

VERS UNE NOUVELLE GENERATION D'ACCUMULATEURS NICKEL-FER

J. LEONARDI

SAFT, 111 Boulevard Alfred Daney, 33074 Bordeaux (France)

(Reçu le 7 septembre 1983)

Résumé

Associée à une électrode positive frittée optimisée, une nouvelle électrode de fer permet de proposer, avec toutes les garanties de faisabilité industrielle, une nouvelle génération d'accumulateurs nickel-fer de hautes performances:

Energie massique $> 60 \text{ W h kg}^{-1}$
Energie volumique $> 120 \text{ W h dm}^{-3}$
Puissance massique $> 150 \text{ W kg}^{-1}$
Durée de vie > 2000 cycles

Summary

The combination of an optimized sintered nickel positive electrode with an improved iron electrode has produced a new generation of high performance nickel-iron batteries for which industrial manufacturing feasibility has been demonstrated:

Energy-to-weight ratio $> 60 \text{ W h kg}^{-1}$
Energy-to-volume ratio $> 120 \text{ W h dm}^{-3}$
Power-to-weight ratio $> 150 \text{ W kg}^{-1}$
Cycle life > 2000 cycles

Le problème du stockage de l'énergie, au sens large du terme, retient depuis près d'une décennie l'attention des pays industrialisés. Les incitations gouvernementales à la recherche, tant aux Etats Unis qu'en Europe et au Japon, se sont faites nombreuses. Le secteur électrochimie n'a pas été oublié, ce qui a permis qu'un effort financier notable soit consenti à la recherche fondamentale et appliquée ayant pour objectif la mise au point de 'nouveaux' générateurs électrochimiques réversibles. Bien souvent le terme 'nouveau' induit l'idée d'une performance technique. Il s'agit là,

certes, d'une composante essentielle de toute innovation mais elle est loin d'être la seule.

En effet, la réussite technique ne sera véritable qu'après commercialisation. Le 'nouveau' produit devra donc présenter un plus par rapport à l'état de l'art ou couvrir de nouveaux marchés sérieusement mis en évidence. Ainsi en plus d'un bon rapport performance-coût, le nouveau produit devra tenir compte du confort qu'est en droit d'exiger l'utilisateur compte-tenu du coût du stockage de l'énergie par voie électrochimique: l'accumulateur doit être robuste et fiable.

La prise en compte de ces impératifs montre bien que l'amélioration des couples conventionnels peut encore rester une des préoccupations majeures des équipes de recherche. Il ne faudrait cependant pas négliger la poursuite du développement des systèmes Li-? 'basse' température car ceux-ci offrent sous certaines conditions d'intéressantes perspectives à moyen terme.

Les systèmes au Li 'basse' température

Du point de vue théorique la capacité massique du lithium est considérable au regard de celle des autres anodes.

	Pb	Cd	Zn	Fe	Na	Li
Capacité massique (mA h g ⁻¹)	238	480	812	960	1170	3830

Cependant du fait de sa faible densité la capacité volumique est médiocre: 4,15 A h cm⁻³ pour le Cd et seulement 2,03 A h cm⁻³ pour le Li. Ceci amène à penser que l'anode de lithium n'est attractive que pour des applications de type 'embarqué' où l'énergie massique est primordiale.

Ce point de vue est d'ailleurs partagé par une forte majorité des équipes de recherche. Il faut noter cependant que les systèmes embarqués sont généralement constitués de batteries de forte capacité: les électrodes sont de grandes surfaces. Ne risque-t-on pas alors de rencontrer les mêmes difficultés qu'avec l'électrode de Zn conventionnelle lorsqu'on essaiera de franchir l'étape laboratoire? Il ne faut pas perdre de vue que l'électrode de lithium présente les mêmes handicaps que l'électrode de zinc, comme l'a si bien montré Brummer *et al.* [1]: formation de dendrites, corrosion du solvant.

Cependant la mise au point de systèmes au lithium, avec électrolyte solide, permettrait de disposer d'accumulateurs étanches dont la capacité serait indépendante de la température. Actuellement, pour des applications de secours de systèmes électroniques fonctionnant à des températures de l'ordre de 80 °C, les capacités sont considérablement surdimensionnées.

Bien que de grands progrès aient été réalisés dans le domaine des électrolytes solides au plan de l'amélioration de la conductivité, celle-ci demeure faible. Il est peu probable que les densités de courant admissibles atteignent le même ordre de grandeur que celles qui sont classiquement obtenues avec les accumulateurs au plomb ou nickel-cadmium. Cependant dans les applications précitées les courants d'utilisation sont de l'ordre du μA . La mise au point d'un électrolyte solide permettrait de plus la réalisation de systèmes avec électrodes bi-polaires, ce qui aurait pour effet de diminuer encore le coût de ce type de batterie.

Les systèmes alcalins: nickel-cadmium, -zinc, -fer

Ces trois systèmes ont en commun l'électrolyte et l'électrode de nickel. Peu d'innovation ces derniers temps en ce qui concerne l'électrolyte si ce n'est que les ternaires Li-Na-K sont de plus en plus utilisés pour tenter de résoudre les problèmes de fonctionnement à chaud.

Par contre, l'électrode de nickel a fait l'objet au cours de ces dernières années d'importants travaux tant sur le plan technologique que physico-chimique.

L'électrode de nickel

L'imprégnation électrochimique a suscité un grand intérêt de la part des équipes de recherche mais les réalisations n'en sont qu'au stade pilote. Les difficultés rencontrées sont les suivantes:

- pour des structures (collecteurs) d'électrodes dont la porosité est figée par construction, le gain en rendement de l'hydroxyde de nickel α n'arrive pas à compenser le défaut de remplissage dû à la différence de densité entre $\alpha\text{Ni}(\text{OH})_2$ et $\beta\text{Ni}(\text{OH})_2$. Ainsi des électrodes obtenues par imprégnation chimique ou électrochimique d'une même structure frittée conventionnelle présentent pratiquement les mêmes caractéristiques en termes de capacité volumique et massique.

- la diminution de coût due à l'accroissement du rendement électrochimique du nickel que l'on serait en droit d'attendre est annihilée par le surcoût qu'entraîne le dépôt électrochimique par rapport au dépôt chimique. Il faut noter cependant qu'un tel procédé permet d'assurer les hautes performances en termes de durée de vie du système nickel-hydrogène.

Le problème de l'accroissement de porosité et de la diminution de coût des structures conventionnelles obtenues par frittage de poudre de Ni ex CO a été abordé par de nombreux laboratoires. Diverses solutions ont été proposées mais les seules qui sont à retenir sur le plan technique sont celles qui sont obtenues par nickelage chimique et/ou électrochimique de fibres métalliques ou de carbone graphitisé. Cependant, concrètement, deux difficultés sont à noter.

(1) technique: la structure fibreuse est macroporeuse, la dimension moyenne des pores est d'une centaine de μm contre dix ou vingt pour

l'électrode frittée conventionnelle. La dimension des pores est trop importante pour qu'une imprégnation chimique puisse être réalisée en peu de cycles et trop faible pour qu'un empâtage soit efficace. Une imprégnation électrochimique ne conduit alors compte-tenu de la faible conductivité du Ni^{II} qu'à un tapissage du pore, la porosité résiduelle demeure élevée et par voie de conséquence la capacité volumique est faible (de l'ordre de 250 - 300 mA h cm^{-3} contre 400 - 430 mA h cm^{-3} pour l'électrode conventionnelle).

(2) économique: un tel procédé permet en effet, à condition que les fibres soient tubulaires, de réduire de moitié la quantité de nickel inactif, mais comme celui-ci coûte deux fois plus cher (à cause du mode d'obtention) l'intérêt économique devient négligeable.

Il y a cependant lieu d'espérer qu'une nouvelle électrode de nickel verra prochainement le jour, associant une structure légère à un hydroxyde de type α dont les performances auront été stabilisées.

L'électrode de cadmium

La technologie 'plastic bonded' mise au point il y a quelques années a atteint le stade industriel. L'adoption de ce nouveau procédé conduit un gain important en nickel sans modifications majeures des caractéristiques électriques et permet de réduire très sensiblement l'investissement à consentir pour la réalisation de l'outil de production.

L'électrode de zinc

Peu de nouveautés depuis l'excellents articles de Choi et ses collaborateurs [2, 3], les technologies traditionnelles semblent avoir été abandonnées au profit de systèmes sophistiqués comme l'électrode vibrante, le zinc en circulation, etc. Il est à craindre cependant que de telles solutions qui témoignent pourtant d'une grande ingéniosité ne conduisent à proposer des objets qui feront perdre au nickel-zinc tout intérêt technico-économique.

L'électrode de fer

La chute progressive des cours du cadmium a définitivement condamné l'électrode fer-cuivre décrite par Falk et Salkind [4] et commercialisée par SAFT jusqu'en 1982. Un renouveau s'imposait. Celui-ci a commencé par une phase de recherche technologique ayant pour objectif l'élimination du cuivre et la simplification du procédé de fabrication. Cette première étape a conduit à la mise au point d'une électrode de capacité massique pratique de plus de 200 mA h g^{-1} , soit 2,5 fois plus élevée que l'électrode fer-cuivre.

Cette nouvelle électrode ne craint pas la surdécharge, et le procédé de fabrication par pressage à froid est tout à fait viable au plan industriel. Une utilisation judicieuse des additifs classiques a permis ensuite d'améliorer le comportement électrochimique du fer, notamment au cours du processus d'oxydation. La capacité massique de l'électrode a été portée à 300 mA h g^{-1} . Le rendement énergétique (A h déchargés \times tension vs.

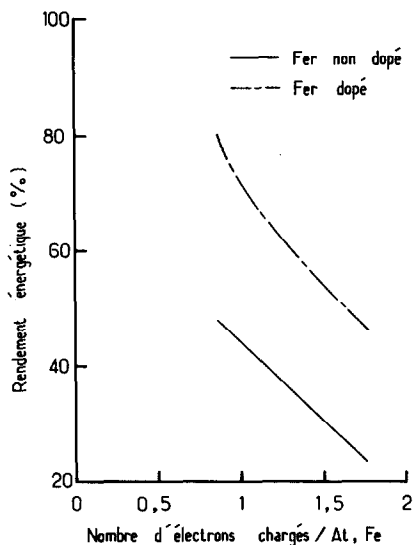


Fig. 1. Evolution du rendement énergétique en fonction de la quantité d'électricité chargée.

Hg-HgO/A h chargés \times tension vs. Hg-HgO) a été considérablement amélioré notamment pour les faibles coefficients de charge comme le montrent les courbes de la Fig. 1. On ne constate pas de modifications notables de ces caractéristiques au cours du cyclage.

Une nouvelle génération d'accumulateurs nickel-fer développée par SAFT

Ces nouvelles électrodes de fer, de haute performance, ont été associées à des électrodes frittées conventionnelles mais optimisées en ce qui concerne l'épaisseur. Il a été en effet montré qu'une extrapolation du procédé classique de fabrication des électrodes frittées positives permettait d'atteindre des épaisseurs de 2 mm sans grande modification des caractéristiques.

Les étonnantes performances en durée de vie de l'électrode de fer ont été conservées. Ainsi les essais de cyclage sur accumulateurs de 55 A h, dont les premiers résultats avaient été présentés par Labat *et al.* [5], ont été arrêtés après plus de 2000 cycles effectués à 80% de profondeur de décharge. Aujourd'hui, plus de 1000 cycles ont été obtenus sur accumulateurs de 200 A h; les essais se poursuivent.

Parallèlement un effort important de développement a conduit à la réalisation de modules industriels compacts de 6 V, 230 A h, dont voici les caractéristiques essentielles (J. Labat et J. L. Brezillon, communication interne, SAFT):

Energie massique et volumique

La variation de ces deux paramètres en fonction du régime de décharge est représentée sur les Figs. 2 et 3.

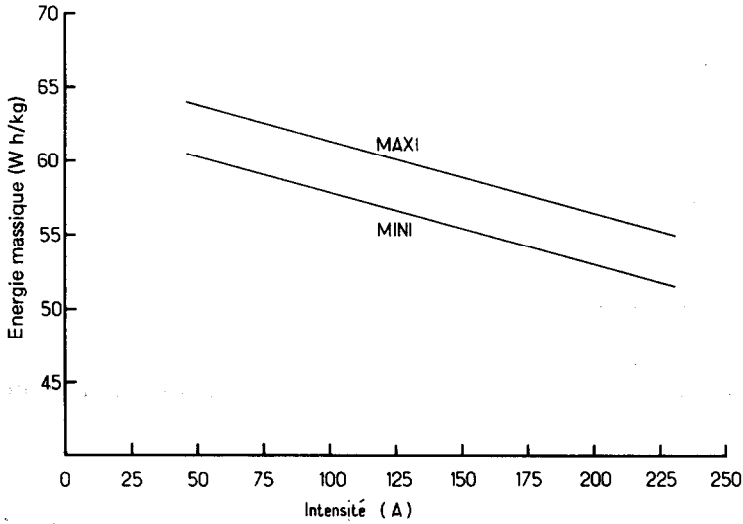


Fig. 2. Variation de l'énergie massique d'un module de 6 V, 230 A h en fonction de l'intensité de décharge (température ambiante; charge 10 h à 33 A).

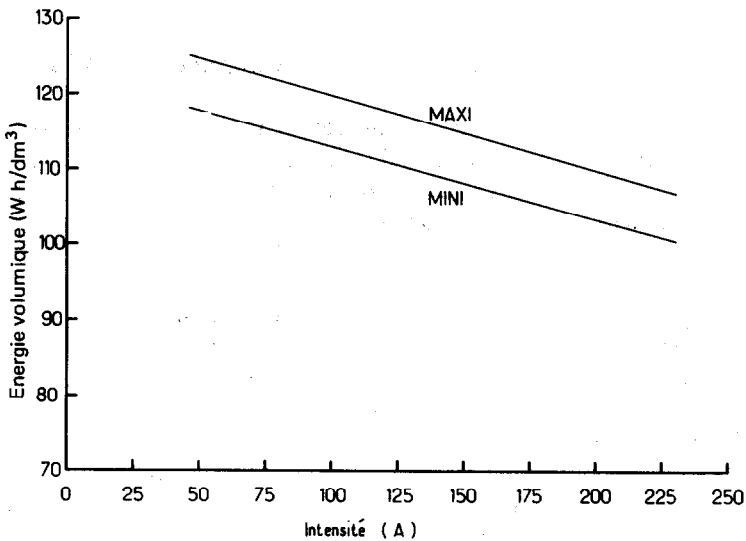


Fig. 3. Variation de l'énergie volumique d'un module de 6 V, 230 A h en fonction de l'intensité de décharge (température ambiante; charge 10 h à 33 A).

$$\begin{array}{ll}
 E_M > 60 \text{ W h kg}^{-1} & \text{à } 0,2C_5 \\
 E_M > 50 \text{ W h kg}^{-1} & \text{à } C_5 \\
 E_V > 120 \text{ W h dm}^{-3} & \text{à } 0,2C_5 \\
 E_V > 100 \text{ W h dm}^{-3} & \text{à } C_5
 \end{array}$$

Les valeurs obtenues de manière reproductible, montrent que les technologies retenues permettent d'accéder à des énergies massiques et volumiques doubles de celles des systèmes nickel-cadmium pochette.

Puissance massique

Les courbes de la Fig. 4 montrent la variation de la puissance massique en fonction de l'intensité du courant de décharge. Elles permettent de déterminer après pointes de 15 s les puissances massiques maximales:

170 W kg⁻¹ sur accumulateurs chargés

150 W kg⁻¹ sur accumulateurs à demi-déchargés

Ces valeurs sont nettement supérieures à celles qui étaient généralement attendues pour les systèmes nickel-fer, soit 100 W kg⁻¹ sur accumulateurs à demi-déchargés.

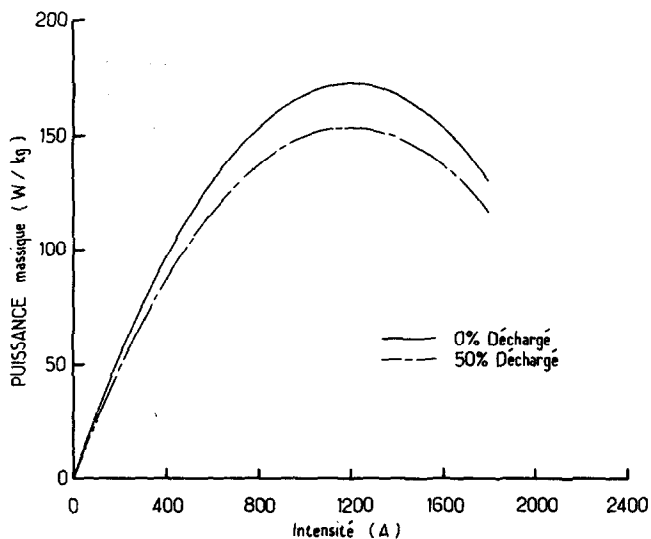


Fig. 4. Puissance massique en pointe de 15 s d'un module de 6 V, 230 A h.

Echauffement en décharge

Comme le montrent les courbes de la Fig. 5, l'élévation de température en décharge continue ne devient importante que pour des intensités de décharge égales à C₅; elle demeure cependant tout à fait compatible avec la nature des constituants utilisés.

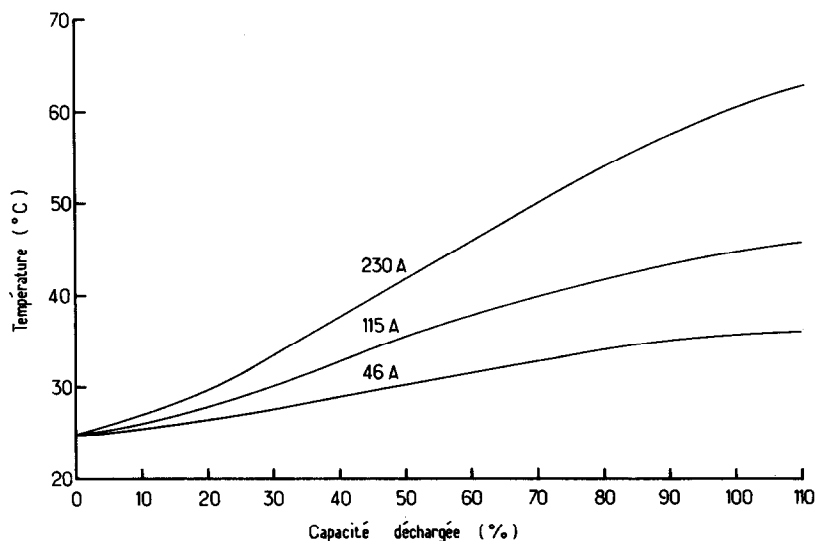


Fig. 5. Elévation de température d'un module de 6 V, 230 A h en fonction de la capacité déchargée pour diverses intensités de décharge.

Performances à basse température

L'amélioration du comportement électrochimique du système redox $\text{Fe}^0 \rightleftharpoons \text{Fe}^{\text{II}}$, ainsi que la diminution de la distance interélectrode, ont permis d'obtenir à 0 °C des performances tout à fait honorables, comme le montrent les courbes de la Fig. 6.

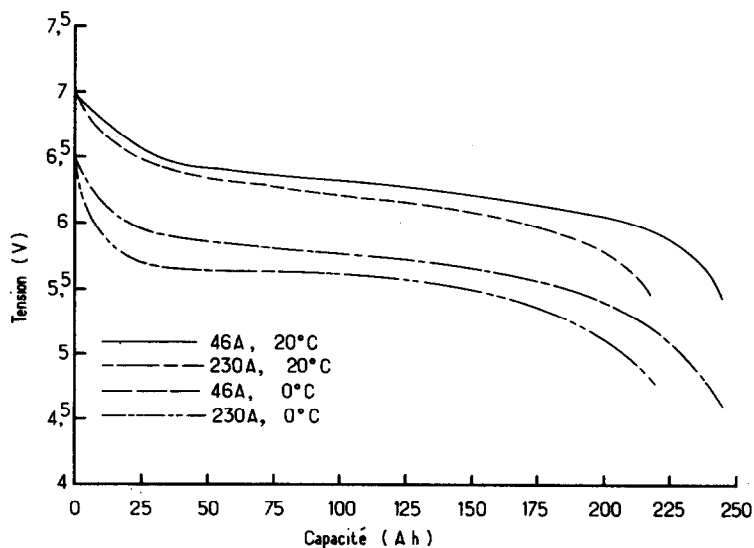


Fig. 6. Capacité et tension obtenues sur un module de 6 V, 230 A h en fonction de l'intensité de décharge et de la température.

Capacité disponible après stockage

On note sur la courbe de la Fig. 7 que l'autodécharge est limitée: elle est équivalente à celle d'un accumulateur nickel-cadmium étanche, c'est-à-dire que la perte de capacité est de l'ordre de 1% par jour de stockage. La capacité d'origine est à nouveau disponible dès la première charge.

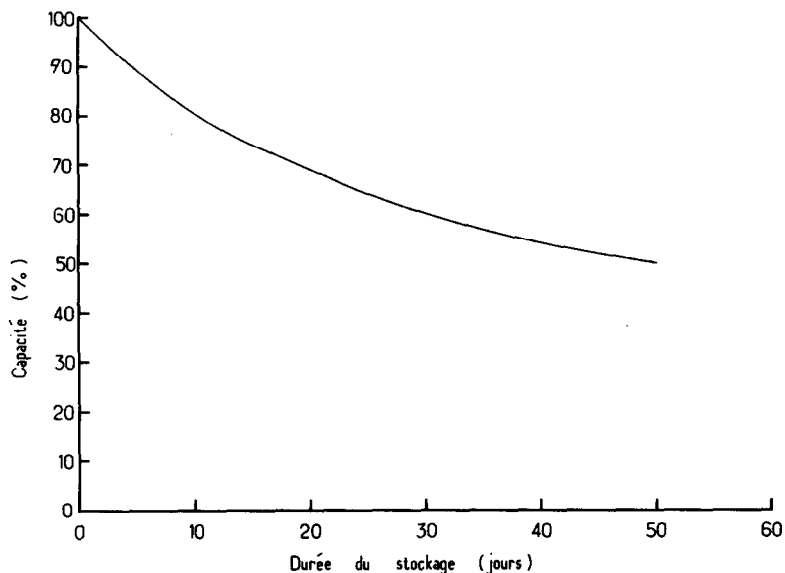


Fig. 7. Capacité disponible après stockage d'un module de 6 V, 230 A h (température ambiante).

Maintenance

Devant l'accroissement des coûts de main d'oeuvre il ne sera plus question dans quelques années d'effectuer la réfection des niveaux d'électrolyte unitairement. Un système de remplissage généralisé fiable a été mis au point; il présente en outre l'avantage d'éviter la carbonatation de l'électrolyte.

Coût

Le niveau de développement acquis permet d'affirmer avec une forte probabilité qu'un bon niveau d'industrialisation permettra d'accéder à un coût au W h qui sera de l'ordre du double de celui de l'accumulateur au plomb.

Conclusion

L'amélioration des systèmes alcalins est encore possible et peut conduire à la création de nouveaux produits. Ainsi l'accroissement des

performances de l'électrode de fer, tant sur le plan technologique que physico-chimique, a permis la création d'une nouvelle génération d'accumulateurs nickel-fer dont la viabilité industrielle a été démontrée. Les caractéristiques de ces nouveaux accumulateurs, énergie et puissance, massive et volumique, répondent, nous semble-t-il, tout à fait aux spécifications techniques du véhicule électrique européen.

Références

- 1 S. B. Brummer, G. L. Holleck et K. Abraham, *29th Power Sources Symp., Proc., 1980*, p. 199.
- 2 K. W. Choi, D. Bennion et J. Newman, *J. Electrochem. Soc.*, **123** (1976) 1616.
- 3 K. W. Choi, D. Hamby et D. Bennion, *J. Electrochem. Soc.*, **123** (1976) 1628.
- 4 S. U. Falk et A. J. Salkind, *Alkaline Storage Batteries*, Wiley, New York, 1969, p. 104.
- 5 J. Labat, J. M. Dauchier, J. C. Lemoire et L. de Bellis, in L. Andrews (ed.), *EVC Symposium VI, Proc., Baltimore, Maryland, October 21 - 23, 1981*.