structure

$\Omega_{ik}$ : décrit la fonction de profil de pic qui approche les effets instrumentaux et les paramètres de l'échantillon

Le bruit de fond peut être estimé par extrapolation linéaire entre deux points où aucun pic n'apparaît ou par affinement de paramètres d'une fonction empirique.

Pour estimer la bonne concordance entre le spectre observé et celui calculé, plusieurs mesures résiduelles dont le test du  $\chi^2$  sont effectuées:

$$R_p = \frac{\sum |y_i - y_{ci}|}{\sum y_i} \quad \text{: facteur de profil}$$

$$R_{wp} = \left( \frac{M}{\sum w_i \cdot y_i^2} \right)^{1/2} \quad \text{facteur de profil pondéré}$$

$$\chi^2 = \frac{M}{N - P + C} \quad \text{où N, P et C sont respectivement le nombre d'informations (mesures), le nombre de paramètres affinés et le nombre de contraintes}$$

$$R_e = \frac{R_{wp}}{\sqrt{\chi^2}}$$

$\chi^2$  doit converger vers 1 et les autres facteurs doivent être minimisés.

Dans l'expression générale de l'intensité calculée  $y_{ci}$  au pas  $i$ , le facteur d'échelle a pour expression:

$$S_j = \frac{c'}{\mu} \left( \frac{V}{V_c^2} \right)_j = \frac{c' \cdot \rho'}{\mu'} \left( \frac{V}{\rho \cdot V_c^2} \right)_j$$

avec  $\rho$ : densité de la substance solide

$\mu$ : coefficient d'absorption linéaire de la substance solide

$\rho'$ : densité de l'échantillon en poudre

$\mu'$ : coefficient d'absorption linéaire de l'échantillon en poudre

$c$  et  $c'$ : constantes expérimentales

masse de la phase présente dans l'échantillon:  $(\rho'V)_j$

masse de la phase dans l'unité de cellule:  $(\rho V_c)_j$

$$\text{alors: } S_j \propto \frac{m_j}{(Z \cdot M \cdot V_c)_j}$$

avec  $M_j$ : masse par unité de formule de la phase  $j$

$Z_j$ : nombre de l'unité de formule par unité de cellule

Ceci montre que sur les échantillons ayant une absorption négligeable ou semblable pour tous les constituants, les masses  $m_j$  des différentes phases présentes dans l'échantillon sont proportionnelles au produit  $S_j \cdot (Z \cdot M \cdot V_c)_j$ . Si la somme des poids de chaque phase est ramenée à l'unité:

$$W_j = \frac{S_j \cdot (Z \cdot M \cdot V_c)_j}{\sum_{i=1}^N S_i \cdot (Z \cdot M \cdot V_c)_i}$$

avec  $S_j$ : facteur d'échelle affiné sous RIETVELD de la phase j

$Z_j$ : nombre de formule par unité de cellule de la phase j

$M_j$ : masse de l'unité de formule de la phase j

$V_{c_j}$ : volume de l'unité de cellule de la phase j

Cette relation fournit le poids relatif de chacun des composants et la fraction de poids absolu.

---

### Références bibliographiques

- i M. Levain, Powder diffraction, *Formation permanente CNRS*, Nantes, 1993
- ii J. Pannetier, Techniques of analysis of powder diffraction patterns, *Formation permanente CNRS*, Nantes, 1993
- iii K. Harris, R. Hill, D. Rand, *Journal of the Electrochemical Society*, 131 (1984) 474
- iv P. Young, *The Rietveld method*, Oxford Science Publications, 1993





## FICHES D'IDENTIFICATION DES COMPOSES CRISTALLINS:

 $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>,  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, PbSO<sub>4</sub>

Ces fiches d'identification sont issues du fichier PDF et ont pour référence: 37-517 pour  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>, 41-1492 pour  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> et 36-1461 pour PbSO<sub>4</sub>.

37-517	JCPDS-ICDD Copyright (c) 1995	PDF-2 Sets 1-45 database	Quality. °		
			d Å	Int.	h k l
alpha-PbO <sub>2</sub>					
Lead Oxide			3.822	22	1 1 0
			3.1324	100	1 1 1
			2.9731	9	0 2 0
			2.7329	17	0 0 2
			2.6121	19	0 2 1
Rad: CuK $\alpha$ 1	Lambda: 1.5405	Filter:	d-sp: Calculated		
Cutoff:	Int: Calculated	I/Icor:			
Ref: Hill, R., J. Power Sources, 9 55 (1983)			2.4946	12	2 0 0
			2.2228	9	1 1 2
			2.0119	7	0 2 2
			1.9114	7	2 2 0
			1.8422	28	2 0 2, 1 3 0
Sys: Orthorhombic	S.G.: C				
a: 4.9898(3)	b: 5.9474(4)	c: 5.4656(3)	A:	C:	
A:	B:	C:	Z:	mp:	
Ref: Hill, R., Mater. Res. Bull., 17 769 (1982)					
Dx:	Dm:	SS/POM: F14=176(.004,20)			
			1.8040	18	2 2 1
			1.6444	15	1 1 3
			1.5661	5	2 2 2
			1.5534	6	0 2 3
ea:	nwB:	ey:	Sign:	2V:	
Ref:					
Integrated intensities. C.D. Cell: a=5.466, b=5.947, c=4.990, a/b=0.9190, c/b=0.8390, S.G.=A. PSC: oC?. Mwt: 239.20. Volume[CD]: 162.20.					

Strong lines: 3.13/X 1.84/3 3.82/2 2.61/2 1.80/2 2.73/2 1.64/2 2.49/1

Annexe 2

35-1222

JCPDS-ICDD Copyright (c) 1995 PDF-2 Sets 1-45 database

Quality: i

				d A	Int.	h k l			
beta-PbO <sub>2</sub>				3.51	100	1	1	0	
Lead Oxide				2.80	95	0	1	1	
Plattnerite, syn				2.48	30	0	2	0	
				1.855	70	1	2	1	
				1.755	16	2	2	0	
Rad: CuKα	Lambda: 1.54184	Filter: Mono.	d-sp: Diff.	1.690	7	0	0	2	
Cutoff:	Int: Diffractometer	I/Icor:		1.570	16	1	3	0	
Ref: Harada, H. et al., J. Appl. Crystallogr., 14 141 (1981)				1.525	20	1	1	2	
				1.490	18	0	3	1	
				1.398	10	0	2	2	
Sys: Tetragonal	S.G.: P42/mnm (136)			1.275	14	2	3	1	
a: 4.961(2)	b:	c: 3.385(2)	A:	1.240	5	0	4	0	
A:	B:	C:	Z: 2	1.218	9	2	2	2	
Ref: Ibid.			mp: .6823	1.168	4	3	3	0	
Dx: 9.53	Dm: 9.58	SS/POM: F27=8(.066,53)		1.150	12	1	3	2	
ea:	nwB:	ey:	Sign: 2V:	1.133	14	1	4	1	
Ref:				1.110	12	2	4	0	
				1.100	*	0	1	3	
Color: White				1.005	14	1	2	3	
O2Ti type. PSC: tP6. Mwt: 239.20. Volume[CD]: 83.31.				0.972	4	1	5	0	
				0.961	5	3	3	2	
				0.952	12	0	5	1	
				0.928	16	[	4	2	2]
				0.889	9	2	5	1	
				0.873	9	[	3	2	3]

d A	Int.	h k l	d A	Int.	h k l	d A	Int.	h k l
0.8453	14	[ 0 0 4 ]						
0.8230	18	[ 4 1 3 ]						

Strong lines: 3.51/X 2.80/X 1.86/7 2.48/3 1.53/2 1.49/2 0.82/2 1.76/2

Annexe 2

36-1461

JCPDS-ICDD Copyright (c) 1995

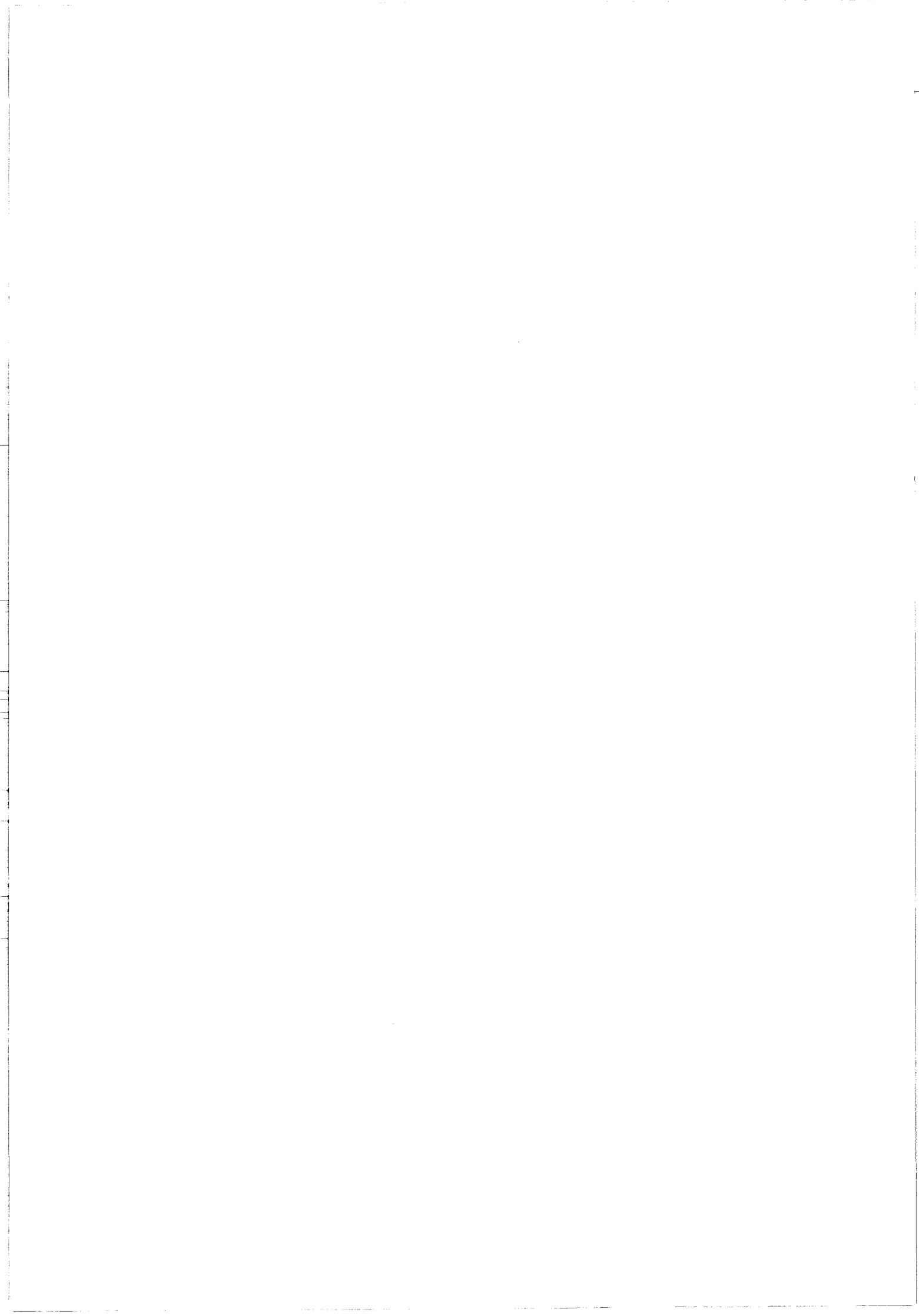
PDF-2 Sets 1-45 database

Quality: \*

		d Å	Int.	h k l		
PbSO <sub>4</sub>						
Lead Sulfate						
Anglesite, syn						
Rad: CuKα		Lambda: 1.540598		Filter: Mono.		d-sp: Diff.
Cutoff: 17.7		Int: Diffractometer		I/Icor:		
Ref: McMurdie, H. et al., Powder Diffraction, 1 70 (1986)						
-----						
Sys: Orthorhombic		S.G.: Pbnm (62)				
a: 6.9575(5)	b: 8.4763(5)	c: 5.3982(4)	A: 0.8208	C: 0.6369		
A:	B:	C:	Z: 4	mp:		
Ref: Ibid.						
Dx: 6.33		Dm:		SS/FOM: F30=110(.007,39)		
-----						
ea: 1.8771		nwB: 1.8826		ey: 1.8937		Sign: + 2V: 75 deg.
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., II (1951)						
-----						
Color: Colorless						
Peak height intensities. The mean temperature of data collection was 25.5 C.						
References to other earlier patterns will be found in reference (3). CAS no.: 7446-14-2. Made by adding an aqueous solution of Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> to one of Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> and filtering off the precipitate. Optical data is the average of single-crystal measurements. sigma(Iobs)=+/-3. The structure was determined by James, Wood (1) and refined by Miyake et al. (2). 04PbS type. Barite group, barite subgroup. Si, FP used as internal standards. PSC: 0P24. To replace 5-577 (3). Structure references: 1. James, R., Wood, W., Proc. R. Soc. London, Ser. A, 109A 598 (1925); 2. Miyake, M. et al., Am. Mineral., 63 506 (1978). Additional powder pattern reference: 3. Swanson, H., Fuyat, R., Ugrinic, G., Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 3 67 (1954). Mwt: 303.26. Volume[CD]: 318.35.						

d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l
1.8793	8	1 3 2	1.5240	1	2 5 0	1.3687	14	3 5 0
1.7928	19	3 3 0	1.4932	23	3 3 2	1.3666	<1	0 6 1
1.7421	8	1 0 3	1.4826	1	1 3 3	1.3496	8	0 0 4
1.7226	2	3 1 2	1.4667	8	2 5 1	1.3472	7	5 0 1
1.7161	4	2 4 1	1.4620	7	4 0 2	1.3410	8	1 6 1
1.7041	19	4 1 0	1.4405	12	4 1 2	1.3306	2	5 1 1
1.7013	16	3 3 1	1.4286	8	4 3 1	1.3267	3	3 5 1
1.6562	9	0 2 3	1.4219	<1	3 0 3	1.3220	3	5 2 0
1.6472	4	1 5 0	1.4123	<1	0 6 0	1.3044	3	4 4 1
1.6251	7	4 1 1	1.4060	3	1 5 2	1.2859	6	0 2 4
1.6210	22	1 4 2	1.4020	15	3 1 3	1.2840	3	5 2 1
1.6113	12	1 2 3	1.3911	8	2 3 3	1.2757	1	2 4 3
1.5753	2	1 5 1	1.3845	4	1 6 0			
1.5703	7	2 1 3	1.3818	2	4 2 2			
1.5420	1	4 2 1	1.3717	8	0 4 3			

Strong lines: 2.07/X 3.01/9 3.33/7 2.03/6 3.22/5 4.24/5 4.27/5 2.70/4



## DIFFRACTION DES RAYONS X: ANALYSE QUANTITATIVE

### LE LOGICIEL FULLPROF

Le logiciel FULLPROF développé par J. Rodriguez-Carvajal à LLB (CEA CNRS) se commande à partir d'un fichier pilote dont l'extension est .PCR. Dans ce fichier sont entrées les données concernant l'échantillon analysé tels que le nombre de phases, leur groupe spatial, leurs paramètres de maille ainsi que les conditions expérimentales utilisées lors de l'enregistrement du diffractogramme tels que la radiation, le pas d'avancement. Ce fichier donne également les paramètres de profil des pics.

```

echantillon PAM 94012 CaSn1 surcharge 7+ milieu
  0  5  2  0  0  0  1  1  0  0  1  0  0  0
  0  0  1  1  1  0  0  0  1  1  0  1  1  1  0  0
  1.789010 1.792890 0.5140 20.0000 6.0000 1.0000 0.0000 30.00 0.0000
  6 0.30 0.65 0.65 0.65 0.65 24.0000 0.020 100.000 0.000 0.000
  17
  0.0000 0.00 -0.0192 91.00 0.0000 0.00 0.0000 0.00 0.0000 0.0
  368.55 -327.43 123.56 -15.085 0.00000 0.00000
  51.000 61.000 71.000 81.000 0.000 0.000
PbO2 beta
  2  0  0  1.0 1.0 1.0  0  2  0  0  0  478.40  0  5  0
P 42/M N M
Pb PB 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.12500 0  0
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
  0.00550 0.00550 0.00500 0.00030 0.00000 0.00000
  0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
O  O 0.32233 0.32233 0.00000 0.00000 0.25000 0  0
      31.00 31.00 0.00 0.00 0.00
  0.00970 0.00970 0.00800 -0.00500 0.00000 0.00000
  0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
.758E-03 0.8552 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0 Scale ETA Bov Strain
  11.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
  0.13676-0.15975 0.10393 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0 U V W X Y Siz12
  0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
  4.954561 4.954561 3.380348 90.000000 90.000000 90.000000 Cell params
  101.00 101.00 111.00 0.00 0.00 0.00
  1.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0 O1 O2 InsAs. As+Shift
  0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
PbO2 alpha
  2  0  0  1.0 1.0 1.0  0  2  0  0  0  956.80  0  5  0
P B C N
Pb PB 0.00000 0.17668 0.25000 0.80000 0.50000 0  0
      0.00 41.00 0.00 0.00 0.00
  0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
  0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
O  O 0.26856 0.40100 0.42480 1.20000 1.00000 0  0
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
  0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
  0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
.952E-04 1.2231 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0 Scale ETA Bov Strain
  21.00 171.00 0.00 0.00 0.00 0.00
  0.90222-0.92482 0.35433 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0 U V W X Y Siz12
  0.00 161.00 151.00 0.00 0.00 0.00
  4.988123 5.943564 5.452141 90.000000 90.000000 90.000000 Cell params
  121.00 131.00 141.00 0.00 0.00 0.00
  1.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0 O1 O2 InsAs. As+Shift
  0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00

```

Après affinement des paramètres, les résultats sont regroupés dans un fichier dont l'extension est .SUM. On y trouve tous les résultats des affinements ainsi que les fractions massiques des phases cristallines présentes.

```
=> PROGRAM FULLPROF (Version 2.4-Nov93-LLB JRC)
Date: 03/14/96 Time: 10:17:21.42

=> PCR file code: 103
=> DAT file code: 103
=> Title:echantillon FAM 94012 CaSn1 surcharge 7+ milieu

==> CONDITIONS OF THIS RUN:

=> Refinement of X-ray powder diffraction data
=> The 5th default profile function was selected
=> Data supplied in free format
=> Wavelengths: 1.78901 1.79289
=> Base of peaks: 2.0*HW* 6.00
=> Cos(Monochromator angle)= 1.0000
=> Absorption correction (muR-eff): 0.0000
==> Angular range, step and number of points:
    2Thmin: 24.0000 2Thmax: 100.0000 Step: 0.0200 No. of points: 3601
=> Crystal Structure Refinement for phase: 1
=> Crystal Structure Refinement for phase: 2
=> Scar: 3.8039

==> RESULTS OF REFINEMENT:

=> No. of fitted parameters: 17

=> Phase No. 1 PbO2 beta P 42/M N M

=> No. of reflections: 41

==> ATOM PARAMETERS:

Name x sx y sy z sz B sB occ. socc.
Pb 0.00000( 0) 0.00000( 0) 0.00000( 0) 0.000( 0) 0.125( 0)
O 0.32233( 217) 0.32233( 217) 0.00000( 0) 0.000( 0) 0.250( 0)

=> Anisotropic Betas*1E04

Name B11 B22 B33 B12 B13 B23
sB11 sB22 sB33 sB12 sB13 sB23
Pb 55.0 55.0 50.0 3.0 0.0 0.0
0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
O 97.0 97.0 80.0 -50.0 0.0 0.0
0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0

==> PROFILE PARAMETERS:

=> Cell parameters :
4.95456 0.00018
4.95456 0.00018
3.38035 0.00016
90.00000 0.00000
90.00000 0.00000
90.00000 0.00000

=> Overall scale factor : 0.000758234 0.000003457
=> ETA(p-V) or M(P-VII) : 0.85520 0.00000
=> Overall Tem. factor : 0.00000 0.00000
=> Halfwidth parameters : 0.13676 0.00000
-0.15975 0.00000
0.10393 0.00000

=> Preferred orientation: 1.00000 0.00000
```

Annexe 3

```

=> Strain parameters      :      0.00000      0.00000
                           0.00000      0.00000
                           0.00000      0.00000
=> Size parameters      :      0.00000      0.00000
                           0.00000      0.00000
=> Phase No. 2 PbO2 alpha
=> No. of reflections:    103

==> ATOM PARAMETERS:

Name  x      sx      y      sy      z      sz      E      sE      occ.  occ.
Pb    0.00000( 0)  0.17669( 71)  0.25000( 0)  0.800( 0)  0.500( 0)
O     0.26856( 0)  0.40100( 0)  0.42480( 0)  1.200( 0)  1.000( 0)

==> PROFILE PARAMETERS:

=> Cell parameters      :
                           4.98812      0.00094
                           5.94356      0.00121
                           5.45214      0.00091
                           90.00000      0.00000
                           90.00000      0.00000
                           90.00000      0.00000

=> Overall scale factor :      0.000095182      0.000001240
=> ETA(p-V) or M(P-VII) :      1.22312      0.04467
=> Overall Tem. factor  :      0.00000      0.00000
=> Halfwidth parameters :      0.90222      0.00000
                           -0.92482      0.03335
                           0.35433      0.01869

=> Preferred orientation:      1.00000      0.00000
                           0.00000      0.00000

=> Asymmetry parameter  :      0.00000      0.00000
=> X and Y parameters   :      0.00000      0.00000
                           0.00000      0.00000

=> Strain parameters    :      0.00000      0.00000
                           0.00000      0.00000
                           0.00000      0.00000

=> Size parameters     :      0.00000      0.00000
                           0.00000      0.00000

==> GLOBAL PARAMETERS:

=> Zero-point:          0.0000  0.0000
=> Background Polynomial Parameters ==>
                           369.554      3.04209
                           -327.426      4.87472
                           123.561      2.40517
                           -15.0855      0.359269
                           0.000000      0.000000
                           0.000000      0.000000

=> Sample displacement (DISP) : -0.0192  0.0018
=> Sample transparency (TRANSP): 0.0000  0.0000

==> RELIABILITY FACTORS:

=> Cycle: 3 => MaxCycle: 6
=> N-P+C: 3784
=> Rp: 9.70      Rwp: 12.6      Rexp: 6.75 Chi2: 3.50      L.S. refinement
=> Conventional Rietveld R-factors ==>
=> Rp: 21.6      Rwp: 22.6      Rexp: 12.11 Chi2: 3.50
=> Deviance: 0.138E+05      Dev* : 3.643
=> DW-Stat.: 0.6336      DW-exp: 1.9082
=> Phase: 1

```



*Annexe 3*

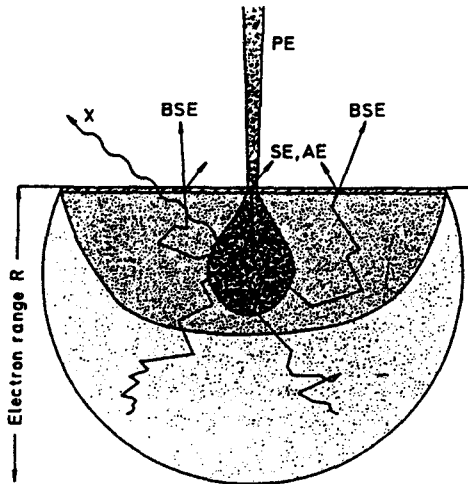
---

= Bragg R-factor: 9.13	Vol: 82.930	Fract (%): 67.16
=> Rf-factor= 7.65	ATZ: 478.400	Brindley: 1.0000
=> Phase: 2		
=> Bragg R-factor: 20.9	Vol: 161.641	Fract (%): 32.84
=> Rf-factor= 22.9	ATZ: 956.800	Brindley: 1.0000

## ANALYSES MICROSCOPIQUES

### 1. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

Lorsque la sonde électronique ou faisceau d'électrons primaires frappe l'échantillon, il y a des interactions électrons - matière produisant des électrons Auger, secondaires, rétrodiffusés et des photons  $X^{i,ii,iii}$  (figure 1).



*Fig. 1: Origine et zone d'échappement des électrons secondaires (SE), rétrodiffusés (BS), Auger (AE) et photons X (X) sous l'effet de l'interaction électrons primaire (PE) - matière*  
*Origin and information depth of secondary electrons (SE), backscattered electrons (BS), Auger electrons (AE) and X-ray quanta (X) in the diffusion cloud of electrons range for normal incidence of primary electrons (PE)*

Les électrons secondaires, peu énergétiques et très nombreux donnent des renseignements sur le contraste topographique. La zone de la quelle ils sont issus de l'échantillon a une faible profondeur et un diamètre de celle de la sonde (zone d'échappement).

Les électrons rétrodiffusés ou BSE (Backscattered Electrons) sont peu nombreux mais très énergétiques et ont une zone d'échappement plus importante. Ils donnent, de ce fait, une mauvaise résolution en mode topographique. Mais le nombre d'électrons produits étant sensible au numéro atomique pondéré par la concentration des éléments concernés, va donner lieu à un contraste chimique qui se traduira sur l'écran par un niveau de gris plus foncé pour un numéro atomique d'une valeur plus faible.

### 2. SPECTROSCOPIE A DISPERSION DE LONGUEUR D'ONDE WDS (wavelength dispersion spectroscopy)

Les photons X émis lors du choc d'un faisceau d'électrons primaires avec la matière sont caractérisés par leur énergie  $E_0$  ou leur longueur d'onde  $\lambda$  qui dépendent de l'élément duquel ils sont issus. Pour les analyser, deux systèmes peuvent être alors utilisés: le détecteur en énergie (EDS: Energy Dispersive Spectrometer) et le détecteur en longueur d'onde (WDS: Wavelength Dispersive Spectrometer).

Un spectromètre à sélection d'énergie est composé d'un détecteur semi-conducteur (diode) qui absorbe les photons X d'énergie  $E_0$  et s'accompagne de l'émission d'un photoélectron de même énergie qui donnera naissance à des paires électrons - trous. La totalité du spectre X est ainsi récolté et est transmis à un analyseur multicanal qui classe les différentes raies du spectre en fonction de leur énergie.

Un spectromètre à dispersion de longueur d'onde est composé (figure 2) d'un cristal analyseur chargé de séparer les photons X en fonction de leur longueur d'onde et d'un compteur proportionnel chargé de récolter les photons sélectionnés par le cristal analyseur. Le rayon X est réfléchi par le cristal analyseur. Si ce dernier se trouve en incidence de Bragg, il est réfléchi et focalisé sur la fenêtre d'entrée du détecteur où son intensité sera alors mesurée.

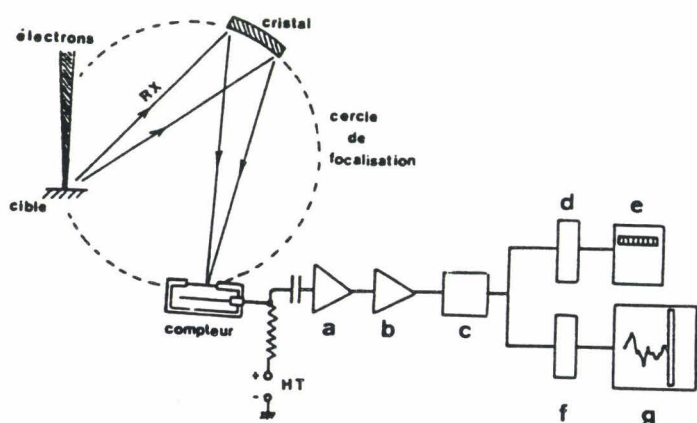


Fig. 2: Schéma d'un spectromètre de rayons X à dispersion de longueur d'onde  
X-ray wavelength dispersion spectrum

Ces deux méthodes de détection permettent chacune une analyse qualitative et quantitative d'un élément A présent dans le matériau. Différentes caractéristiques distinguent pourtant ces deux techniques:

L'EDS emploie une sonde de taille plus importante que le WDS.

Les concentrations sont obtenues à 1% près par analyse quantitative en EDS et à 0,01% près en WDS.

L'acquisition d'un spectre en EDS est beaucoup plus rapide qu'en WDS.

Les échantillons analysés ayant de faibles teneurs en éléments alliés sont donc examinés sous WDS même si ce moyen d'investigation est lourd en temps de manipulation.

L'analyse quantitative d'un élément A dans un composé analysé se fait par comparaison de l'intensité du rayonnement qui en est issu avec celle provenant d'un échantillon témoin dont

la teneur en élément A est exactement connue. Cette comparaison directe donnera une concentration massique brute de l'élément A dans le composé. Les résultats seront soumis à une correction « ZAF » qui fait intervenir:

Z: correction liée au numéro atomique

A: correction d'absorption des photons X

F: correction de fluorescence

Ces corrections sont réalisées à partir d'un logiciel informatique.

Des analyses ponctuelles de la composition chimique ainsi que l'établissement de cartes de répartition d'éléments sont réalisés à l'aide d'un spectromètre à dispersion de longueur d'onde CAMEBAX

Les échantillons témoins utilisés au cours des analyses sont:

pour le plomb:  $(\text{PbCl})\text{Pb}_4(\text{VO}_4)_3$  la vanadilite

pour l'étain:  $\text{SnO}_2$

pour l'antimoine: Sb pur

pour le soufre:  $\text{ZnS}$

pour le calcium:  $\text{Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_9)$  la wollastonite

La quantification de l'oxygène se fait par différence (le % des éléments analysés + celui de l'oxygène = 100).

Les différents pourcentages qui sont trouvés, notamment en plomb, oxygène et soufre donnent la composition de la phase analysée. Le tableau 1 suivant donne les pourcentages atomiques et massiques des phases rencontrées:

	% atomique			% massique		
	Pb	O	S	Pb	O	S
<b>Pb</b>	100	0	0	100	0	0
<b>PbO</b>	50	50	0	93	7	0
<b>PbO<sub>2</sub></b>	33	67	0	87	13	0
<b>PbSO<sub>4</sub></b>	17	66	17	66	23	11

Tableau 1: Pourcentages massiques et atomiques en éléments constituant les phases pouvant être rencontrées

*Weight and atomistic percentages of elements which are found in different phases*

PbO et PbO<sub>2</sub> se distinguent par leur teneur en oxygène alors que PbO<sub>2</sub> et PbSO<sub>4</sub> se différencient surtout par la teneur en azote.

### Références bibliographiques

---

- i M. Ammou, *Microcaractérisation des solides*, CNRS, 1989
- ii F. Maurice, L. Meny, R. Tixier, *Microanalyse et microscopie électronique à balayage*, les éditions de Physique, 1987
- iii L. Reimer, *Scanning electron microscopy*, Ed. P.W. Hawkes, Vol 45, 1985

**RESUME**







**RESUME**

Les batteries plomb / acide ont parfois une durée de vie plus courte que celle espérée. L'origine de ce phénomène, appelé Perte de Capacité Préaturée, a été localisée à la plaque positive.

Des essais de cyclage et de surcharge sur des batteries industrielles ont été menés dans le but d'identifier et de comprendre les mécanismes de dégradations qui sont responsables de la chute de capacité. Des analyses de la plaque positive, au coeur de la matière active et à l'interface grille / matière active, ont été réalisés tout au long de la vie des batteries et ont permis de conclure quant aux mécanismes intervenant lors de la fin de vie.

La chute de capacité des batteries lors du test de cyclage a été attribuée à la formation d'agrégats isolés de matière active positive. Les agglomérats isolés ne peuvent plus participer aux réactions électrochimiques de charge et de décharge. Ce phénomène a été modélisé à partir du mécanisme de frittage en considérant cependant un processus lié à la nature du test de cyclage.

La corrosion intergranulaire généralisée de la grille positive entraîne la chute de capacité des batteries testées en surcharge. Cette corrosion implique une déformation importante de la grille et la matière active s'en détache alors progressivement. La grille ne peut plus jouer son rôle de collecteur - distributeur de courant.

**MOTS CLEFS:** batterie plomb / acide, matière active positive, interface grille / matière active positive, frittage, corrosion

**ABSTRACT**

The life time of the lead / acid batteries is sometimes shorter than expected. This phenomenon, called Premature Capacity Loss, occurs at the positive plate.

Cycling and floating tests on industrial batteries have been carried out in order to identify and understand the degradation mechanisms which are responsible for the loss of capacity. Analyses of the positive plate, in the positive active material and at the grid / active material interface, have been performed during the life of the batteries and allow to conclude about the mechanisms which take place at the end of life.

The loss of capacity of the batteries during the cycling test has been attributed to the formation of isolated positive active material aggregates. These isolated agglomerates can no longer participate to the charge / discharge electrochemical reactions. This phenomenon has been modelized from the sintering mechanism considering a process linked to the nature of the cycling test.

The important intergranular corrosion of the positive grid causes the loss of capacity of the batteries tested on float. An important distorsion of the grid is then created and the active material removes from it. The grid can no longer collecte and distribute the current.

**KEY WORDS:** Lead / acid battery, positive active material, grid / positive active material interface, sintering, corrosion

