

# *Grilles négatives composites pour accumulateurs au plomb*

J. C. VIALA, M. EL MORABIT, J. BOUIX, D. MICHEAUX\*, G. DALIBARD\*\*

*Laboratoire de Physicochimie Minérale I, Associé au CNRS n° 116, 43 Boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex, France*

*\*Société Brochier, 33 Avenue Franklin Roosevelt, 69150 Décines, France*

*\*\*Compagnie Européenne d'Accumulateurs, 18 Quai de Clichy, BP 306, 92111 Clichy Cedex, France*

Received 1 June 1984; revised 15 August 1984

---

A new manufacturing process of negative composite grids for lead acid accumulators is described and discussed. In this process long grid preforms are woven with both conductive carbon fibres and non-conductive glass or polypropylene fibres. Then, lead is selectively deposited on to the conductive carbon fibres by continuous electroplating and, after rinsing and drying, the composite grids are stamped out of the impregnated preforms. In these grids, the carbon fibres, embedded with lead, form the connector and the grid-bars. The non-conductive glass or polypropylene fibres provide the necessary cohesion of the woven preform before electroplating, and retention of the active material pasted into the grids. These negative composite grids are about four times lighter than the classical lead-alloy grids of similar size. They exhibit the excellent corrosion resistance and hydrogen overpotential of pure lead. Negative plates made from these grids have been subjected to CEI-type charge-discharge cycles (12 h cycles, 75% discharge depth): they have undergone more than 250 cycles without deterioration.

---

## 1. Introduction

L'augmentation de l'énergie spécifique et l'amélioration des performances des accumulateurs au plomb font depuis longtemps l'objet d'une activité de recherche soutenue. D'importants progrès ont ainsi été réalisés et on fabrique actuellement des accumulateurs au plomb ayant une énergie massique supérieure à  $40 \text{ Wh kg}^{-1}$  en 5 h de décharge. Cependant, pour des applications telles que la traction électrique de véhicules automobiles, il serait intéressant d'aller encore plus loin. Pour cela, il est nécessaire d'alléger et d'optimiser tous les composants de l'accumulateur, en particulier les grilles qui sont généralement fabriquées en alliages de plomb (Pb-Sb, Pb-Ca) et qui représentent environ 20% du poids total.

Différentes solutions ont été proposées afin de réduire le poids des grilles:

1. fabrication des grilles dans un métal à propriétés mécaniques spécifiques très supérieures à celles des alliages de plomb tel que Cu, Ti, Zr, Al,

Ni, Fe. La surface du métal est passivée, revêtue d'un métal noble ou d'une pellicule de plomb [1-9].

2. dissociation de la fonction de sustentation mécanique des matières actives assurée par une grille en matière plastique moulée, un feutre de fibres minérales ou un polymère poreux, et de la fonction de conduction électrique, assurée par une quantité minimale de plomb sous forme de fil, de fine tôle ou de couche mince [10-24].

3. utilisation pour former les barreaux des grilles, de matériaux composites à hautes propriétés mécaniques et grande résistance à la corrosion constitués de plomb pur renforcé par des fibres minérales chimiquement inertes [25-29].

Cette dernière solution présente a priori de nombreux avantages: elle permet en particulier de concevoir des grilles possédant à la fois les excellentes caractéristiques chimiques et électrochimiques du plomb doux (résistance à la corrosion, surtension d'hydrogène élevée) et des propriétés mécaniques supérieures à celles des meilleurs alliages de plomb, d'où la possibilité de réaliser un gain de poids

important [25]. Cependant, la mise en oeuvre de la technologie composite se heurte à deux difficultés: d'une part, l'élaboration d'un matériau composite à matrice métallique est une opération délicate, lente et coûteuse, de l'autre part, une grille est une pièce de dessin complexe, ce qui pose des problèmes de mise en forme.

Plusieurs chercheurs ont récemment tenté de résoudre ces problèmes dans le but de fabriquer des grilles positives allégées de longue durée de vie: ainsi, Sutula *et al.* [26], Kendall [30], Pepper et Kendall [31] ont étudié l'élaboration de barreaux composites en infiltrant par le plomb fondu des fibres de verre, de carbone et d'alumine. Angres *et al.* [27], Dacres *et al.* [28] ont examiné les caractéristiques mécaniques et la résistance à la corrosion de ces produits. Hartman et Sutula [29] ont fabriqué par coulée sous vide puis testé des prototypes de grilles positives comportant des barreaux en plomb pur renforcés par des fibres d'alumine traitées.

Pour notre part, nous nous sommes intéressés au cas des grilles négatives, qui posent moins de problèmes de corrosion et de conduction de courant que les positives, et nous avons cherché, en recourant à la technologie composite, à élaborer des grilles présentant à la fois un faible poids et une surtension d'hydrogène élevée. Pour cela, nous avons choisi d'utiliser, comme fibres de renfort, des fibres de carbone et comme méthode d'imprégnation de ces fibres par le plomb, le dépôt électrolytique, technique plus simple que l'infiltration par le métal liquide, donc mieux adaptée à une éventuelle industrialisation. Dans ce but, nous avons mis au point [32] un procédé d'élaboration de grilles négatives composites comportant trois étapes principales:

1. tissage en grande longueur de préformes de grilles à base de fibres de carbone
2. imprégnation des préformes par dépôt électrolytique de plomb en continu
3. rinçage, séchage, découpage afin de séparer les grilles.

Nous exposons dans ce travail comment sont conçues et réalisées les préformes, dans quelles conditions elles sont imprégnées par le plomb et quels résultats peuvent être obtenus.

## 2. Conception et réalisation de préformes de grilles

La manière la plus rationnelle de manipuler et de traiter à l'échelle d'une production industrielle des fibres multibrins telles que les fibres de carbone consiste à les employer sous forme d'un tissu. C'est pourquoi nous réalisons, à l'aide de ces fibres, des préformes de grilles tissées de grande longueur.

Le principal objectif étant par ailleurs d'obtenir des grilles composites de même épaisseur mais plus légères que les grilles classiques en alliages de plomb, il est exclu de confectionner des préformes comportant un nombre de barreaux supérieur ou égal à celui des grilles classiques: en effet, la densité d'un matériau composite plomb-fibres est voisine de celle du plomb [29]. Pour réduire le poids des grilles, il faut au contraire réduire le nombre de barreaux en augmentant leur écartement. Cependant, d'une part il n'est pas possible de tisser une préforme à très larges mailles présentant suffisamment de cohésion, d'autre part un plus grand écartement des barreaux pose le problème de la sustentation de pastilles de matières actives de trop grande taille. C'est pourquoi les préformes se présentent sous la forme de tissus mixtes comportant deux sortes de fibres:

1. des fibres de carbone conductrices relativement espacées destinées à recevoir un dépôt électrolytique de plomb et formant le dessin des barreaux et de la queue des grilles;
2. des fibres isolantes, en densité plus grande, intercalées entre les fibres conductrices et disposées suivant une armure gaze pour assurer la cohésion du tissu et permettre ultérieurement de renforcer les pastilles de matière active après empâtage des grilles.

Le choix des fibres de carbone comme renfort du plomb répond à différents critères: ces fibres ont une conductivité suffisante pour recevoir directement un dépôt électrolytique et résistent très bien à la corrosion par l'acide sulfurique sous polarisation négative. En outre, le potentiel rédox du carbone étant voisin de celui du plomb [33], les risques de corrosion par effet de pile galvanique sont limités. Pour l'armure gaze, nous employons des fibres isolantes de verre C ou de polypropylène qui présentent également une bonne résistance à la corrosion par l'acide sulfurique.

La préforme n° 1 schématisée sur la Fig. 1 corres-

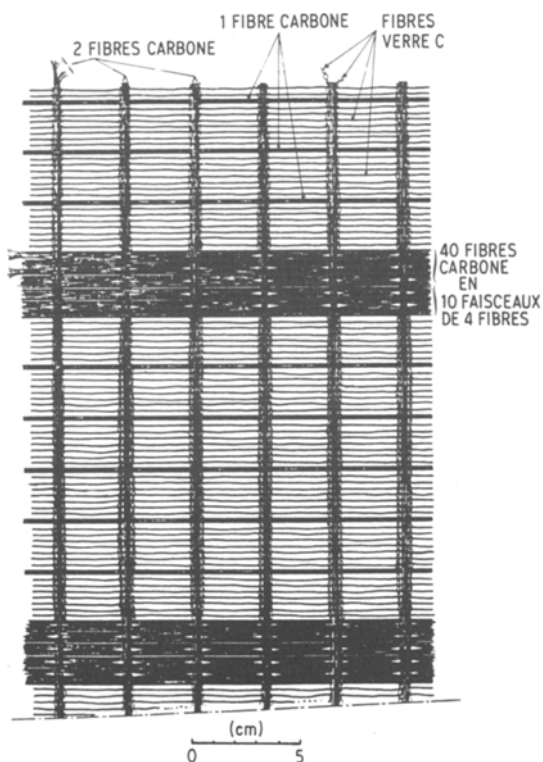


Fig. 1. Schéma de la préforme tissée n° 1.

pond à des grilles de batteries de démarrage. Elle est tissée en fibres de carbone PAN (à précurseur polyacrylonitrile) et en fibres de verre C. Les fibres de carbone PAN disposées en chaîne (verticalement) et en trame (horizontalement) sont constituées de 6000 brins de  $6-7\ \mu\text{m}$  et ont un diamètre moyen d'environ 1 mm. Les fibres de verre C disposées en trame sont formées de 1200 brins de  $10\ \mu\text{m}$ ; ces fibres ont subi une torsion de 40 tours par mètre et ont un diamètre de l'ordre de 0,4 mm. La *préforme n° 2* représentée sur la Fig. 2 correspond à des grilles au format de batteries de traction électrique. Elle est tissée à l'aide des mêmes matériaux que la précédente, mais en diffère par le fait que les barreaux verticaux ne sont pas doublés et que la queue de grille est disposée en chaîne et non en trame, ce qui limite la quantité de fibres de carbone au  $\text{dm}^2$  et réduit la fraction perdue lors du découpage des queues de grilles, une fois la préforme plombée. La *préforme n° 3* schématisée sur la Fig. 3 est tissée avec des fibres Pitch (à précurseur brai) et des fibres de polypropylène. Les fibres de carbone Pitch disposées en chaîne et en trame ont

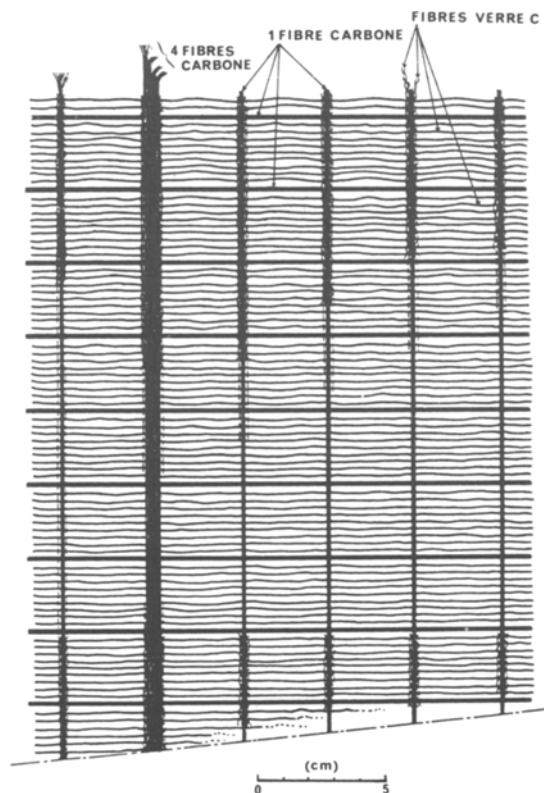


Fig. 2. Schéma de la préforme tissée n° 2.

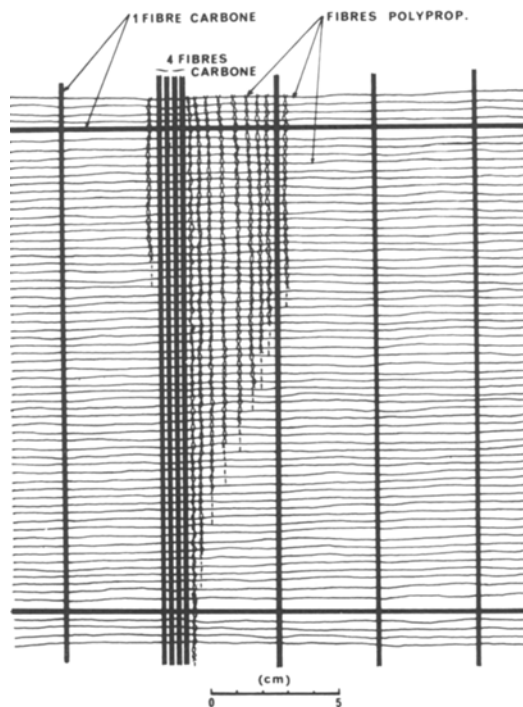


Fig. 3. Schéma de la préforme tissée n° 3.

Tableau 1. Principales caractéristiques des préformes tissées, des grilles composites et des grilles classiques correspondantes

Préformes	1	2	3
fibres de carbone conductrices	PAN T300 400 Tex	PAN T300 400 Tex	Pitch P55 310 Tex
fibres isolantes	Verrane 240 Tex	Verrane 240 Tex	Polyprop. 300 Tex
masse spécifique tissu ( $\text{g dm}^{-2}$ )	1,83	0,98	1,3
masse fibres carbone par $\text{dm}^2$ de tissu ( $\text{g dm}^{-2}$ )	1,47	0,364	0,169
fraction de fibres carbone perdue au découpage des queues de grilles	30%	$\approx 5\%$	$\approx 10\%$
<i>Grilles composites</i>			
destination	démarrage	traction	traction
dimension hors queue (cm)	$12 \times 15,5$	$18 \times 17$	$19 \times 16,5$
épaisseur en mm	1,3 – 1,8	1,3 – 1,8	1,3 – 1,8
poids en g	20 – 56	16 – 67	15 – 22
masse spécifique ( $\text{g dm}^{-2}$ )	11 – 30	5,2 – 22	4,7 – 7
épaisseur moyenne du dépôt de plomb sur fibres carbone ( $\mu\text{m}$ )	125 – 300	125 – 430	190 – 260
résistivité moyenne des barreaux plomb/ carbone ( $\mu\Omega \text{ cm}$ )	61 – 36	58 – 31	47 – 39
<i>Grilles classiques correspondantes (alliage de plomb)</i>			
dimension hors queue (cm)	$11,7 \times 15$	$18,5 \times 17,5$	$18,5 \times 17,5$
épaisseur en mm	1,3	1,5	1,5
poids en g	$\approx 80$	$\approx 70$	$\approx 70$
masse spécifique ( $\text{g dm}^{-2}$ )	45	21	21

un diamètre moyen de 1 mm (2000 brins de  $10 \mu\text{m}$ ); les fibres de polypropylène disposées en trame sont des fibres texturées de diamètre moyen 1,8 mm. Cette préforme se distingue des précédentes par le fait qu'elle ne comporte pas de barreaux horizontaux mais simplement un cadre en fibres de carbone. Le Tableau 1 précise les différentes caractéristiques de ces préformes dont l'épaisseur moyenne est comprise entre 1,2 et 1,8 mm.

### 3. Etude du dépôt électrolytique de plomb sur les préformes

Pour que les grilles composites assurent correctement leurs fonctions électriques et mécaniques tout en étant les plus légères possible, il était primordial que le dépôt de plomb sur les fibres de carbone des préformes soit lisse, continu et uniformément réparti. En outre, une bonne pénétration du plomb à l'intérieur de ces fibres pouvait augmenter la rigidité des barreaux en formant un

véritable matériau composite. Or les premiers essais de dépôts sur préforme que nous avons réalisés ont montré que la nature très particulière du substrat de dépôt posait des problèmes spécifiques. Ces problèmes sont de plusieurs types:

1. il faut tout d'abord que les solutions électrolytiques employées pour effectuer le dépôt soient chimiquement compatibles avec les fibres. Ainsi, les solutions les plus classiques au fluoborate de plomb [34], sans action sur les fibres de carbone et de polypropylène, peuvent être utilisées avec la préforme n° 3. Par contre, ces solutions attaquent les fibres de verre C, et seules des solutions chimiquement moins agressives à base de sulfamate de plomb peuvent convenir dans le cas des préformes n° 1 et 2.

2. d'autre part, les fibres de carbone présentent une résistivité non négligeable ( $1700 \mu\Omega \text{ cm}$  pour les fibres PAN T 300,  $800 \mu\Omega \text{ cm}$  pour les fibres Pitch) et, dans les préformes, elles ne sont reliées entre elles que par des contacts très imparfaits. Il

en résulte lors du dépôt des variations de potentiel d'un point à l'autre du substrat qui peuvent se traduire par d'importantes fluctuations dans la répartition du plomb.

3. en outre ces fibres de carbone sont formées d'un grand nombre de brins: 6000 brins de  $6 \mu\text{m}$  pour les fibres PAN, 2000 brins de  $10 \mu\text{m}$  pour les fibres Pitch. Elles constituent donc un substrat volumique poreux à l'intérieur duquel la diffusion des ions est lente, ce qui rend difficile leur infiltration à coeur par le plomb [35].

4. enfin, le plomb a une résistivité de  $21 \mu\Omega \text{ cm}$  très inférieure à celle des fibres et, de ce fait, les inhomogénéités de répartition qui prennent naissance en surface ou en volume dans les premiers instants du dépôt, ne cessent de s'amplifier lorsque celui-ci se poursuit dans le temps.

Afin de surmonter ces difficultés, nous avons étudié, de manière systématique, l'influence des principaux paramètres expérimentaux d'une part sur l'homogénéité de répartition et l'aspect de surface du dépôt électrolytique de plomb sur les préformes [36], d'autre part sur son degré de pénétration à l'intérieur des fibres de carbone [37]. Nous avons ainsi précisé les conditions optimales permettant de satisfaire chacune de ces deux exigences. Ces conditions correspondent aux valeurs portées dans le Tableau 2 et peuvent s'interpréter comme suit.

Pour obtenir un dépôt lisse, continu et d'épaisseur uniforme sur les fibres de carbone des *préformes n° 1 ou 2*, il est nécessaire que coexist-

ent au niveau du substrat de dépôt des surtensions d'activation et de concentration, ceci afin de minimiser les effets de la très mauvaise distribution primaire du courant, tout en conservant au dépôt un aspect de surface acceptable [38]. Pratiquement, il faut employer un bain électrolytique suffisamment dilué contenant de l'acide libre, un excès d'additif, et opérer si possible à une température inférieure à  $25^\circ \text{C}$ . La densité de courant à la surface des fibres de carbone doit être élevée et n'est limitée que par l'apparition d'excroissances et de dendrites. Plus le bain est dilué, plus le dépôt est uniformément réparti, mais plus la densité de courant – donc la vitesse de dépôt – compatible avec un aspect de surface satisfaisant est faible. Inversement, plus le bain est concentré, plus la vitesse de dépôt peut être élevée, mais plus l'homogénéité de répartition se dégrade.

En revanche, si on cherche à faire pénétrer le plomb au coeur des fibres de carbone, la condition essentielle est alors de réduire les gradients de concentration ionique dans l'électrolyte entre la surface et le coeur des fibres. Il faut donc que la surtension de concentration soit la plus faible possible. Une surtension d'activation qui retarderait la décharge des ions aurait un effet bénéfique, mais on ne peut concilier forte surtension d'activation et faible surtension de concentration qu'à des vitesses de dépôt très faibles, et dans ce cas, la germination devient insuffisante pour assurer une bonne continuité du dépôt. Les meilleurs résultats d'infiltration sont obtenus en solution électroly-

Tableau 2. Conditions expérimentales de dépôt électrolytique de plomb

Dépôt électrolytique de plomb	Conditions 'Classiques' de revêtement sur substrat plan [34]	Revêtement superficiel continu sur préformes 1-2	Infiltration à coeur des fibres de carbone
Nature du bain électrolytique	fluoborate ou sulfamate	sulfamate	fluoborate
Concentration en sel de plomb ( $C$ )	$0,5 < C < 1 \text{ mol l}^{-1}$	$C \leq 0,8 \text{ mol l}^{-1}$	$C \geq 2 \text{ mol l}^{-1}$
Rapport acide/sel ( $R$ )	$0,5 < R < 1$	$R \simeq 1$	$R \simeq 0$
Agitation	forte à moyenne	moyenne	très faible
Température ( $T$ )	$25 < T < 40^\circ \text{C}$	$T \ll 25^\circ \text{C}$	$T \ll 25^\circ \text{C}$
Additif gélatine	$\simeq 0,2 \text{ g l}^{-1}$	$2 - 3,5 \text{ g l}^{-1}$	$2 - 3,5 \text{ g l}^{-1}$
Densité de courant moyenne ( $J$ )	$0,5 < J < 5$ $\text{A dm}^{-2}$	$1 < J < 4^*$ $\text{A dm}^{-2}$	$J \leq 0,5^*$ $\text{A dm}^{-2}$

\*Densité de courant moyenne calculée à la surface des fibres de carbone considérées comme des fils cylindriques de section circulaire de 1 mm de diamètre.

tique très concentrée en sel de plomb, sans excès d'acide, en présence d'un excès d'additif et à température inférieure à 25° C. Une agitation de l'électrolyte est défavorable et, dans les mêmes conditions, le fluoborate de plomb conduit à une meilleure infiltration que le sulfamate. La vitesse de dépôt est un paramètre très important: trop faible, elle donne un dépôt infiltré à coeur mais granuleux, trop élevée, elle conduit à un revêtement superficiel.

L'examen du Tableau 2 montre que les conditions expérimentales permettant d'obtenir soit un revêtement superficiel lisse et d'épaisseur uniforme, soit une infiltration à coeur sont difficilement compatibles. Pour obtenir des grilles dans lesquelles les fibres de carbone soient à la fois infiltrées et uniformément plombées, il faut effectuer le dépôt dans des conditions favorables à l'imprégnation à coeur, en remédiant à la principale cause de l'inhomogénéité de répartition à savoir la très mauvaise distribution primaire du courant. La *préforme n° 3* tend à réaliser ce compromis: elle est tissée à l'aide de fibres Pitch plus conductrices que les fibres PAN, elle ne comporte pas de barreaux horizontaux et l'armure gaze est en fibres de polypropylène chimiquement inertes en bain de fluoborate de plomb concentré.

#### 4. Elaboration de prototypes de grilles

Dans une première série d'essais, nous avons effectué des dépôts électrolytiques de plomb en statique, sur des pièces de tissu de la dimension d'une grille découpées dans la *préforme n° 1*, à l'aide d'un montage intensiostatique classique comportant deux plaques anodes solubles en plomb situées de part et d'autre du tissu. Après désensimages des fibres par chauffage du tissu à 300° C à l'air pendant 15 h, les dépôts ont été réalisés en bain de sulfamate de plomb, dans des conditions proches des conditions classiques de galvanoplastie du plomb reportées dans le Tableau 2: électrolyte contenant 1 mol l<sup>-1</sup> de sulfamate de plomb Pb (SO<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, 1 mol l<sup>-1</sup> d'acide sulfamique HSO<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> et 0,2 g l<sup>-1</sup> de gélatine; température 25° C; agitation du bain. Le courant a généralement été fixé à 2A, valeur correspondant, pour la *préforme n° 1*, à une densité de courant moyenne de 0,8 A dm<sup>-2</sup> à la surface des fibres de carbone considérées comme des fils de section circulaire de 1 mm de diamètre.

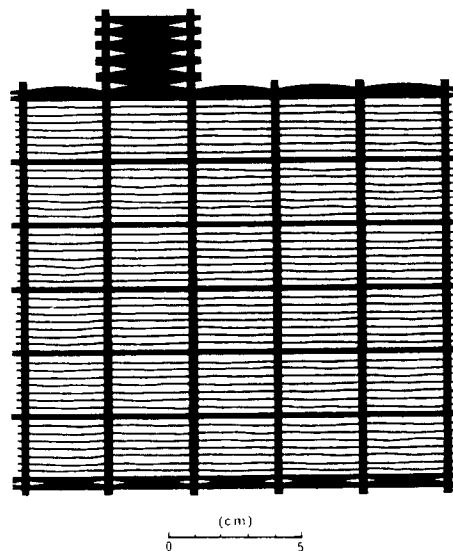


Fig. 4. Schéma des grilles composites obtenues à partir de la préforme n° 1.

Nous avons ainsi obtenu quelques prototypes de grilles du type de celui schématisé sur la Fig. 4. Le poids de ces grilles composites est compris entre 20 et 56 g, donc nettement inférieur à celui des grilles homologues en alliage de plomb. Néanmoins, dans ces conditions non optimisées, le dépôt de plomb est essentiellement superficiel. Il a une épaisseur moyenne comprise entre 125 et 300 μm, et si sa texture peut être considérée comme satisfaisante, sa répartition sur les barreaux horizontaux et verticaux est très inhomogène, la couche de plomb devenant même discontinue dans les grilles comportant moins de 18–20 g de plomb déposé par dm<sup>2</sup> de grille, et ceci même en réduisant l'intensité du courant de dépôt.

Une deuxième série de dépôts a été réalisée en continu, sur la *préforme n° 2* à l'aide du dispositif expérimental schématisé sur la Fig. 5a. Dans ce montage, la préforme désensimée thermiquement défile à la vitesse de 1,86 ± 0,05 cm h<sup>-1</sup> dans la cellule d'électrolyse et le dépôt se produit essentiellement entre les deux plaques anodes en plomb de largeur 20 cm et de hauteur 10 cm placées verticalement à 2 cm de part et d'autre du tissu. Nous nous sommes placés dans des conditions de dépôt favorables à une bonne homogénéité de répartition du plomb: électrolyte constitué de sulfamate de plomb 0,6 mol l<sup>-1</sup>, d'acide sulfamique 0,6 mol l<sup>-1</sup> et de gélatine 2–3 g l<sup>-1</sup>, température 25° C, agitation du bain.

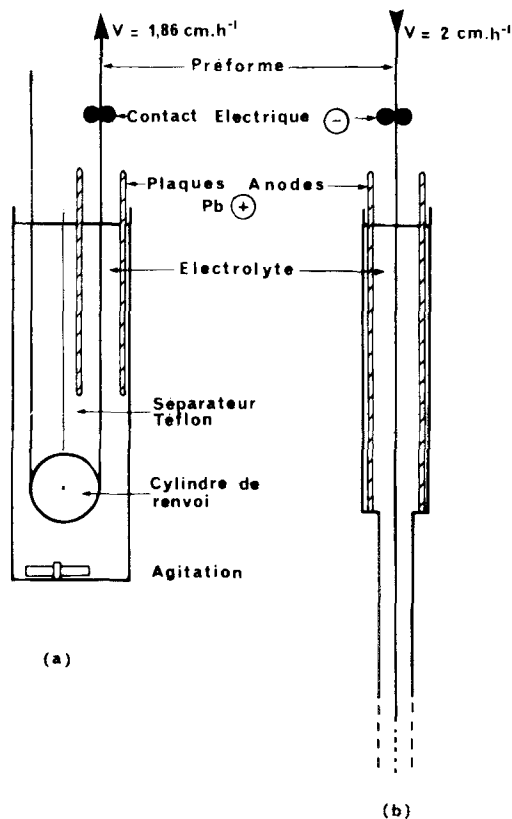


Fig. 5. Dispositifs expérimentaux employés pour le dépôt électrolytique de plomb en continu sur les préformes: (a) revêtement superficiel sur préforme n° 2, (b) infiltration des fibres de carbone de la préforme n° 3.

En faisant varier l'intensité du courant de 0,4 à 2 A (0,2 à 1 A par  $\text{dm}^2$  de préforme) ce qui correspond à des vitesses de dépôt de 0,77 à 3,86  $\text{g h}^{-1}$  par  $\text{dm}^2$  de préforme, nous avons obtenu après rinçage, séchage et découpage, des séries de 4 à 6 grilles de masse comprise entre 16 et 67 g. La Fig. 6 présente le schéma d'une de ces grilles. La quantité minimale de plomb qu'il est nécessaire de déposer pour avoir un revêtement continu n'est plus dans ces conditions que d'environ 4 g par  $\text{dm}^2$  de tissu, valeur très inférieure aux 18–20 g par  $\text{dm}^2$  qu'il fallait déposer précédemment pour obtenir le même résultat dans des conditions non optimisées. L'épaisseur moyenne du dépôt est comprise entre 125 et 430  $\mu\text{m}$ , selon le poids de la grille. Comme le montre la Fig. 7, l'infiltration des fibres de carbone par le plomb est très imparfaite puisqu'elle ne concerne qu'une petite couronne d'environ 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur à la périphérie des fibres. Cette couronne composite confère

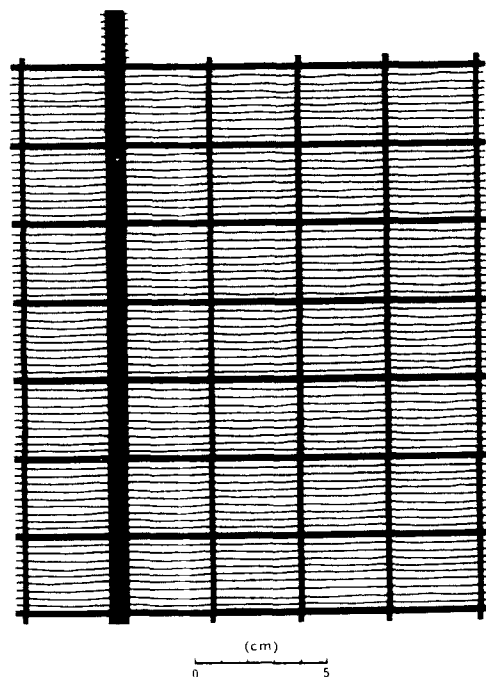


Fig. 6. Schéma des grilles obtenues à partir de la préforme n° 2.

néanmoins aux barreaux des grilles des propriétés mécaniques en flexion comparables à celles des alliages de plomb. Ainsi, pour les barreaux d'une grille composite de 7  $\text{g dm}^{-2}$ , on mesure en flexion une résistance à rupture de 50 MPa et un module d'élasticité de 18 GPa. En traction, la résistance à rupture dépasse 200 MPa pour un allongement inférieur à 3%.

Dans une troisième série d'essais, les dépôts ont été réalisés en continu sur la *préforme n° 3*, en se plaçant dans des conditions favorables à l'infiltration du plomb à l'intérieur des fibres de carbone: bain de fluoroborate de plomb  $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$  concentré 2,24  $\text{mol l}^{-1}$ , pas d'ajout d'acide fluoroborique  $\text{HBF}_4$ , excès de gélatine 2–3  $\text{g l}^{-1}$ , température 25 °C, pas d'agitation. La Fig. 5b schématise le dispositif expérimental employé. A noter la position particulière de l'amenée de courant en amont de la zone de dépôt, qui est une condition nécessaire pour obtenir un régime de dépôt stationnaire permettant une bonne infiltration en continu. La vitesse de défilement de la préforme, la longueur de la zone de dépôt et l'intensité du courant ont été ajustées de manière à réaliser une bonne infiltration des fibres à une vitesse de dépôt acceptable. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec une

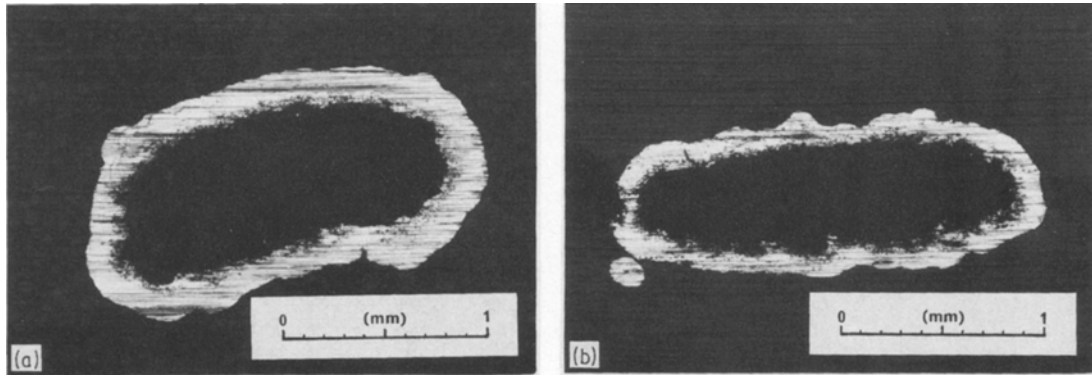


Fig. 7. Coupe métallographique transversale des barreaux horizontaux (a) et verticaux (b) d'une grille issue de la préforme n° 2. Le dépôt de plomb sur les fibres de carbone est essentiellement superficiel.

vitesse de défilement de la préforme de  $2 \text{ cm h}^{-1}$ , pour une longueur d'anodes de 17 cm et une intensité de courant comprise entre 0,3 et 0,5 A, ce qui correspond à une vitesse de dépôt comprise entre 0,23 et  $0,57 \text{ g h}^{-1}$  par  $\text{dm}^2$  de grille.

Après rinçage, séchage et découpage des préformes imprégnées, nous avons obtenu des grilles telles que celles schématisées sur la Fig. 8. Sur ces grilles, le dépôt est continu à partir d'une masse de plomb déposé de  $4 \text{ g dm}^{-2}$ . Il est relativement bien

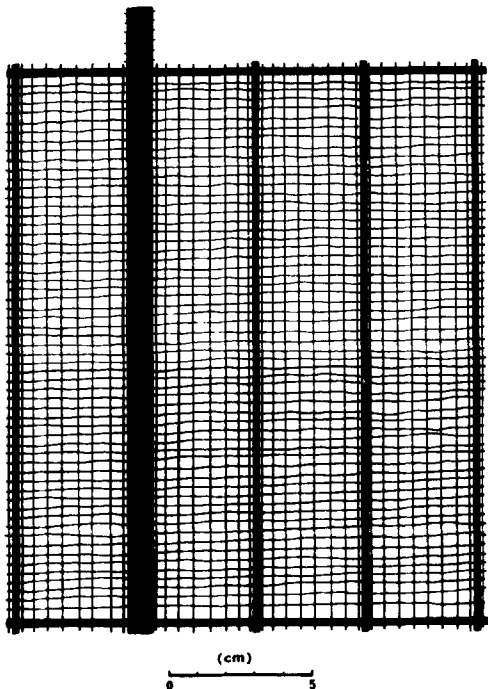


Fig. 8. Schéma des grilles élaborées par infiltration de la préforme n° 3.

infiltré à l'intérieur des fibres de carbone, comme le montre la Fig. 9. L'épaisseur moyenne de la gaine de plomb superficielle varie ici de 150 à  $250 \mu\text{m}$  suivant le poids de la grille. Les barreaux verticaux d'une grille de  $7 \text{ g dm}^{-2}$  présentent typiquement les propriétés mécaniques suivantes: résistance à rupture en traction supérieure à 200 MPa pour un allongement inférieur à 2%, résistance à rupture en flexion 60 MPa, module d'élasticité en flexion 15 GPa. L'infiltration des fibres de carbone par le plomb n'apporte pas les propriétés mécaniques attendues: cela provient pour une grande part de la porosité et du manque de cohésion du plomb déposé à coeur [37].

Différents prototypes de grilles élaborés à partir des préformes 1, 2 et 3 ont été enduits de matière active et les plaques ainsi obtenues ont été formées puis testées comme plaques négatives d'accumulat-

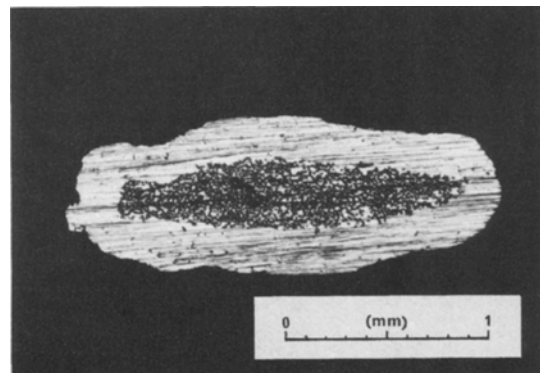


Fig. 9. Coupe métallographique transversale d'un barreau vertical d'une grille issue de la préforme n° 3. Infiltration partielle du plomb au coeur des fibres de carbone.



eur au plomb. Lors de ces essais, quelques difficultés sont apparues au niveau du dimensionnement des queues de grilles et de leur soudure au collecteur de courant. En revanche, il s'est avéré que les plaques elles-même pouvaient subir sans altération plus de 250 cycles charge-décharge. Ces cycles ont été effectués d'après les normes de la Commission Electrotechnique Internationale: profondeur de décharge 75%, décharge en 3,75 h sous un courant de 0,2 C (C = capacité nominale), charge en 7,85 h sous un courant de 0,1 C.

## 5. Conclusions

Les grilles négatives composites élaborées dans ce travail présentent des caractéristiques très intéressantes. Tout d'abord, ces grilles peuvent être quatre fois plus légères que des grilles classiques homologues en alliage de plomb. Bien que très légères, ces grilles assurent correctement leurs fonctions, comme l'ont montré les essais de cyclage. De plus, dans les conditions de fonctionnement d'un accumulateur, les seules parties de ces grilles exposées à l'acide sulfurique sont du plomb pur et des fibres isolantes chimiquement inertes. Il en résulte une bonne résistance à la corrosion et une surtension d'hydrogène maximale, facteurs importants pour la longévité et la consommation d'eau de la batterie. Enfin, le procédé d'élaboration est compatible avec une production en continu et ne fait appel qu'à des techniques relativement bien maîtrisées à l'échelle industrielle.

La mise en oeuvre de ce procédé pose néanmoins certains problèmes. Le prix des fibres carbone est élevé et détermine pour une part importante le prix de la grille. Les queues de grilles sont fragiles et difficiles à souder. Enfin, le dépôt électrolytique de plomb constitue une étape lente dans le procédé de fabrication.

Compte tenu de ces différents éléments, les applications de ces grilles négatives composites peuvent se justifier dans des domaines ne nécessitant pas une production en très grande série et où un gain de poids et une faible consommation d'eau rendent acceptable un surcoût de production par rapport aux grilles classiques.

## Bibliographie

- [1] H. Ogawa, R. Okazaki and K. Tsubaki, *Jpn Kokai* 73 48926, 11 Jul. (1973).
- [2] G. Bianchi, R. Galli, A. Tentorio and P. Mapelli, *Ger. Offen.* 2 252 712, 10 May (1973).
- [3] S. Ruben, *Ger. Offen.* 2 434 193, 6 Feb. (1975).
- [4] W. Habermann, H. Nohe and P. Jaeger, *ibid.* 2 344 645, 13 Mar. (1975).
- [5] *Idem, ibid.* 2 436 394, 12 Feb. (1976).
- [6] H. D. Walker, *ibid.* 2 510 215, 9 Oct. (1975).
- [7] H. Steig, *ibid.* 2 404 642, 14 Aug. (1975).
- [8] T. Hatanaka and K. Shimogori, *Jpn Kokai* 75 160 745, 26 Dec. (1975).
- [9] S. Fukuda, *ibid.* 76 10 333, 27 Jan. (1976).
- [10] Société FULMEN, *Brit.* 1 315 266, 2 May (1973).
- [11] J. Brinkmann, M. Rasche and W. Heissmann, *Ger. Offen.* 2 305 309, 8 Aug. (1974).
- [12] O. Limmeroth, *ibid.* 2 330 519, 9 Jan. 1975.
- [13] H. Prager, W. Erler and F. Schmidt, *Ger. (East)* 114 479, 5 Aug. 1975.
- [14] W. R. Scholle, *US* 3 956 012, 11 May (1976).
- [15] P. Buckethal, J. J. Groff, V. H. Halsall and R. E. Hennen, *US* 4 118 553, 3 Oct. (1978).
- [16] N. H. Ray and B. Job, *Brit.* 1 314 891, 26 Apr. (1973).
- [17] S. C. Barnes and K. Barrat, *ibid.* 1 380 901, 15 Jan. (1975).
- [18] J. Gould, P. M. Ellis, D. R. Sheard and B. Walker, *Ger. Offen.* 2 722 986, 1 Dec. (1977).
- [19] P. Faber, *ibid.* 2 710 907 and 2 710 908, 14 Sept. (1978).
- [20] P. Reasbeck, *Brit.* 1 553 504, 26 Sept. (1979).
- [21] J. Gray, *ibid.* 2 015 810, 12 Sept. (1979).
- [22] P. Faber, *US* 4 206 277, 3 Jun. (1980).
- [23] J. Ishikawa, T. Onga, T. Hayakawa, T. Nakanishi and S. Ikari, *Jpn Kokai* 80 04 842 and 80 04 843, 14 Jan. (1980).
- [24] Société DBA, *Brit.* 1 562 507, 12 Mar. (1980).
- [25] G. Clark, S. Paprocki, W. Meyerer and D. Kizer, 11th Natl. SAMPE Tech. Conf. (1979) 341.
- [26] R. A. Sutula, I. A. Angres, M. Amateau and D. Goddard, *Electrochem. Soc. Meet.*, Los Angeles (USA) 14-19 Oct. (1979).
- [27] I. A. Angres, R. A. Sutula, J. Willhite, G. W. Mao and A. F. Fiedler, *ibid.*
- [28] C. M. Dagres, S. M. Reamer, R. A. Sutula and I. A. Angres, *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981) 2060.
- [29] H. S. Hartmann and R. A. Sutula, *ibid.* 129 (1982) 1749.
- [30] E. G. Kendall, *Interam. Conf. Mater. Proc.*, 4th (1975) 291.
- [31] R. T. Pepper and E. G. Kendall, *US* 3 859 114, 7 Jan. (1975).
- [32] J. C. Viala, J. Bouix, M. El Morabit, D. Micheaux and G. Dalibard, *Eur. Pat. Appl.* 83 100 751, 27 Jan. (1983). *Fr.* 82 01 567, 1 Feb. (1982).
- [33] M. Poubaix, Atlas d'équilibres électrochimiques, Gauthier-Villards, Paris, 1963, p. 485.
- [34] A. H. Du Rose and W. Blum, *Modern Electroplating*, edited by F. A. Lowenheim, J. Wiley, New York (1963) p. 242.
- [35] A. A. Baker, A. Martin and R. J. Bache, *Composites* 2 (1971) 154.
- [36] M. EL Morabit, Thèse Doctorat 3ème Cycle n° 1301, Université Lyon I (France) 1983.
- [37] J. C. Viala, M. EL Morabit and J. Bouix, à paraître.
- [38] N. IBL, *Techniques de l'Ingénieur*, Paris, 19 D-902, p. 57.