

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 30.05.14.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la demande : 04.12.15 Bulletin 15/49.

56 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES — FR.

72 Inventeur(s) : KIRCHEV ANGEL ZHIVKOV et PER-RIN MARION.

73 Titulaire(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES.

74 Mandataire(s) : CABINET CAMUS LEBKIRI Société à responsabilité limitée.

54 ACCUMULATEUR AU PLOMB-ACIDE, PROCEDE DE FABRICATION D'UN TEL ACCUMULATEUR ET PROCEDE DE FABRICATION D'UNE ELECTRODE.

57 L'invention concerne un accumulateur électrochimique au plomb-acide comprenant une électrode négative et une électrode positive (2), dans lequel l'électrode négative comporte :

- un collecteur de courant formé d'une feuille de carbone ayant une épaisseur comprise entre 50 µm et 200 µm ;

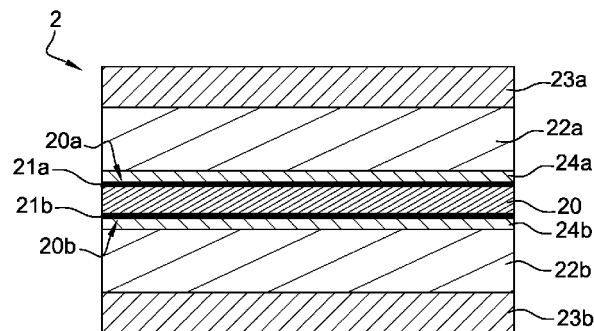
- des première et seconde couches à base de plomb couvrant respectivement des première et seconde faces de la feuille de carbone ; et des première et seconde couches d'un matériau actif contenant du plomb, ayant une épaisseur comprise entre 100 µm et 500 µm, et disposées de part et d'autre de la feuille de carbone, respectivement sur les première et seconde couches à base de plomb ; et dans lequel l'électrode positive (2) comporte :

- un collecteur de courant formé d'une feuille de titane (20) ayant une épaisseur comprise entre 50 µm et 250 µm ;

- des première et seconde couches en oxyde métallique (21a, 21b), conductrices électriquement, couvrant respectivement des première et seconde faces (20a, 20b) de la feuille de titane ; et

- des première et seconde couches d'un matériau actif contenant du plomb (22a, 22b), ayant une épaisseur comprise entre 100 µm et 500 µm, disposées de part et d'autre

de la feuille de titane, respectivement sur les première et seconde couches en oxyde métallique (21a, 21b).



ACCUMULATEUR AU PLOMB-ACIDE, PROCÉDÉ DE FABRICATION D'UN TEL ACCUMULATEUR ET PROCÉDÉ DE FABRICATION D'UNE ÉLECTRODE

5 **DOMAINE TECHNIQUE**

La présente invention concerne un accumulateur de type plomb-acide utilisé comme système de stockage d'énergie électrochimique, notamment dans le domaine de l'automobile, un procédé de fabrication d'une électrode et un procédé de fabrication
10 d'un accumulateur au plomb-acide.

ETAT DE LA TECHNIQUE

Un accumulateur au plomb-acide comporte une électrode positive et une électrode
15 négative plongées dans un électrolyte liquide à base d'acide sulfurique. Chaque électrode comporte classiquement un collecteur de courant en plomb sur lequel est disposé un matériau actif à base de plomb, typiquement du dioxyde de plomb poreux pour l'électrode positive et du plomb poreux pour l'électrode négative. Le collecteur de courant, par exemple en forme de grille ou de plaque, sert de support mécanique
20 au matériau actif et assure la connexion électrique entre le matériau actif de l'électrode et une borne de l'accumulateur. Les réactions chimiques ayant lieu dans l'accumulateur en décharge convertissent le dioxyde de plomb (PbO_2) de l'électrode positive et le plomb (Pb) de l'électrode négative en sulfate de plomb (PbSO_4), et inversement en charge.

25 Ce type d'accumulateur électrochimique est particulièrement robuste, mais sa densité d'énergie massique (appelée également énergie spécifique) est faible, de l'ordre de 30 à 40 Wh/kg. Cette valeur de la densité énergétique résulte du poids significatif des collecteurs de courant en plomb et d'une utilisation limitée des
30 matériaux actifs. Par exemple, les coefficients d'utilisation des matériaux actifs positif et négatif en décharge (soit les taux de conversion du plomb et du dioxyde de plomb en sulfate de plomb) sont compris entre 30 % et 50 % pour des collecteurs de courant en forme de grille et un courant de décharge modéré (par exemple $C_n/10h$,

où C_n est la capacité nominale de la batterie en Ah).

Afin d'augmenter les coefficients d'utilisation des matériaux actifs, certains auteurs ont proposé de modifier la géométrie des électrodes, en réduisant notamment l'épaisseur des collecteurs de courant et des couches de matériau actif recouvrant ces collecteurs.

Ainsi, dans l'article [« Lead acid battery with thin metal film technology for high power applications », R. C. Bhardwaj et al., J. of Power Sources 91, pp.51-61, 2000], l'électrode positive et l'électrode négative comprennent chacune une fine feuille de plomb (environ 50 μm d'épaisseur) recouverte sur ses deux faces d'une couche de matériau actif (de 100 μm d'épaisseur environ). Les électrodes positive et négative sont enroulées en spirale, avec une feuille séparatrice en microfibrilles de verre disposée entre les deux électrodes. Une bande non-revêtue de matériau actif, correspondant à un bord de chaque feuille de plomb, fait saillie à chaque extrémité de l'enroulement en spirale. Deux connecteurs cylindriques en plomb, formant les bornes positive et négative de l'accumulateur, sont ensuite moulés aux deux extrémités de l'enroulement, sur toute la longueur des bandes en saillie.

Dans cet accumulateur au plomb, les coefficients d'utilisation des matériaux actifs positif et négatif sont supérieurs à 80 %. Toutefois, en raison de la faible épaisseur des feuilles de plomb, la durée de vie de l'accumulateur est limitée. En effet, le collecteur de courant de l'électrode positive est sujet à un phénomène de corrosion, le plomb se convertissant peu à peu en dioxyde de plomb. Or, le dioxyde de plomb est fragile, ce qui peut impliquer une perte de stabilité dimensionnelle. Par ailleurs, l'utilisation de connecteurs volumineux en plomb limite la densité d'énergie massique de l'accumulateur (de l'ordre de 30 Wh/kg).

La densité énergétique peut être améliorée en remplaçant le plomb du collecteur de courant positif par un métal plus léger, comme le titane, le nickel, l'étain ou encore le molybdène. Ainsi, dans le brevet US4326017, une grille en titane (de 250 μm d'épaisseur) constitue le collecteur de courant de l'électrode positive. Cette grille possède une résistance électrique comparable à celle d'une grille en plomb

classique, mais son poids est moindre. La grille en titane est revêtue d'une couche protectrice en oxyde métallique semi-conducteur (par exemple SnO_2 dopé au fluor) et d'une couche dense en dioxyde de plomb (PbO_2), avant d'être recouverte de matériau actif (de l'oxyde de plomb PbO_2 poreux, 10 μm à 10 mm d'épaisseur). La couche en oxyde métallique semi-conducteur empêche le contact entre l'électrolyte à base d'acide sulfurique et la grille en titane. Le collecteur de courant en titane est ainsi protégé de l'oxydation et la durée de vie de l'accumulateur est augmentée. La couche dense de PbO_2 connecte le matériau actif au collecteur de courant et réduit les chutes de tension dans l'électrode.

En combinaison avec cette électrode positive, le brevet US4326017 décrit deux électrodes négatives comprenant chacune une feuille de plomb. Du fait de l'utilisation du plomb comme collecteur de courant négatif, l'énergie spécifique d'un tel accumulateur au plomb n'est que partiellement améliorée.

Par ailleurs, le brevet EP2313353 décrit une électrode pour batterie plomb-acide comprenant une feuille de carbone flexible, ayant une épaisseur comprise entre 60 μm et 180 μm , recouverte sur ses deux faces d'une couche de matériau actif de 200 μm à 250 μm d'épaisseur. L'électrode comprend en outre une couche d'accroche contenant du plomb et de l'étain entre la feuille de carbone et chaque couche de matériau actif. Deux électrodes de ce type sont enroulées en spirale pour former une batterie plomb-acide.

Cependant, cette batterie montre une durée de vie limitée, car l'électrode positive se dégrade au fil des cycles de charge et de décharge.

Quelle que soit la géométrie proposée et la nature des électrodes, aucune des solutions proposées jusqu'à maintenant n'a permis d'obtenir simultanément une forte densité d'énergie massique et une durée de vie élevée.

Par ailleurs, le brevet US4606982 décrit un procédé de fabrication d'une électrode de batterie au plomb. Une pâte de matériau actif est d'abord déposée sur les deux faces d'une grille en plomb. Puis, une feuille de papier en matériau poreux est collée sur

chaque face de la grille recouverte de pâte, pour former un empilement de couches stratifiées. Chaque feuille de papier adhère à la grille en exerçant une pression suffisante pour que la pâte de matériau actif imprègne le matériau poreux.

- 5 Pour former la batterie, l'électrode est assemblée avec une ou plusieurs autres électrodes multicouches de polarité opposée. Les deux feuilles de papier sont en microfibrilles de verre et sont conservées dans la structure finale de la batterie, où elles jouent le rôle de séparateur avec les électrodes de polarité opposée.

10 RESUME DE L'INVENTION

Il existe donc un besoin de prévoir un accumulateur électrochimique au plomb-acide présentant à la fois une durée de vie élevée et une forte énergie spécifique.

- 15 Selon l'invention, on tend à satisfaire ce besoin en prévoyant une électrode négative comprenant :

- un collecteur de courant formé d'une feuille de carbone ayant une épaisseur comprise entre 50 μm et 200 μm et de préférence entre 130 μm et 200 μm ;
- des première et seconde couches à base de plomb couvrant respectivement
20 des première et seconde faces de la feuille de carbone ; et
- des première et seconde couches d'un matériau actif contenant du plomb, ayant une épaisseur comprise entre 100 μm et 500 μm et de préférence entre 300 μm et 400 μm , et disposées de part et d'autre de la feuille de carbone, respectivement sur les première et seconde couches à base de
25 plomb ;

et une électrode positive comprenant :

- un collecteur de courant formé d'une feuille de titane ayant une épaisseur comprise entre 50 μm et 250 μm et de préférence entre 100 μm et 150 μm ;
- des première et seconde couches en oxyde métallique conductrices
30 électriquement, couvrant respectivement des première et seconde faces de la feuille de titane ; et
- des première et seconde couches d'un matériau actif contenant du plomb, ayant une épaisseur comprise entre 100 μm et 500 μm et de préférence

entre 130 μm et 200 μm , et disposées de part et d'autre de la feuille de titane, respectivement sur les première et seconde couches en oxyde métallique.

- 5 De préférence, l'électrode négative et l'électrode positive sont séparées par au moins une feuille d'un matériau poreux électriquement isolant et maintenues ensemble de telle sorte que le matériau poreux est comprimé.

Dans un premier mode de réalisation, l'électrode négative, l'électrode positive et
10 deux feuilles de matériau poreux forment un empilement multicouche, ledit empilement multicouche étant enroulé sur lui-même pour donner à l'accumulateur une forme de spirale.

Selon un développement de ce premier mode de réalisation, les électrodes négative
15 et positive comportent chacune des portions de collecteur en saillie non revêtues des première et seconde couches de matériau actif, les portions en saillie de chacune des électrodes négative et positive étant réparties le long d'un rayon de la spirale.

Dans un deuxième mode de réalisation, l'une des électrodes négative et positive
20 comporte plusieurs portions d'électrode. Deux feuilles de matériau poreux et l'autre des électrodes négative et positive forment un empilement multicouche, ledit empilement multicouche étant plié en serpentín pour recevoir, sous chaque pli, une des portions d'électrode.

25 Selon un développement de ce deuxième mode de réalisation, les électrodes négative et positive comportent chacune des portions de collecteur en saillie non revêtues des première et seconde couches de matériau actif, les portions en saillie de l'électrode négative étant alignées d'un côté de l'empilement en serpentín et les portions en saillie de l'électrode positive étant alignées d'un côté opposé de
30 l'empilement en serpentín.

L'accumulateur peut également présenter une ou plusieurs des caractéristiques ci-dessous, considérées individuellement ou selon toutes les combinaisons

techniquement possibles :

- les première et seconde couches à base de plomb de l'électrode négative ont une épaisseur comprise entre 10 μm et 20 μm ;
- les première et seconde couches en oxyde métallique de l'électrode positive ont une épaisseur comprise entre 0,5 μm et 2 μm ;
- chacune des première et seconde couches de matériau actif de l'électrode négative et de l'électrode positive est recouverte d'une feuille de papier en fibres de verre ou à base de cellulose ;
- l'électrode négative comporte en outre des première et seconde couches en cuivre disposées de part et d'autre de la feuille de carbone, entre chacune des première et seconde couches à base de plomb et la feuille de carbone ;
- l'électrode positive comporte en outre des première et seconde couches en oxyde de plomb disposées de part et d'autre de la feuille de titane, respectivement entre la première couche en oxyde métallique et la première couche de matériau actif, et entre la seconde couche en oxyde métallique et la seconde couche de matériau actif ;
- l'accumulateur comprend en outre un connecteur en plomb connecté électriquement à une portion de la feuille de carbone et un connecteur en titane connecté électriquement à une portion de la feuille de titane, les connecteurs en plomb et en titane formant respectivement les bornes négative et positive de l'accumulateur ;
- les connecteurs en plomb et en titane occupent en partie seulement une même face de l'accumulateur ;
- la feuille de carbone est une feuille en graphite, du papier de carbone flexible ou un tissu de carbone ; et
- la feuille de titane est munie d'ouvertures traversantes, avantageusement de section carrée, ronde ou sous forme de losange.

L'invention concerne également un procédé de fabrication d'un tel accumulateur au plomb-acide comprenant les étapes suivantes :

- former une électrode négative en déposant successivement sur chacune des deux faces d'une feuille de carbone, d'épaisseur comprise entre 50 μm et 200 μm , une couche à base de plomb et une couche de matériau actif

contenant du plomb, d'épaisseur comprise entre 100 μm et 500 μm ;

- former une électrode positive en déposant successivement sur chacune des deux faces d'une feuille de titane, d'épaisseur comprise entre 50 μm et 250 μm , une couche en oxyde métallique électriquement conductrice et une couche de matériau actif contenant du plomb, d'épaisseur comprise entre 100 μm et 500 μm ; et
- assembler les électrodes négative et positive avec au moins une feuille d'un matériau poreux électriquement isolant séparant les électrodes négative et positive.

10

Selon un premier mode de mise en œuvre, l'assemblage des électrodes négative et positive comporte les étapes suivantes :

- coller, au moyen du matériau actif, une feuille en matériau poreux électriquement isolant sur chacune des électrodes négative et positive ;
- plaquer l'une contre l'autre les électrodes négative et positive sur lesquelles sont collées les feuilles en matériau poreux, de manière à former un empilement multicouche ; et
- enrrouler l'empilement multicouche de sorte à comprimer le matériau poreux.

15

Avantageusement, les feuilles de matériau poreux sont partiellement imprégnées d'eau lors de l'enroulement de l'empilement multicouche.

20

Selon un deuxième mode de mise en œuvre, l'assemblage des électrodes négative et positive comporte les étapes suivantes :

- coller, au moyen du matériau actif, une feuille en matériau poreux électriquement isolant sur chacune des faces de l'une des électrodes négative et positive, d'où il résulte un empilement multicouche ;
- plier l'empilement multicouche en plusieurs zones ;
- découper l'autre des électrodes négative et positive en une pluralité de portions d'électrode ; et
- disposer une portion d'électrode sous chaque pli de l'empilement multicouche.

25

30

De préférence, l'électrode négative et l'électrode positive sont, pendant l'étape d'assemblage, distribuées sous la forme de bandes continues et flexibles, entraînées par des cylindres rotatifs et mises en forme en parallèle l'une de l'autre.

- 5 La mise en forme des électrodes négative et positive peut comprendre une étape de brossage et une étape de découpage d'une portion de la feuille de carbone et d'une portion de la feuille de titane, de manière à former des languettes de connexion sur chacune des électrodes négative et positive, lesdites portions étant dépourvues de matériau actif.

10

Un autre aspect de l'invention concerne un procédé de fabrication d'une électrode, pour un accumulateur de type plomb-acide ou tout autre technologie d'accumulateur.

Ce procédé comporte les étapes suivantes :

- 15 - prévoir des première et seconde feuilles de papier d'empattage et une feuille collectrice de courant ;
- déposer sur chacune des première et seconde feuilles de papier d'empattage une couche de pâte de matériau actif ; et
- 20 - coller simultanément, au moyen du matériau actif, la première feuille de papier d'empattage sur une première face de la feuille collectrice de courant et la seconde feuille de papier d'empattage sur une seconde face opposée de la feuille collectrice de courant, d'où il résulte un empilement multicouche.

25 Le procédé de fabrication d'une électrode peut également présenter une ou plusieurs des caractéristiques ci-dessous, considérées individuellement ou selon toutes les combinaisons techniquement possibles :

- 30 - la feuille collectrice de courant est en forme de bande orientée verticalement et chacune des première et seconde feuilles de papier d'empattage est amenée en contact avec la feuille collectrice de courant selon une direction perpendiculaire à la feuille collectrice de courant ;
- les première et seconde feuilles de papier d'empattage sont en forme de bandes, chaque bande étant portée par un convoyeur à courroie pendant l'étape de dépôt de la couche de pâte ;

- les première et seconde feuilles de papier d'empattage se déplacent à une vitesse comprise entre 5 cm/s et 1 m/s et de préférence entre 5 cm/s et 50 cm/s ;
- les première et seconde feuilles de papier d'empattage sont collées à la
5 feuille collectrice de courant à l'aide de deux cylindres de calandrage exerçant une pression de part et d'autre de la feuille collectrice de courant ;
- l'empilement multicouche est en outre laminé au moyen de deux cylindres de laminage disposés de part et d'autre de la feuille collectrice de courant ;
- les première et seconde feuilles de papier d'empattage ont une épaisseur
10 comprise entre 20 μm et 200 μm ;
- la couche de pâte de matériau actif disposée sur chacune des première et seconde feuilles de papier d'empattage a une épaisseur comprise entre 100 μm et 500 μm ;
- la pâte de matériau actif est étalée sur chacune des première et seconde
15 feuilles de papier d'empattage au moyen d'un cylindre d'étalement et lissée au moyen d'une racle ;
- la pâte de matériau actif est déposée en cordons sur chacune des première et seconde feuilles de papier d'empattage au moyen d'une pluralité de buses d'enduction et étalée lors de l'étape de collage par pression de ladite feuille
20 de papier d'empattage contre la feuille collectrice de courant ;
- la feuille collectrice de courant est en carbone ou en titane et la pâte de matériau actif contient du plomb ;
- l'électrode est configurée pour une batterie Ni-MH, Ni-Cd, Ni-Zn, Zn-Ag ou un supercondensateur C/PbO₂.

25

BREVES DESCRIPTION DES FIGURES

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront clairement de la description qui en est donnée ci-dessous, à titre indicatif et nullement limitatif, en
30 référence aux figures annexées, parmi lesquelles :

- la figure 1 est une vue en coupe transversale d'une électrode négative pour un accumulateur au plomb selon l'invention ;

- la figure 2 est une vue en coupe transversale d'une électrode positive pour un accumulateur au plomb selon l'invention ;
- les figures 3A et 3B représentent un premier mode de réalisation d'un accumulateur au plomb selon l'invention, dans lequel les électrodes négative et positive des figures 1 et 2 sont enroulées en spirale ;
- la figure 4 est une vue de face de l'électrode négative des figures 3A et 3B, agencée sous la forme d'une bande avant son enroulement en spirale ;
- la figure 5 représente un deuxième mode de réalisation d'un accumulateur au plomb selon l'invention, dans lequel les électrodes négative et positive des figures 1 et 2 sont assemblées en une cellule prismatique ;
- la figure 6 représente en vue de face l'électrode négative et l'électrode positive de la figure 5, avant qu'elles ne soient respectivement pliée et découpée pour être assemblées sous la forme de la figure 5 ;
- les figures 7, 8A et 8B représentent un premier connecteur électrique fixé aux éléments de connexion en saillie d'une électrode négative et formant la borne négative d'un accumulateur au plomb ;
- la figure 9 représente un second connecteur électrique, formant la borne positive d'un accumulateur au plomb ;
- les figures 10A et 10B représentent deux modes de fixation du connecteur de la figure 9 aux éléments de connexion en saillie d'une électrode positive ;
- la figure 11 représente un mode de mise préférentiel d'un procédé de fabrication d'une électrode, de type « roll-to-roll » ;
- les figures 12A à 12C représentent une variante de mise en œuvre de l'étape d'empattage de l'électrode de la figure 11 ; et
- la figure 13 représente un mode de mise préférentiel en œuvre de l'étape d'assemblage d'un accumulateur en spirale, de type « roll-to-roll ».

DESCRIPTION DETAILLÉE D'AU MOINS UN MODE DE RÉALISATION

Les figures 1 et 2 représentent respectivement une électrode négative 1 et une électrode positive 2 d'un accumulateur au plomb-acide ayant une densité énergétique (ou énergie spécifique) et une densité de puissance (ou puissance spécifique) élevées.

Chaque électrode est constituée d'un empilement multicouche construit de façon symétrique autour d'un collecteur de courant ayant la forme d'une feuille, c'est-à-dire une plaque mince et flexible. Cette feuille constitue le support de deux couches de matériau actif, appelé ci-après matériau actif négatif (NAM, « Negative Active Material ») pour l'électrode négative et matériau actif positif (PAM, « Positive Active Material ») pour l'électrode positive. Une couche de matériau actif couvre chaque côté de la feuille.

10 Dans l'électrode négative 1 de la figure 1, le collecteur de courant 10 est à base de carbone. Il est, de préférence, formé d'une feuille en carbone vitreux ou en graphite, par opposition aux mousses de carbone qui contiennent en général un volume important de pores. Alternativement, il peut être constitué de fibres de carbone ou graphite, sous la forme d'un papier flexible (i.e. les fibres sont coupées et
15 maintenues par un liant – elles ne sont pas tissées) ou d'un tissu (i.e. les fibres sont tissées). L'épaisseur du collecteur 10 en carbone est comprise entre 50 μm et 200 μm , et de préférence comprise entre 130 μm et 200 μm . A titre d'exemple, une feuille en graphite (connue sous le terme anglo-saxon de « graphite foil ») peut présenter une densité de l'ordre de 1 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ à 2 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. La feuille de carbone 10 présente par
20 ailleurs une conductivité thermique dix fois supérieure à celle du plomb, ce qui permet d'utiliser l'accumulateur dans des applications à forte puissance.

La feuille de carbone 10 comprend deux faces principales et parallèles 10a et 10b, revêtues chacune d'une fine couche en plomb ou un alliage de plomb (par exemple
25 plomb et étain). Une première couche 11a à base de plomb est ainsi disposée sur la face 10a et une seconde couche 11b à base de plomb est disposée sur la face 10b. Les couches 11a et 11b permettent une meilleure accroche du matériau actif négatif, également à base de plomb, sur le collecteur de courant 10. En outre, elles améliorent la conductivité électrique et la résistance mécanique du collecteur 10 en
30 carbone. De préférence, les couches 11a et 11b recouvrent toute la surface de feuille de carbone 10 et leur épaisseur est comprise entre 10 μm et 20 μm , de sorte qu'elles soient dépourvues de trous.

L'électrode négative 1 de la figure 1 comporte en outre deux couches de matériau actif négatif (NAM) 12a et 12b disposées respectivement sur les couches 11a et 11b à base de plomb. Les couches de NAM 12a et 12b ont une épaisseur comprise entre 100 μm et 500 μm , et de préférence entre 300 μm et 400 μm . Des couches 12a et 12b plus épaisses rendraient l'électrode moins flexible et complexifieraient son assemblage avec l'électrode positive pour former une cellule électrochimique, tandis qu'une épaisseur plus faible provoquerait une utilisation moindre du matériau actif. Le matériau actif négatif est, de préférence, du plomb poreux.

Deux feuilles 13a et 13b, de papier, en fibres de verre (d'environ 100 μm d'épaisseur) ou à base de cellulose (d'environ 50 μm d'épaisseur), peuvent être disposées de part et d'autre de la feuille en carbone 10 sur les couches de matériau actif 12a et 12b. Les feuilles 13a et 13b empêchent les couches de matériaux actifs 12a et 12b et de se fissurer lors de l'assemblage des électrodes et de s'écailler au cours du fonctionnement de l'accumulateur.

Avantageusement, l'électrode négative 1 comprend deux couches intermédiaires en cuivre 14a et 14b, ayant de préférence une épaisseur comprise entre 5 μm et 10 μm , et disposées de part et d'autre de la feuille de carbone 10, entre chacune des couches à base de plomb 11a-11b et la feuille de carbone 10. Ces couches en cuivre 14a, 14b améliorent considérablement la conductivité électrique de la feuille de carbone 10, avec un minimum de poids supplémentaire compte tenu de leur faible épaisseur.

L'électrode positive 2, représentée sur la figure 2, comporte une feuille de titane d'épaisseur comprise entre 50 μm et 250 μm , et de préférence comprise entre 100 μm et 150 μm . Cette feuille 20 peut être pleine (i.e. non percée) ou munie d'ouvertures traversantes, par exemple de section carrée, ronde ou sous forme de losange (dans ce dernier cas, on parle de titane expansé, « expanded foil »). La taille des ouvertures (i.e. leur côté ou diamètre) est avantageusement comprise entre 50 μm et 250 μm (pour la section en forme de losange, on considère la moyenne des deux diagonales du losange). Le titane constituant la feuille 20 est, de préférence, pur à plus de 99 % (classe 1 et/ou classe 2). Il est ainsi mou et ductile, facilitant sa

mise en œuvre dans l'accumulateur au plomb en tant que collecteur de courant de l'électrode positive.

5 Chacune des deux faces 20a et 20b de la feuille de titane 20 est revêtue d'une couche en oxyde métallique conductrice électriquement, respectivement 21a et 21b, par exemple en dioxyde d'étain SnO_2 . Les couches 21a et 21b recouvrent, de préférence, le collecteur de courant 20 en totalité. Elles constituent des couches de corrosion artificielles et protègent le titane de l'oxydation, évitant ainsi la formation d'un oxyde de titane TiO_2 électriquement résistif et peu soluble dans l'électrolyte. Ainsi, le
10 collecteur de courant en titane 20 soumis à des potentiels positifs peut résister plus longtemps à l'électrolyte.

L'oxyde métallique est, de préférence, un semi-conducteur dopé avec du fluor (F), de l'antimoine (Sb) ou des ions d'un métal de transition, afin d'augmenter sa
15 conductivité électrique. Son épaisseur dans les couches 21a et 21b est avantageusement comprise entre $0,5 \mu\text{m}$ et $2 \mu\text{m}$, afin qu'elles contiennent un minimum de défauts.

Deux couches de matériau actif positif (PAM) 22a et 22b sont disposées de part et
20 d'autre de la feuille de titane 20 revêtue de l'oxyde métallique semi-conducteur 21a-21b. La couche 22a recouvre la couche 21a d'oxyde métallique et la couche 22b, située de l'autre côté de l'électrode par rapport à la feuille de titane 20, recouvre la couche 21b. Comme les couches de NAM 12a et 12b, les couches de PAM 22a et 22b ont une épaisseur comprise entre $100 \mu\text{m}$ et $500 \mu\text{m}$, et de préférence entre
25 $130 \mu\text{m}$ et $200 \mu\text{m}$. Le matériau actif positif des couches 22a et 22b est, de préférence, du dioxyde de plomb poreux (PbO_2).

A l'instar de l'électrode négative 1, chacune des couches 22a et 22b en PbO_2 de l'électrode positive 2 peut être recouverte d'une feuille de papier en fibres de verre
30 ou à base de cellulose. Ces couches portent respectivement les références 23a et 23b sur la figure 2.

Enfin, l'électrode positive 2 comporte avantageusement deux couches denses de

dioxyde de plomb 24a et 24b (i.e. dépourvues de pores, à l'inverse des couches de PAM). Ces couches 24a et 24b de PbO_2 , dont l'épaisseur est comprise entre 5 μm et 20 μm , sont disposées de part et d'autre de la feuille de titane 20, respectivement entre la couche en oxyde métallique semi-conducteur 21a et la couche de PAM 22a, et entre la couche en oxyde métallique semi-conducteur 21b et la couche de PAM 22b. Grâce à ces couches 24a et 24b, le matériau PAM adhère mieux au collecteur de courant en titane 20 (recouvert des couches de corrosion artificielles 21a-21b).

Ainsi, l'électrode négative comporte un collecteur de courant formé d'une feuille de carbone, revêtue sur chacune de ses deux faces d'une couche à base de plomb, puis d'une couche d'un matériau actif contenant du plomb ayant une épaisseur comprise entre 100 μm et 500 μm . De façon similaire, l'électrode positive est formée d'une feuille de titane revêtue successivement sur ses deux faces d'une couche électriquement conductrice en oxyde métallique et d'une couche d'un matériau actif contenant plomb ayant une épaisseur comprise entre 100 μm et 500 μm .

Grâce à ces configurations particulières d'électrodes, les coefficients d'utilisation des matériaux actifs positif et négatif sont particulièrement élevés, de l'ordre de 90 %. Cela est dû en partie aux faibles taux d'occupation des matériaux actifs sur les collecteurs de courant (exprimés en masse de matériau actif par unité de surface). En effet, compte tenu des épaisseurs des couches de matériau actif et de la géométrie des collecteurs de courant, ce taux d'occupation, appelé également coefficient γ , est inférieur à 0,5 g/cm^2 pour chacune des électrodes positive et négative. En outre, le rapport massique du matériau actif sur le collecteur de courant est de forte valeur, comprise entre 3 et 7 pour chacune des électrodes.

Les coefficients d'utilisation et les rapports massiques précités procurent, après assemblage des électrodes négative et positive, des valeurs élevées de densités massiques d'énergie et de puissance, respectivement de 60 Wh/kg à 90 Wh/kg environ et de 1 kW/kg à 10 kW/kg environ. A titre de comparaison, la densité d'énergie d'un accumulateur comprenant des collecteurs minces en plomb, comme décrit dans l'article [« Lead acid battery with thin metal film technology for high power

applications », R. C. Bhardwaj et al., J. of Power Sources 91, pp.51-61, 2000], est inférieure à 30 Wh/kg.

Par ailleurs, chacune des électrodes est conçue pour résister à la corrosion par l'électrolyte. Le collecteur de courant négatif en carbone est insensible à l'électrolyte d'acide sulfurique sous des potentiels négatifs tandis que le collecteur de courant positif est protégé sur toute sa surface en contact avec l'électrolyte par les couches d'oxyde métallique semi-conducteur. Cela garantit une durée de vie élevée à l'accumulateur au plomb comprenant ces deux électrodes.

En outre, l'acceptance de charge (synonyme d'efficacité de charge) et la capacité de décharge à fort courant de l'accumulateur sont élevées, car les électrodes positive et négative sont minces comparées à celles des batteries au plomb classiques. Ces hautes performances électriques sont principalement dues à une diffusion rapide des ions sulfates à travers les couches de matériau actif et une faible résistance électrique des couches de matériau actif. De préférence, l'épaisseur totale des électrodes n'excède pas 0,8 mm.

Pour former un accumulateur au plomb, les électrodes négative et positive des figures 1 et 2 sont jointes, en interposant entre elles au moins une feuille d'un matériau poreux électriquement isolant. Ce matériau poreux est destiné à contenir l'électrolyte de l'accumulateur, typiquement de l'acide sulfurique, et à isoler électriquement les deux électrodes.

Les électrodes sont avantageusement assemblées, de telle sorte que le matériau poreux de la feuille séparatrice est comprimé. Cette compression se mesure par une réduction de l'épaisseur de la feuille séparatrice, d'environ 20 %. Elle permet d'augmenter encore la durée de vie de l'accumulateur, les matériaux actifs étant moins susceptibles de se ramollir et de s'écailler dans le temps. Plusieurs formes d'assemblage des électrodes négative et positive peuvent être envisagées.

Selon un premier mode de réalisation représenté par les figures 3A et 3B, respectivement en vue de dessus et en vue de perspective, les électrodes négative 1

et positive 2 sont empilées avec deux feuilles de séparateur 3 formées du matériau poreux et isolant. Cet empilement multicouche est enroulé sur lui-même pour donner à l'accumulateur une forme de spirale.

5 Les feuilles 3 sont agencées de sorte qu'en tout point de l'enroulement, l'une d'elles sépare les électrodes négative 1 et positive 2. Ainsi, aucun court-circuit entre les électrodes 1 et 2 n'est possible et le coefficient d'utilisation de l'électrolyte est maximal. Les deux feuilles de séparateur 3 sont par exemple disposées de part et d'autre de l'électrode positive 2 sur la figure 3A.

10

Les feuilles de séparateur 3 sont, de préférence, de type AGM (« Adsorptive Glass Mat »), c'est-à-dire des couches en fibres de verre microporeuses. Ce type de séparateurs est couramment employé dans les batteries au plomb-acide à régulation par soupape (VRLA : « Valve-Regulated Lead-Acid »), pour stocker l'électrolyte et
15 maintenir le matériau actif sur les électrodes. Les feuilles 3 ont, de préférence, une épaisseur (avant compression) de l'ordre de 2 mm pour une batterie de forte densité énergétique. Pour une batterie de forte densité de puissance, l'épaisseur des feuilles 3 est avantageusement comprise entre 0,8 mm et 1 mm. Dans les deux cas, les feuilles de séparateur 3 peuvent stocker un volume d'électrolyte suffisant pour
20 atteindre des coefficients d'utilisation de matériau actif (positif et négatif) d'environ 90 %.

L'accumulateur en spirale des figures 3A et 3B comprend en outre deux séries de languettes de connexion en saillie, par exemple du côté de la face supérieure de
25 l'empilement. Chaque série de languettes permet la fixation d'un connecteur électrique, de préférence métallique. Les languettes 15 appartiennent à l'électrode négative 1 (Fig.3A) et sont fixées à un connecteur 16 (Fig.3B), tandis que les languettes 25 appartiennent à l'électrode positive 2 et sont fixées à un connecteur 26. Ainsi, chacun des connecteurs 16, 26 relie les languettes de connexion 15, 25
30 électriquement en parallèle

Les connecteurs 16 et 26 forment respectivement les bornes négative et positive, qui s'étendent jusqu'en dehors de l'accumulateur. Ils seront décrits en détail en relation

avec les figures 7, 8A-8B, 9 et 10A-10B.

Les languettes de connexion de chaque électrode assurent le transport du courant électrique entre le collecteur de cette électrode et la borne électrique correspondante de l'accumulateur. Elles sont avantageusement alignées et réparties selon un rayon de la spirale, comme cela est représenté sur la figure 3A. Cette configuration des languettes simplifie la géométrie des connecteurs 16, 26 et facilite leur fixation à l'empilement en spirale.

La figure 4 représente une disposition des languettes de connexion 15 de l'électrode négative 1 avant son assemblage avec l'électrode positive 2. De préférence, les languettes 15 sont chacune constituées d'une portion en saillie de la feuille de carbone revêtue des couches à base de plomb 11a et 11b. Elles s'étendent d'un même côté de l'électrode 1 et, à la différence du reste de l'électrode, elles ne sont pas recouvertes des couches de matériau actif 12a et 12b.

Les languettes de connexion 15 sont avantageusement espacées deux à deux d'une distance qui varie en augmentant (en regardant de gauche à droite sur la figure 4). Plus précisément, l'espacement entre les languettes 15 est choisi de sorte qu'après enroulement de l'électrode 1 avec l'électrode 2 et les séparateurs 3, les languettes 15 se trouvent alignées. En outre, la longueur L des languettes 15 augmente au fur et à mesure qu'on s'éloigne du centre de la spirale (Fig.3), soit en même temps que l'augmentation de leur espacement (Fig.4). On vise ainsi à obtenir un positionnement des languettes dans un cône, qui présente un angle le plus élevé possible, par exemple de 90° . Cela permet d'obtenir un rapport entre la somme des longueurs L des languettes 15 et la largeur totale de l'électrode largement supérieur à celui d'une configuration prismatique, d'où il résulte une injection de courant supérieure et donc une puissance supérieure (au moins 3 fois supérieure à celle d'une cellule prismatique).

Dans le mode de réalisation représenté aux figures 3A, 3B et 4, l'espacement des languettes 15 est tel que chaque languette se positionne de façon centrée sur un même rayon de la spirale, à chaque tour de spirale. Cet agencement des

languettes 15 est particulièrement adapté aux cellules électrochimiques de forte puissance, qui nécessitent un nombre important de ces éléments de connexion (≥ 7) afin de mieux distribuer le courant. Dans une variante de réalisation (non représentée) destinée aux accumulateurs de plus faible densité de courant, on souhaite qu'une languette apparaisse seulement un tour sur deux et l'espacement peut être choisi en conséquence.

Les languettes de connexion 25 de l'électrode positive 2 sont chacune constituées d'une portion du collecteur de courant en titane recouverte des couches d'oxyde métallique, mais non-revêtue de matériau actif. Elles sont, de préférence, agencées de la même façon que les languettes 15.

A titre d'exemple, l'accumulateur au plomb comporte une électrode négative du type de la figure 1 et une électrode positive du type de la figure 2, empilées avec deux séparateurs AGM de 2 mm d'épaisseur. Les électrodes ont, sans tenir compte des languettes de connexion, une surface rectangulaire égale à 10 cm x 150 cm. Chaque électrode expose donc une surface de matériau actif de l'ordre de 3000 cm². L'empilement enroulé occupe un cylindre de 10,5 cm de diamètre et de 10 cm de haut, ce qui correspond approximativement à 8 tours d'enroulement. Le nombre de languettes de chaque électrode est égal à 7. L'enroulement d'électrodes et de séparateurs est disposé dans un boîtier cylindrique, d'environ 11 cm de diamètre et 12 cm de hauteur, fermé par un couvercle. Boîtier et couvercle, tous deux en polypropylène, ont des parois de 2,5 mm d'épaisseur environ. Un connecteur en plomb et un connecteur en titane forment respectivement les bornes négative et positive de l'accumulateur. Le volume restant du boîtier cylindrique est rempli d'une solution ayant une concentration en acide sulfurique (à l'état complètement chargé) de 5 mol/L et une masse volumique de 1,285 g/mL.

Le tableau 1 ci-dessous liste les composants de cet accumulateur en spirale et donne, pour chacun d'eux, son épaisseur et son poids. On notera que les valeurs d'épaisseur indiquées dans le tableau concernent l'épaisseur d'un seul exemplaire du composant, et pas l'épaisseur cumulée de plusieurs exemplaires d'un même composant (si plusieurs exemplaires existent). Par contre, les valeurs de poids

représentent le poids total de tous les exemplaires confondus d'un même composant. Ces remarques sont valables pour les couches de NAM, PAM, Pb, PbO₂ et AGM (2 exemplaires chacun).

Composant	Epaisseur	Poids	Utilisation	Capacité (Ah)	Énergie (Wh)
NAM	300 µm	360 g	90 %	83.9	168
PAM	350 µm	441 g	85 %	84.0	
5M H ₂ SO ₄	-	892 g	90 %	83.7	
Feuille de Ti	50 µm	34 g	Surface totale : 3000 cm ²		
Revêtement PbO ₂	15 µm	43 g	Sur les deux faces		
Feuille de graphite	100 µm	18 g	Surface totale : 3000 cm ²		
Revêtement Pb	15 µm	51 g	Sur les deux faces		
Boîtier + couvercle	2,5 mm	124 g	Polypropylène ; Ø=11 cm / h=12 cm		
Connecteur Ti	-	22 g	Sur 7 languettes de connexion		
Connecteur Pb	-	187 g	Sur 7 languettes de connexion		
AGM [400g/m ²]	2.2 mm*	120 g	2 mm AGM + 2x0,1 mm papier fibre de verre		
Poids total		2292 g			73 Wh/kg
Volume de la cellule		1140 mL			147 Wh/L

5 **Tableau 1**

Concernant l'électrode négative, le collecteur de courant est une feuille de graphite d'épaisseur égale à 100 µm et sa masse volumique est de l'ordre de 1,2 g/cm³. Les couches de matériau actif négatif (NAM) sont constituées de plomb à l'état pur (4 g/cm³) et ont une épaisseur de 300 µm. Les revêtements galvaniques de plomb sur le collecteur de carbone ont une épaisseur de 15 µm et les couches de papier ont une épaisseur de 100 µm (les couches de papier sont assimilées aux AGM dans le tableau 1). Pour cette électrode négative, le taux d'occupation du matériau actif négatif γ_{NAM} est égal à 0,12 g/cm² environ (comparé aux valeurs allant de 2 à 2,5 g/cm² pour les collecteurs en grille de l'art antérieur) et le rapport de la masse de NAM sur la masse du collecteur est d'environ 7:1.

Les détails concernant l'électrode positive sont les suivants :

- une feuille de titane de 50 µm d'épaisseur (masse volumique égale à 4,5 g/cm³) ;
- deux couches de SnO₂ dopées à l'antimoine de 2 µm d'épaisseur ;

- deux couches de PbO_2 dopées au fluor ayant chacune une épaisseur de 15 μm ;
- deux couches de PAM (PbO_2) de 350 μm d'épaisseur (masse volumique égale à 4,2 g/cm^3) ;
- 5 - deux feuilles de papier en fibres de verre de 100 μm d'épaisseur ;

Le taux d'occupation du matériau actif positif γ_{PAM} est égal à 0,15 g/cm^2 environ et le ratio massique PAM/collecteur est d'environ 7:1.

10 Outre les coefficients d'utilisation des matériaux actifs négatif et positif, le tableau 1 ci-dessus donne les capacités (exprimées en Ah) relatives à chaque matériau actif et à l'électrolyte, ainsi que l'énergie (exprimée en Wh) développée par leur combinaison. Cette dernière est, dans les dernières lignes du tableau 1, rapportée au poids total et au volume de la cellule pour donner respectivement la densité d'énergie massique et la densité d'énergie volumique.

15 Selon le tableau 1, cet exemple d'accumulateur en spirale montre des coefficients d'utilisation de NAM et PAM respectivement de 90 % et 85 %, d'où il résulte une densité d'énergie de 73Wh/kg (massique) ou de 147 Wh/L (volumique), soit plus de deux fois supérieure aux accumulateurs de l'art antérieur. En outre, lorsque
20 l'accumulateur est déchargé avec un courant égal à $30 \cdot C_n/h$ (où C_n est la capacité nominale de l'accumulateur en Ah), la densité de puissance délivrée par l'accumulateur est proche de 2 kW/kg (ou 4 kW/L).

25 La figure 5 représente, en vue de dessus, un deuxième mode de réalisation d'un accumulateur au plomb, dans lequel les électrodes 1 et 2 sont assemblées sous une forme ondulée, à la manière d'un serpent. L'accumulateur électrochimique ainsi configuré ressemble à une cellule prismatique, où les électrodes positive(s) et négative(s) sont rangées en parallèle les unes aux autres dans un boîtier parallélépipédique.

30 L'une des électrodes positive et négative, ici l'électrode négative 1, est disposée entre deux couches de séparateurs 3, de préférence de type AGM. L'empilement multicouche ainsi obtenu est plié en forme de serpent, c'est-à-dire de façon répétée

et dans des sens contraires d'un pli 4 à l'autre. Sous chaque pli 4 est disposée une portion 2' d'électrode positive. Ces portions 2' sont par exemple obtenues après découpage d'une électrode positive 2 de plus grandes dimensions.

- 5 Les électrodes de l'accumulateur disposent également, dans ce deuxième mode de réalisation, de languettes ou éléments de connexion 15 et 25 en saillie. Ces languettes s'étendent dans une direction parallèle aux pliures de l'électrode négative 1, perpendiculairement au plan de la figure 5.
- 10 Les languettes de chaque électrode peuvent être, ici aussi, alignées pour faciliter la conception et la mise en place des connecteurs (non représentés). Par exemple, les languettes 15 de l'électrode négative continue 1 s'étendent au-dessus des zones de pliage 5 de l'empilement 3-1-3, ces zones 5 étant situées d'un même côté de l'assemblage en serpentín. Les languettes 25 de l'électrode positive, qui est
- 15 « éclatée » en plusieurs portions 2', sont situées du côté opposé de l'assemblage, à proximité immédiate des zones de pliage 6. Les zones 6 résultent du pliage de l'empilement dans un sens contraire à celui des zones 5.

Bien sûr, la configuration de la figure 5 peut être inversée. L'électrode positive 2 est

20 alors empilée avec les séparateurs AGM 3, puis pliée, et l'électrode négative 1 est subdivisée en une pluralité de portions disposées sous les plis de l'électrode positive 2.

La figure 6 représente les électrodes 1 et 2 avant leur assemblage sous la forme de

25 la figure 5, et plus particulièrement la disposition de leurs languettes de connexion 15 et 25.

Les électrodes 1 et 2 sont en forme de bandes, c'est-à-dire longues et étroites. Leur composition est identique à celle décrite en relation avec la figure 1 ou 2. Comme

30 mentionné précédemment, les languettes 15 et 25 sont formées de portions du collecteur de courant (respectivement en carbone et en titane), en saillie d'un même côté de l'électrode et non recouvertes pas les couches de matériau actif (NAM et PAM respectivement). Ainsi, par rapport à la configuration des électrodes en figure 4,

seuls l'espacement et les dimensions des languettes 15 et 25 diffèrent.

Sur l'électrode négative 1, les languettes 15 sont situées au niveau des zones de pliage 5 de l'électrode, schématisées par des lignes en traits pointillés sur la figure 6.

5 Elles sont, de préférence, centrées sur ces lignes de pliage 5. En outre, deux languettes 15 successives sont séparées par une zone de pliage 6, réduite également à une ligne en traits pointillés. Autrement dit, il n'y a pas de languettes 15 dans les zones de pliage 6, comme cela est également visible sur la figure 5.

10 L'électrode positive 2 est représentée sur la figure 6 avant son découpage en portions 2'. Les portions d'électrode 2' sont délimitées par des lignes de découpage 7. De préférence, elles ont la même taille et disposent chacune d'une languette de connexion 25.

15 Dans ce deuxième mode de réalisation, les languettes 15 de l'électrode négative 1 d'une part, et les languettes 25 de l'électrode négative 2 d'autre part, sont régulièrement espacées le long des bandes 1 et 2 (comme les lignes de pliage 5 et 6). Toutes les languettes 15 de l'électrode négative 1 ont la même taille, contrairement à celles de la figure 4. De même, les languettes 25 d'électrode positive
20 sont toutes identiques, leur surface étant par exemple égale à la moitié de celle d'une languette 15 d'électrode négative.

Par rapport à un accumulateur en spirale, l'accumulateur prismatique présente l'avantage d'être plus compact (la densité volumique d'énergie est légèrement
25 supérieure). Toutefois, le maintien de la compression dans cette configuration exige un boîtier avec des parois latérales renforcées mécaniquement, ce qui le rend plus lourd (d'où une densité massique d'énergie plus faible que dans l'accumulateur en spirale).

30 Les figures 7 et 9 représentent des modes de réalisation préférentiels des connecteurs électriques 16 et 26, formant respectivement les bornes négative et positive de l'accumulateur. Ces bornes relient les électrodes négative et positive (et plus particulièrement leur collecteur de courant) à un circuit électrique extérieur, par

exemple une charge à alimenter en énergie.

Les connecteurs 16 et 26, qui sont décrits en relation avec ces figures, sont compatibles avec l'accumulateur au plomb selon l'invention quelle que soit sa configuration – par exemple en spirale ou prismatique. Leur composition et leur technique d'élaboration varient, car la nature du collecteur de courant auquel ils sont fixés diffère selon que ce collecteur appartient à l'électrode positive ou l'électrode négative.

10 Le connecteur négatif 16 de la figure 7 est, de préférence, formé d'une seule pièce en plomb obtenue par un procédé de moulage autour des languettes de connexion 15 de l'électrode négative (procédé dit « Cast-On-Strap », COS). Le choix du plomb comme matériau garantit une fixation solide du connecteur 16 aux languettes de connexion 15, qui sont également recouvertes de plomb (couches 11a-11b).

15 Pendant ce procédé « COS », l'accumulateur cylindrique est retourné afin que les languettes de connexion 15, arrangées en saillie parallèlement les unes aux autres, soient placées dans un moule. Le moule est rempli d'un métal en fusion, ici du plomb, puis refroidi afin de libérer la pièce moulée. Le moule contient la forme finale
20 du connecteur négatif 16, représentée en figure 7.

Les figures 8A et 8B sont d'autres vues du connecteur négatif 16 de la figure 7, prises de face et de côté, et faisant apparaître plus clairement les languettes de connexion 15 de l'électrode négative.

25 Le connecteur 16 comprend une première portion plane 16a moulée autour des languettes 15 et une deuxième portion plane 16b, dans le prolongement de la première portion 16a. Comme cela est apparent sur les figures 8A et 8B, les languettes 15 s'étendent perpendiculairement au plan de la portion 16a. L'épaisseur
30 de la portion 16a est avantageusement comprise entre 5 mm et 20 mm. La deuxième portion plane 16b s'étend également dans une direction perpendiculaire au plan de la portion 16a, mais dans un sens opposé à celui des languettes 15. Son épaisseur est avantageusement comprise entre 5 mm et 15 mm. Dans l'accumulateur finalisé, la

portion 16b du connecteur 16 sort du boîtier et constitue la borne négative de l'accumulateur.

5 Avantageusement, les languettes de connexion 15 comporte chacune un trou 15', de sorte que pendant l'étape de moulage, celui-ci est rempli de plomb. Cela renforce les connexions mécanique et électrique entre les languettes 15 et le connecteur 16.

10 Le collecteur de courant de l'électrode positive étant en titane, le connecteur positif 26 de la figure 9 est avantageusement formé de titane, idéalement de même qualité (classe 1 et/ou 2). Le connecteur 26 est, par exemple, obtenu par poinçonnage d'une feuille de titane ayant une épaisseur comprise entre 0,5 mm et 3 mm, selon la puissance de l'accumulateur (une épaisseur élevée est prévue dans le cas d'une forte capacité électrique et d'une forte puissance électrique, et inversement).

15

Le connecteur 26 comporte une première portion 26a et une deuxième portion 26b, qui, après pliage de la feuille de titane selon l'axe 260 représenté en traits pointillés, s'étend perpendiculairement à la portion 26a. La portion 26a comprend des entailles 261 destinées à recevoir les languettes de connexion de l'électrode positive.

20 A cet effet, les entailles 261 ont une largeur notée « l » légèrement supérieure à l'épaisseur des languettes et leur longueur « L' » correspond sensiblement à la longueur « L » des languettes (Fig.4). Leur forme peut être rectiligne, comme cela est représenté sur la figure 9 ou en arc de cercle, dans le cas de l'accumulateur en spirale par exemple (le rayon de courbure des entailles 261 correspond alors au

25 rayon de courbure de chaque languette, cf. Figs.3A-3B). Les entailles 261 sont, de préférence, agencées parallèlement les unes aux autres dans la portion 26a.

30

Les figures 10A et 10B représentent deux modes de fixation du connecteur positif 26 sur les languettes de connexion 25 de l'électrode positive.

Selon un premier mode représenté sur la figure 10A, les languettes 25 de l'électrode positive sont insérées dans les fentes 261 du connecteur 26, puis pliées de façon à ce que leur extrémité libre soit plaquée contre la surface de la portion 26a. Puis,

chaque extrémité de languette 25 est fixée à la portion 26a du connecteur grâce à plusieurs points de soudure par résistance 262 répartis le long de chaque fente 261.

5 Selon un deuxième mode représenté sur la figure 10B, les languettes 25 sont insérées dans les fentes 261, puis taillées de façon à ce qu'elles ne dépassent pas de la surface de la portion 26a. Puis, chaque languette 25 est soudée à la portion 26a du connecteur en titane sur toute la longueur du bord inséré dans les fentes 261. Cette soudure est réalisée grâce à un laser sous une atmosphère comprenant un gaz de protection, par exemple de l'argon.

10

Ces deux techniques de soudage, par résistance par point (« resistance spot welding ») ou par laser (« laser welding »), sont rapides et peu coûteuses, notamment grâce au fait qu'elles peuvent être automatisées ou semi-automatisées.

15

Dans l'exemple des figures 7 et 9, la portion 16a du connecteur négatif 16 et la portion 26a du connecteur positif 26 ont une forme trapézoïdale adaptée à des languettes de connexion de longueur variable. Cette forme convient donc plus particulièrement aux languettes de connexion de l'accumulateur en spirale (cf. Figs.3A-3B). Alternativement, les portions 16a et 26a peuvent avoir une forme

20 rectangulaire, plus adaptée à des languettes de connexion de même longueur (les fentes 261 du connecteur 26 sont dans ce cas de même longueur).

25

A la différence des connecteurs de l'art antérieur, les connecteurs 16 et 26 des figures 7 à 10 sont conçus pour n'occuper qu'une portion de la face supérieure de l'accumulateur (Figs.3B et 5). Leur impact négatif sur l'énergie spécifique et la puissance spécifique de l'accumulateur est ainsi limité. Bien sûr, d'autres formes de connecteurs 16 et 26 que celles représentées sur les figures 7 et 9 peuvent être envisagées. Par exemple, le bord extérieur des portions de connecteur 16a et 26a peut être arrondi, plutôt que droit, et ainsi coïncider avec le boîtier cylindrique de

30 l'accumulateur en spirale.

Un procédé de fabrication d'un accumulateur au plomb selon l'invention va maintenant être décrit. Ce procédé comprend les étapes suivantes :

- la formation d'une électrode négative à partir d'une feuille de carbone (Fig.1) ;
- la formation d'une électrode positive à partir d'une feuille de titane (Fig.2) ; et
- l'assemblage des électrodes négative et positive avec au moins une feuille matériau isolant et poreux les séparant, par exemple en spirale (Fig.3A-3B) ou sous forme prismatique (Fig.5).

5

Pour former l'électrode négative 1 de la figure 1, on dépose successivement sur chacune des deux faces 10a et 10b de la feuille de carbone 10, une couche à base de plomb (couches 11a-11b) et une couche de matériau actif contenant du plomb (couches 12a-12b).

10

Les couches à base de plomb 11a et 11b peuvent être formées par électrodéposition de plomb ou d'un alliage de plomb sur la surface du collecteur de courant en carbone, par exemple en appliquant les conditions opératoires décrites dans le brevet EP2313353. Optionnellement, les couches de cuivre 14a et 14b sont électrodéposées à la surface de la feuille de carbone 10, avant le dépôt des couches à base de plomb 11a et 11b, selon un mode opératoire également décrit dans ce document.

15

De façon avantageuse, la feuille de carbone 10 subit, préalablement au dépôt des couches de plomb 11a et 11b, un traitement visant à augmenter sa rugosité de surface. En effet, une rugosité élevée garantit une meilleure accroche des couches 11a et 11b à base de plomb. Ce traitement peut être réalisé mécaniquement, par polissage, brossage ou sablage, chimiquement par traitement thermique sous oxygène ou par immersion dans une solution oxydante, ou électro-chimiquement par gravure anodique (en plongeant la feuille de carbone dans un électrolyte et en appliquant un potentiel positif).

20

Puis, une pâte de matériau actif négatif (NAM) est étalée sur chacune des faces de la feuille de carbone recouverte de plomb (étape dite d'empâtage, « pasting » en anglais). La pâte de NAM contient, de préférence, de l'oxyde de plomb (PbO), de l'eau, de l'acide sulfurique et un (ou plusieurs) additif, par exemple connu sous le nom anglo-saxon « expander » et formé de lignosulfonates, de BaSO₄ ou de fines

30

particules de carbone.

Enfin, la feuille de carbone recouverte des couches de pâte 12a-12b peut être laminée avec les deux feuilles de papier 13a et 13b en fibres de verre ou à base de cellulose.

Les couches de pâte 12a et 12b ayant une faible viscosité peuvent être partiellement séchées avant l'étape de laminage des feuilles de papier 13a-13b. Pour une pâte de forte viscosité, une telle étape de séchage n'est pas nécessaire, car les feuilles de papier 13a et 13b absorbent l'humidité en excès dans la pâte. Les pâtes de matériau actif sont des mélanges thixotropes dont la viscosité dépend de la vitesse de malaxage, comprise entre 0,5 et 5 tours/s, par exemple de 1 tour/s.

La formation de l'électrode positive 2 comprend successivement, sur chacune des faces 20a-20b de la feuille en titane 20 (Fig.2), le dépôt d'une couche en oxyde métallique semi-conducteur (couches 21a-21b), puis éventuellement le dépôt d'une couche dense d'oxyde de plomb PbO_2 (couches 24a-24b) et enfin le dépôt d'une couche de matériau actif contenant du plomb (couches 22a-22b).

De préférence, la feuille de titane 20 est traitée pour augmenter sa rugosité de surface, avant de recevoir les couches d'oxyde métallique semi-conducteur 21a-21b. Ce traitement peut être réalisé mécaniquement, par sablage ou brossage, et/ou chimiquement par immersion dans une solution d'acide chlorhydrique ou d'acide oxalique (par exemple pendant 2 min à 5 min dans une solution bouillante d'acide chlorhydrique à 10 % ou pendant 30 min à 60 min dans une solution bouillante d'acide oxalique à 10-15 %).

Le dépôt des couches en oxyde métallique semi-conducteur 21a-21b peut être réalisé de différentes manières, notamment par spray-pyrolyse. A titre d'exemple, la solution pulvérisée sur le substrat (chauffé à 400-500 °C) contient une solution de $SnCl_2$ à 0,5 mol/L, une solution de $SbCl_3$ à 0,05 mol/L et une solution d'HCl à 0,1 mol/L dans un mélange d'éthanol et d'eau (40 % éthanol, 60 % eau).

Les couches 24a-24b d'oxyde de plomb PbO_2 sont, de préférence, formées par électrodéposition, en mélangeant au bain galvanique une source de dopants, par exemple NaF pour un dopage au fluor. A titre d'exemple, le bain galvanique comporte une solution de méthanesulfonate de plomb (II) à 0,1~1 mol/L, une solution d'acide méthane sulfonique à 0,1~0,2 mol/L, une solution contenant un sel de cétrimonium (bromure, chlorure ou tosylate de cétrimonium) à 0,05 mol/L et une solution de NaF à 0,01 mol/L.

Ces trois étapes préliminaires de préparation du collecteur de courant en titane empêchent la formation d'un oxyde de titane TiO_2 superficiel et fortement résistif, avant l'application des couches de pâte de matériau actif positif (PAM). La pâte de PAM comporte classiquement de l'oxyde de plomb (PbO), de l'eau et de l'acide sulfurique. Elle est étalée sur les deux faces de la feuille de titane recouverte des couches de SnO_2 et PbO_2 , par exemple à la racle.

Enfin, deux feuilles de papier 23a et 23b en fibres de verre ou à base de cellulose sont avantageusement laminées sur les deux couches de pâte de matériau actif 22a et 22b.

Lors de l'étape d'empattage des électrodes, un bord de la feuille de carbone et un bord de la feuille de titane ne sont pas recouverts de la pâte de matériau actif. Ces bords sont destinés à former les languettes de connexion de chaque électrode.

Avantageusement, les électrodes négative et positive ont la forme de longues bandes continues et flexibles et sont fabriquées selon un procédé « roll-to-roll » (« traitement par rouleaux »), à partir d'une feuille collectrice de courant (par exemple en carbone ou titane) stockée sous la forme d'une bobine. Ce type de procédé est particulièrement bien adapté à la formation d'électrodes de batterie en couches minces et permet d'atteindre un rendement de production élevé.

La figure 11 représente un mode de mise en œuvre préférentiel de ce procédé de fabrication d'électrode, dans lequel une feuille de papier, servant de support au matériau actif de l'électrode, est reportée sur chacune des faces de la feuille

collectrice de courant.

Deux feuilles de papier 30a et 30b sont, indépendamment l'une de l'autre, enduites d'une pâte de matériau actif (PAM ou NAM selon la nature de l'électrode à fabriquer).

5 Le papier des feuilles 30a et 30b est communément appelé papier d'empattage, car il est adapté au dépôt d'une pâte de matériau actif. Il est, de préférence, formé de fibres de verre, avec une structure identique à celle des séparateurs AGM utilisés dans les batteries au plomb. Alternativement, il peut être formé de fibres d'un matériau autre que le verre (cellulose, polyester) ou d'un mélange de fibres de verre
10 et de fibres de cet autre matériau. Les feuilles de papier 30a et 30b ont, de préférence, une épaisseur comprise entre 50 μm et 200 μm .

Les étapes d'empattage des feuilles de papier 30a et 30b sont, de préférence, réalisées simultanément à l'aide de deux machines d'empattage à courroie. Ainsi, les
15 feuilles 30a et 30b en forme de bandes sont portées chacune par un convoyeur à courroie pendant le dépôt de la pâte de matériau actif. La bande de papier 30a, provenant d'un rouleau 300a, est entraînée par un convoyeur à courroie 40a et recouverte d'une couche de pâte 31a, au moyen d'un dispositif d'enduction 41a. De la même manière, la bande de papier 30b, provenant du rouleau 300b, est entraînée
20 par un convoyeur à courroie 40b et recouverte d'une couche de pâte 31b, au moyen d'un dispositif d'enduction 41b. Le mouvement des courroies 40a-40b a pour effet de dérouler progressivement les rouleaux de papier 300a-300b. Les couches de pâte 31a et 31b ont, de préférence, une épaisseur comprise entre 100 μm et 500 μm .

25 Les feuilles de papier 30a et 30b sont ensuite collées de part et d'autre de la feuille collectrice de courant 32, au moyen de la pâte de matériau actif. Autrement dit, les couches 31a et 31b jouent le rôle de colle pour fixer respectivement la feuille de papier 30a sur une première face de la feuille 32 et la feuille de papier 30b sur une seconde face opposée de la feuille 32. Une pression peut être exercée sur les
30 feuilles de papier 30a-30b afin de renforcer ce collage, par exemple en faisant passer les feuilles 30a, 30b et 32 entre deux cylindres de calandrage 42a-42b. Les cylindres 42a-42b tournent dans des sens contraires.

Avantageusement, les feuilles de papier 30a-30b sont (d'un côté seulement) entièrement recouvertes de pâte de matériau actif et ont une largeur inférieure à celle de la feuille collectrice de courant 32. Ainsi, un bord de la feuille 32 est dépourvu de pâte de matériau actif (des deux côtés) et servira à former les languettes de connexion de l'électrode.

La feuille collectrice de courant 32 peut être formée de différents matériaux et éventuellement recouverte de couches d'adhésion et/ou d'anticorrosion. Son épaisseur est, de préférence, comprise entre 20 μm et 200 μm . Par exemple, dans le cas d'une électrode pour accumulateur au plomb, la feuille 32 est avantageusement en carbone (électrode négative) ou en titane (électrode positive), et la pâte de matériau actif contient du plomb.

Dans le mode de réalisation préférentiel représenté sur la figure 11, la feuille collectrice de courant 32 est une bande continue et flexible, provenant d'une bobine 301 et orientée verticalement. Les feuilles de papier 30a-30b recouvertes de pâte sont amenées en contact avec la feuille 32, selon une direction perpendiculaire à la feuille 32. Cet agencement permet d'exercer une pression identique de part et d'autre de la feuille 32. Ainsi, les couches de pâte 31a et 31b ont après le collage sensiblement la même épaisseur.

Les feuilles de papier 30a-30b se déplacent ainsi en direction de la feuille 32 dans des sens opposés. La vitesse de déplacement de la feuille 30a sur le convoyeur 40a est, de préférence, égale à celle de la feuille 30b sur le convoyeur 40b et comprise entre 5 cm/s et 1 m/s, avantageusement entre 5 cm/s et 50 cm/s. La feuille 32 est entraînée à la même vitesse de déplacement par les bandes de papier 30a et 30b.

Après l'opération de collage, l'empilement des feuilles 30a-31a-32-31b-30b constitue une bande d'électrode multicouche, prête pour l'assemblage dans un accumulateur. Cet empilement est avantageusement laminé, en le faisant passer entre une autre paire de cylindres 43a-43b disposés de part et d'autre de la feuille collectrice de courant 32. Cette opération est menée si l'on souhaite réduire l'épaisseur de la bande d'électrode, par exemple lorsque la pression exercée par les cylindres 42a-

42b n'est pas suffisante pour atteindre l'épaisseur souhaitée. Ainsi, on peut ajuster plus facilement l'épaisseur de l'électrode et parfaire l'adhésion entre les différentes couches de l'empilement.

- 5 Une autre étape optionnelle du procédé de fabrication consiste à coller contre la bande d'électrode multicouche une feuille de séparateur 33, en préparation de l'assemblage des électrodes positive et négative de l'accumulateur. La feuille de séparateur 33 est, de préférence, une bande de type AGM provenant d'un rouleau 302. Elle est plaquée contre la bande d'électrode au moyen d'une paire de cylindres
10 de calandrage 44a-44b.

Pour faciliter son conditionnement, la bande d'électrode (avec ou sans séparateur AGM 33) peut être également enroulée en une bobine 303 immédiatement après sa fabrication.

15

Une fois la bobine d'électrode 303 bloquée ou immobilisée, elle peut être enroulée avec un adhésif, puis mise en étuve à 60-120°C pendant 12-24 heures afin de sécher et cuire la pâte de matériau actif.

20

Ce procédé de fabrication d'électrode permet de déposer, rapidement et avec une bonne précision ($\pm 50 \mu\text{m}$), deux couches de pâte de matériau actif de part et d'autre d'une feuille collectrice de courant. Ainsi, on peut produire en grande quantité et à moindre coût des électrodes pour batterie de grande capacité, ayant une épaisseur totale comprise entre 100 μm et 1000 μm , et de préférence entre 200 μm
25 et 600 μm .

Utiliser les feuilles de papier d'empattage comme support de la pâte de matériau actif, plutôt que le collecteur de courant, rend plus facile l'étape d'empattage et permet un meilleur contrôle de l'épaisseur des couches de matériau actif. Ainsi,
30 comparé aux procédés de fabrication d'électrodes de l'art antérieur, notamment celui décrit dans le brevet US4606982, il est plus facile d'atteindre des couches de pâte d'épaisseur identique des deux côtés du collecteur de courant, et donc d'obtenir une meilleure utilisation du matériau actif. Enfin, le fait de travailler simultanément avec

les deux faces de l'électrode permet un gain en termes de productivité.

Sur la figure 11, chaque dispositif d'enduction 41a-41b comporte un réservoir de pâte 410, un cylindre d'étalement 411 et au moins un mélangeur 412 disposés dans le réservoir 410. En outre, une racle 413 est disposée en sortie du dispositif d'enduction pour ajuster l'épaisseur de la couche de pâte déposée sur la feuille de papier en mouvement. La pâte de matériau actif est donc, dans ce mode de mise en œuvre de l'étape d'empattage, étalée sur chacune des feuilles de papier 30a et 30b au moyen du cylindre d'étalement 411 et lissée grâce à la racle 413.

10

Dans une variante de mise en œuvre représentée aux figures 12A à 12C, la pâte de matériau actif est déposée sur les feuilles de papier d'empattage 30a-30b sous la forme de cordons 31' rectilignes. Les dispositifs d'enduction 41a-41b comportent à cet effet une pluralité de buses d'enduction 414, au lieu du cylindre d'étalement 411 et de la racle 413. De préférence, les buses 414 sont alignées perpendiculairement au sens de déplacement des bandes de papier 30a-30b, symbolisé par les flèches 45, de sorte que les cordons de pâte 31' soient parallèles entre eux. Les buses 414 sont alimentées en pâte de matériau actif par le réservoir 410.

15

Lors de l'étape de collage des feuilles de papier 30a-30b sur le collecteur 32, une pression est exercée sur chaque feuille de papier (au moyen des cylindres de calandrage 42a-42b) (cf. Figs.12B-12C). Alors, les cordons de pâte 31' s'étalent et se joignent pour former les couches de pâte 31a-31b.

20

Cette variante de mise en œuvre est plus adaptée aux pâtes de forte viscosité que la méthode dite du « Doctor Blade » représentée sur la figure 11. Comme la vitesse de défilement des feuilles de papier 30a-30b et le flux de pâte dans les buses 414 sont constants, on peut contrôler précisément la charge de pâte (i.e. le grammage par unité de surface) déposée sur chaque feuille. En outre, cette technique permet d'interrompre plus facilement, c'est-à-dire à tout moment, le dépôt de pâte de matériau actif. Cela est particulièrement avantageux lorsqu'on souhaite qu'une extrémité des feuilles de papier, et donc de la bande d'électrode, ne soit pas recouverte de pâte. Par exemple, dans un assemblage d'électrodes en spirale

30

(cf. Fig.3A), il est inutile de déposer du matériau sur la face de l'électrode tournée vers l'extérieur de l'enroulement, car cette surface (appartenant à l'électrode positive 2 dans l'exemple représenté) fait face au boîtier cylindrique (non représenté) de l'accumulateur, plutôt qu'à l'électrode de polarité opposée. Du matériau actif sur cette surface ne participerait pas aux réactions électrochimiques. Il convient donc de ne pas en déposer, par souci d'économie et pour ne pas alourdir inutilement l'accumulateur en spirale.

L'étape d'assemblage des électrodes positive et négative consiste à plaquer les électrodes l'une contre l'autre, en les séparant d'au moins une feuille de matériau poreux et électriquement isolant, et à mettre en forme l'empilement qui résulte de ce placage, par exemple par pliage, découpage, enroulement... Au cours de cette étape d'assemblage, on peut également procéder à la mise en forme des éléments de connexion de l'électrode. Toutes ces opérations peuvent d'ailleurs être réalisées au sein d'un même équipement d'assemblage.

La figure 12 représente un mode de mise en œuvre préférentiel de l'étape d'assemblage d'un accumulateur en spirale, dans lequel l'électrode négative 1 et l'électrode positive 2 ont la forme de bandes continues et flexibles, fournies respectivement par des bobines de stockage 303 et 303'.

Les bobines 303 et 303', qui sont chargées dans l'équipement, contiennent chacune un enroulement d'une seule électrode, positive ou négative. Par exemple, la bobine inférieure 303 contient la bande d'électrode négative 1, tandis que la bobine supérieure 303' contient la bande d'électrode positive 2. La bobine 303 d'électrode négative et la bobine 303' d'électrode positive ont, de préférence, été produites au cours de l'étape de la figure 11.

Une feuille de séparateur 3 est collée à chaque électrode, au moyen du matériau actif de l'électrode. Ce collage peut avoir été réalisé immédiatement après la fabrication de l'électrode, comme cela a été mentionné précédemment en relation avec la figure 11. Les feuilles de séparateur 3 sont alors contenues dans les bobines 303 et 303'. Une alternative consiste à fournir quatre bobines (au lieu de deux) : deux

bobines contenant uniquement les bandes d'électrode positive et négative et deux bobines supplémentaires pour les feuilles de séparateur. Les quatre bobines sont déroulées simultanément deux à deux, chaque feuille de séparateur étant laminée sur une bande d'électrode.

5

Au fur et à mesure que les bobines 303 et 303' sont déroulées, les bandes d'électrode 1 et 2 progressent dans la machine d'assemblage et sont traitées en parallèle l'une de l'autre. Ce traitement comporte notamment le brossage et le découpage des portions d'électrode dépourvues de matériau actif, pour former les languettes de connexion sur chacune des électrodes.

10

Chaque couple électrode-séparateur peut éventuellement passer entre une paire de cylindres de laminage 45, afin de réduire son épaisseur.

15

Puis, les bandes d'électrodes 1 et 2 sont plaquées l'une contre l'autre, en interposant entre elles l'une des deux feuilles 3 de matériau poreux. Pour se faire, les bandes d'électrodes 1-2 et leurs feuilles de séparateur 3 associées sont introduites entre deux cylindres de calandrage 46.

20

Enfin, l'empilement des électrodes 1-2 et des feuilles de séparateur 3 est enroulé sur lui-même, de sorte à comprimer le matériau poreux. Au cours de cette opération, le matériau poreux de la feuille 3 disposée entre les deux bandes d'électrodes 1-2 s'imprègne des matériaux actifs positif et négatif, ce qui lie définitivement les deux électrodes. Avantageusement, les feuilles 3 en matériau poreux sont partiellement imprégnées d'eau lors de cette étape. Cela permet d'atteindre un niveau de compression élevé - et donc d'améliorer la durée de vie de l'accumulateur - car le matériau poreux est moins élastique en étant mouillé.

25

Enfin, pour préserver la compression du matériau poreux, l'empilement peut être tenu fermement enroulé par une bande adhésive ou un film plastique, avant d'être disposé dans un boîtier cylindrique.

30

Pour assembler un accumulateur au plomb sous forme prismatique, on peut

procéder de façon analogue avec des bandes d'électrode selon un procédé « roll-to-roll », sauf à coller les deux feuilles de matériau poreux de part et d'autre d'une même électrode, par exemple l'électrode négative. Puis, plutôt que de plaquer les électrodes l'une contre l'autre, l'empilement de l'électrode négative et des séparateurs est plié à plusieurs reprises tandis que l'électrode positive est découpée en plusieurs portions. Chaque portion d'électrode positive est ensuite disposée sous un pli de l'empilement. La compression du matériau poreux des séparateurs intervient lorsque les électrodes positive et négative ainsi assemblées sont introduites dans le boîtier, cette fois en forme de parallélépipède rectangle.

10

Le procédé de fabrication d'électrode de la figure 11 et l'étape d'assemblage de la figure 12 sont évidemment applicables à la technologie d'accumulateur au plomb décrite en relation avec les figures 1 à 6, en utilisant notamment une feuille collectrice en titane pour l'électrode positive et une feuille collectrice en carbone pour l'électrode négative. Il s'en suit alors une étape d'activation des électrodes, où la pâte de NAM et la pâte de PAM à base de PbO sont converties en sulfate de plomb PbSO₄, après quoi l'accumulateur peut être utilisé normalement (en commençant par une charge de formation).

15

On notera cependant que le procédé de fabrication de la figure 11 peut être utilisé pour former d'autres types d'électrodes. Parmi les exemples de batteries possibles, on peut citer :

20

- Ni-MH avec une pâte d'oxyde de nickel et suspension à base d'un alliage multi-composants pulvérulent ;
- Ni-Cd avec oxyde ou hydroxyde de nickel d'un côté et Cd(OH)₂ de l'autre
- Ni-Zn avec oxyde ou hydroxyde de nickel d'un côté et oxyde de zinc de l'autre ; et
- Zn-Ag avec argent pulvérulent et oxyde de zinc ;

25

Les feuilles collectrices de courant sont en cuivre, nickel, acier, plomb ou aluminium selon les applications.

30

Le procédé de la figure 11 permet aussi la formation d'électrodes pour des supercondensateurs, tel que C/PbO₂ (« supercapacitor hybrid ») avec suspension de

carbone et pâte à base de PbO_2 , H_2SO_4 et d'eau.

REVENDEICATIONS

1. Accumulateur électrochimique au plomb-acide comprenant une électrode négative (1) et une électrode positive (2), dans lequel l'électrode négative (1) comporte :

- un collecteur de courant formé d'une feuille de carbone (10) ayant une épaisseur comprise entre 50 μm et 200 μm et de préférence entre 130 μm et 200 μm ;
- des première et seconde couches à base de plomb (11a, 11b) couvrant respectivement des première et seconde faces (10a, 10b) de la feuille de carbone ; et
- des première et seconde couches d'un matériau actif contenant du plomb (12a, 12b), ayant une épaisseur comprise entre 100 μm et 500 μm et de préférence entre 300 μm et 400 μm , et disposées de part et d'autre de la feuille de carbone (10), respectivement sur les première et seconde couches à base de plomb (11a, 11b) ;

caractérisé en ce que l'électrode positive (2) comporte :

- un collecteur de courant formé d'une feuille de titane (20) ayant une épaisseur comprise entre 50 μm et 250 μm et de préférence entre 100 μm et 150 μm ;
- des première et seconde couches en oxyde métallique (21a, 21b) conductrices électriquement, couvrant respectivement des première et seconde faces (20a, 20b) de la feuille de titane ; et
- des première et seconde couches d'un matériau actif contenant du plomb (22a, 22b), ayant une épaisseur comprise entre 100 μm et 500 μm et de préférence entre 130 μm et 200 μm , et disposées de part et d'autre de la feuille de titane (20), respectivement sur les première et seconde couches en oxyde métallique (21a, 21b).

2. Accumulateur selon la revendication 1, dans lequel l'électrode négative (1) et l'électrode positive (2) sont séparées par au moins une feuille (3) d'un matériau poreux électriquement isolant et maintenues ensemble de telle sorte que le matériau poreux est comprimé.

3. Accumulateur selon la revendication 2, dans lequel l'électrode négative (1), l'électrode positive (2) et deux feuilles de matériau poreux (3) forment un empilement multicouche, ledit empilement multicouche étant enroulé sur lui-même pour donner à
5 l'accumulateur une forme de spirale.
4. Accumulateur selon la revendication 3, dans lequel les électrodes négative et positive (1, 2) comportent chacune des portions de collecteur en saillie (15, 25) non revêtues des première et seconde couches de matériau actif (12a, 12b, 22a, 22b),
10 les portions en saillie (15, 25) de chacune des électrodes négative et positive (1, 2) étant réparties le long d'un rayon de la spirale.
5. Accumulateur selon la revendication 2, dans lequel l'une (2) des électrodes négative et positive (1, 2) comporte plusieurs portions d'électrode (2'), et dans lequel
15 deux feuilles de matériau poreux (3) et l'autre (1) des électrodes négative et positive (1, 2) forment un empilement multicouche, ledit empilement multicouche étant plié en serpentín pour recevoir, sous chaque pli (4), une des portions d'électrode (2').
6. Accumulateur selon la revendication 5, dans lequel les électrodes négative et positive (1, 2) comportent chacune des portions de collecteur (15, 25) en saillie non
20 revêtues des première et seconde couches de matériau actif (12a, 12b, 22a, 22b), les portions en saillie (15) de l'électrode négative (1) étant alignées d'un côté de l'empilement en serpentín et les portions en saillie (25) de l'électrode positive (2) étant alignées d'un côté opposé de l'empilement en serpentín.
25
7. Accumulateur selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel les première et seconde couches à base de plomb (11a, 11b) de l'électrode négative (1) ont une épaisseur comprise entre 10 μm et 20 μm .
8. Accumulateur selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel les première et seconde couches en oxyde métallique (21a, 21b) de l'électrode positive
30 (2) ont une épaisseur comprise entre 0,5 μm et 2 μm .

9. Accumulateur selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel chacune des première et seconde couches de matériau actif (12a, 12b, 22a, 22b) de l'électrode négative (1) et de l'électrode positive (2) est recouverte d'une feuille de papier (13a, 13b, 23a, 23b) en fibres de verre ou à base de cellulose.

5

10. Accumulateur selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel l'électrode négative (1) comporte en outre des première et seconde couches en cuivre (14a, 14b) disposées de part et d'autre de la feuille de carbone (10), entre chacune des première et seconde couches à base de plomb (11a, 11b) et la feuille de carbone (10).

10

11. Accumulateur selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel l'électrode positive (2) comporte en outre des première et seconde couches (24a, 24b) en oxyde de plomb disposées de part et d'autre de la feuille de titane (20), respectivement entre la première couche en oxyde métallique (21a) et la première couche de matériau actif (22a), et entre la seconde couche en oxyde métallique (21b) et la seconde couche de matériau actif (22b).

15

12. Accumulateur selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, comprenant en outre un connecteur en plomb (16) connecté électriquement à une portion de la feuille de carbone (10) et un connecteur en titane (26) connecté électriquement à une portion de la feuille de titane (20), les connecteurs en plomb et en titane (16, 26) formant respectivement les bornes négative et positive de l'accumulateur.

20

13. Accumulateur selon la revendication 12, dans lequel les connecteurs en plomb et en titane (16, 26) occupent en partie seulement une même face de l'accumulateur.

25

14. Accumulateur selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans lequel la feuille de carbone (10) est une feuille en graphite, du papier de carbone flexible ou un tissu de carbone.

30

15. Accumulateur selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, dans lequel la feuille de titane (20) est munie d'ouvertures traversantes, avantageusement de

section carrée, ronde ou sous forme de losange.

16. Procédé de fabrication d'un accumulateur électrochimique au plomb-acide comprenant les étapes suivantes :

- 5 - former une électrode négative (1) en déposant successivement sur chacune des deux faces (10a, 10b) d'une feuille de carbone (10), d'épaisseur comprise entre 50 μm et 200 μm , une couche à base de plomb (11a, 11b) et une couche de matériau actif (12a, 12b) contenant du plomb, d'épaisseur comprise entre 100 μm et 500 μm ;
- 10 - former une électrode positive (2) en déposant successivement sur chacune des deux faces (20a, 20b) d'une feuille de titane (20), d'épaisseur comprise entre 50 μm et 250 μm , une couche en oxyde métallique électriquement conductrice (21a, 21b) et une couche de matériau actif (22a, 22b) contenant du plomb, d'épaisseur comprise entre 100 μm et 500 μm ;
- 15 - assembler les électrodes négative et positive (1, 2) avec au moins une feuille d'un matériau poreux électriquement isolant (3) séparant les électrodes négative et positive (1, 2).

17. Procédé selon la revendication 16, dans lequel l'assemblage des électrodes négative et positive (1, 2) comporte les étapes suivantes :

- 20 - coller, au moyen du matériau actif, une feuille en matériau poreux électriquement isolant (3) sur chacune des électrodes négative et positive (1, 2) ;
- plaquer l'une contre l'autre les électrodes négative et positive (1, 2) sur lesquelles sont collées les feuilles en matériau poreux (3), de manière à former un empilement multicouche ; et
- 25 - enrouler l'empilement multicouche de sorte à comprimer le matériau poreux.

30 18. Procédé selon la revendication 17, dans lequel les feuilles de matériau poreux (3) sont partiellement imprégnées d'eau lors de l'enroulement de l'empilement multicouche.

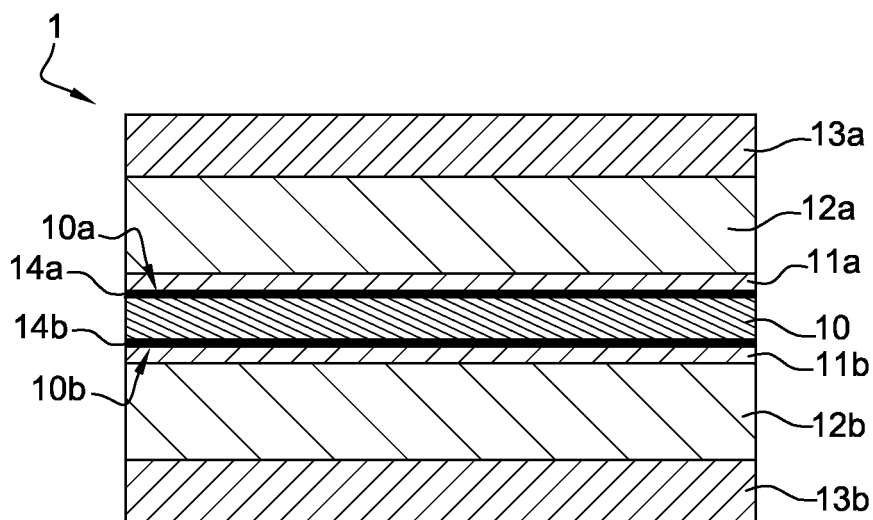
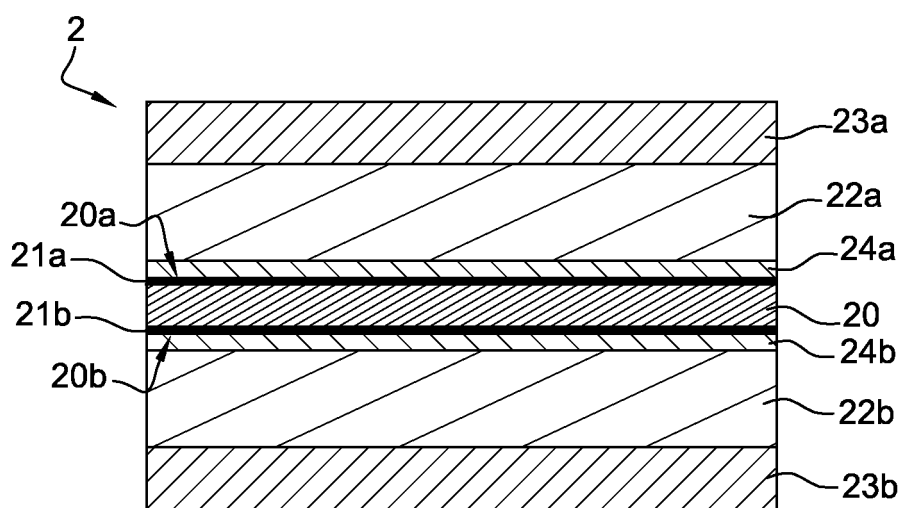
19. Procédé selon la revendication 16, dans lequel l'assemblage des électrodes négative et positive (1, 2) comporte les étapes suivantes :

- coller, au moyen du matériau actif, une feuille en matériau poreux électriquement isolant (3) sur chacune des faces de l'une (2) des électrodes négative et positive (1, 2), d'où il résulte un empilement multicouche ;
- plier l'empilement multicouche en plusieurs zones (5, 6) ;
- découper l'autre (2) des électrodes négative et positive (1, 2) en une pluralité de portions d'électrode (2') ; et
- disposer une portion d'électrode (2') sous chaque pli (4) de l'empilement multicouche.

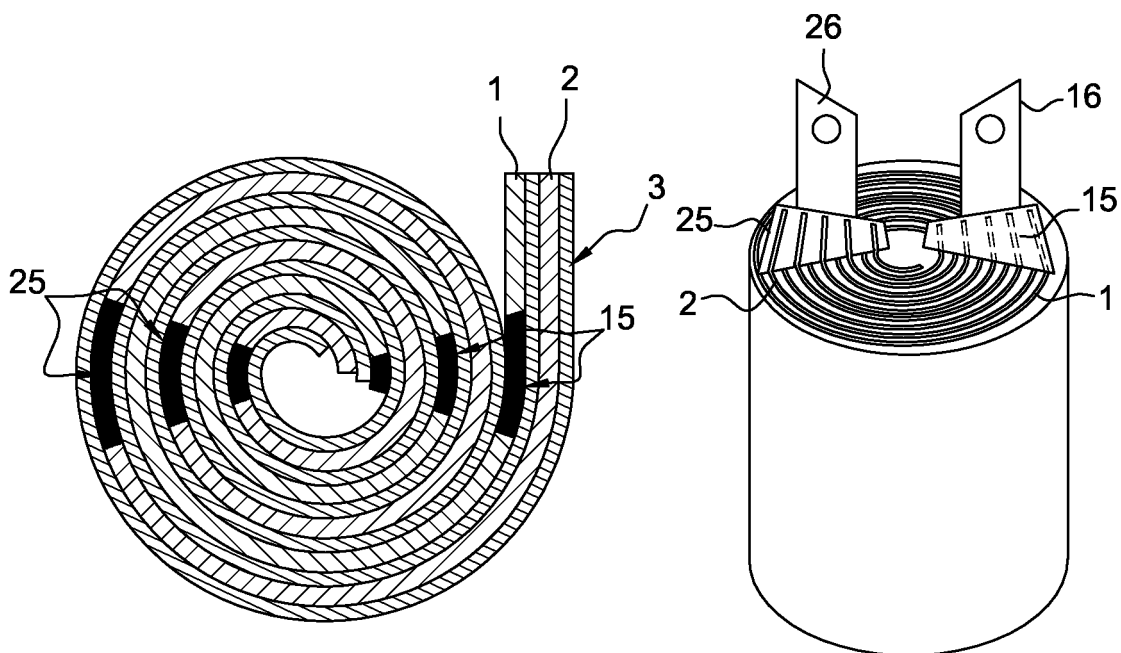
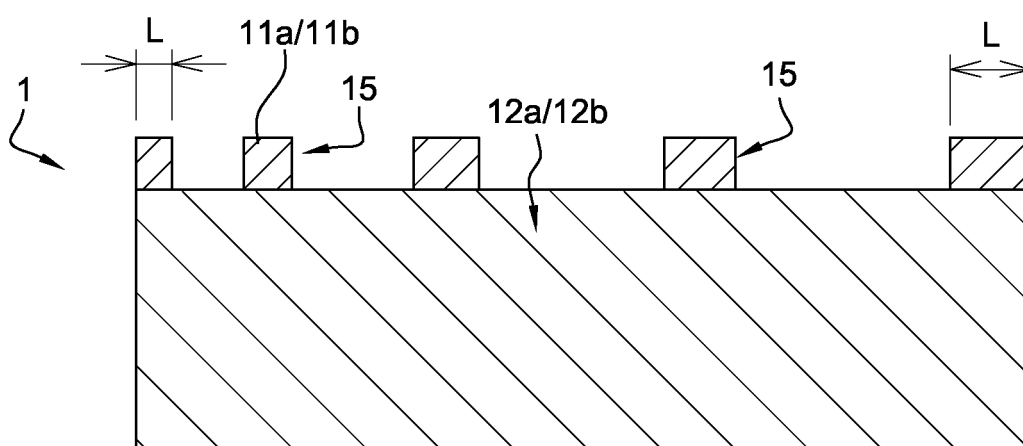
20. Procédé selon l'une des revendications 16 à 19, dans lequel l'électrode négative (1) et l'électrode positive (2) sont, pendant l'étape d'assemblage, distribuées sous la forme de bandes continues et flexibles, entraînées par des cylindres rotatifs (45) et mises en forme en parallèle l'une de l'autre.

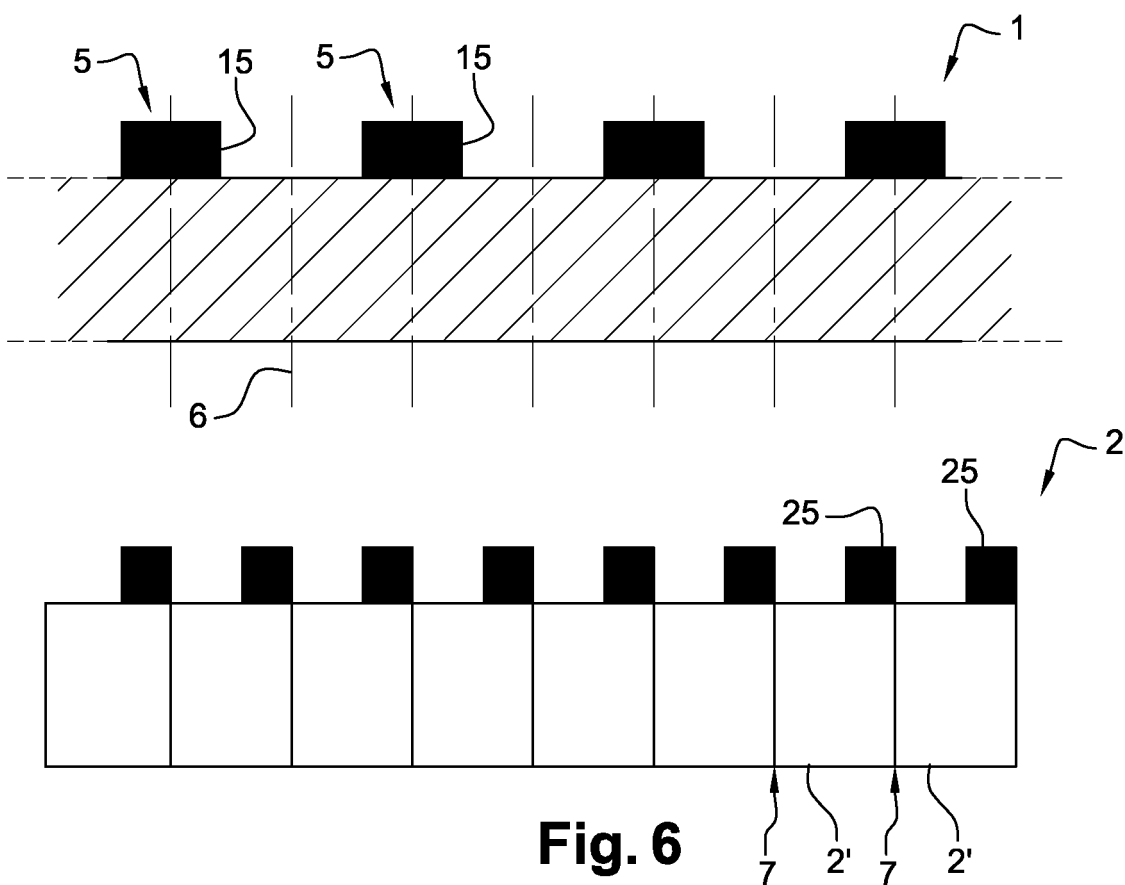
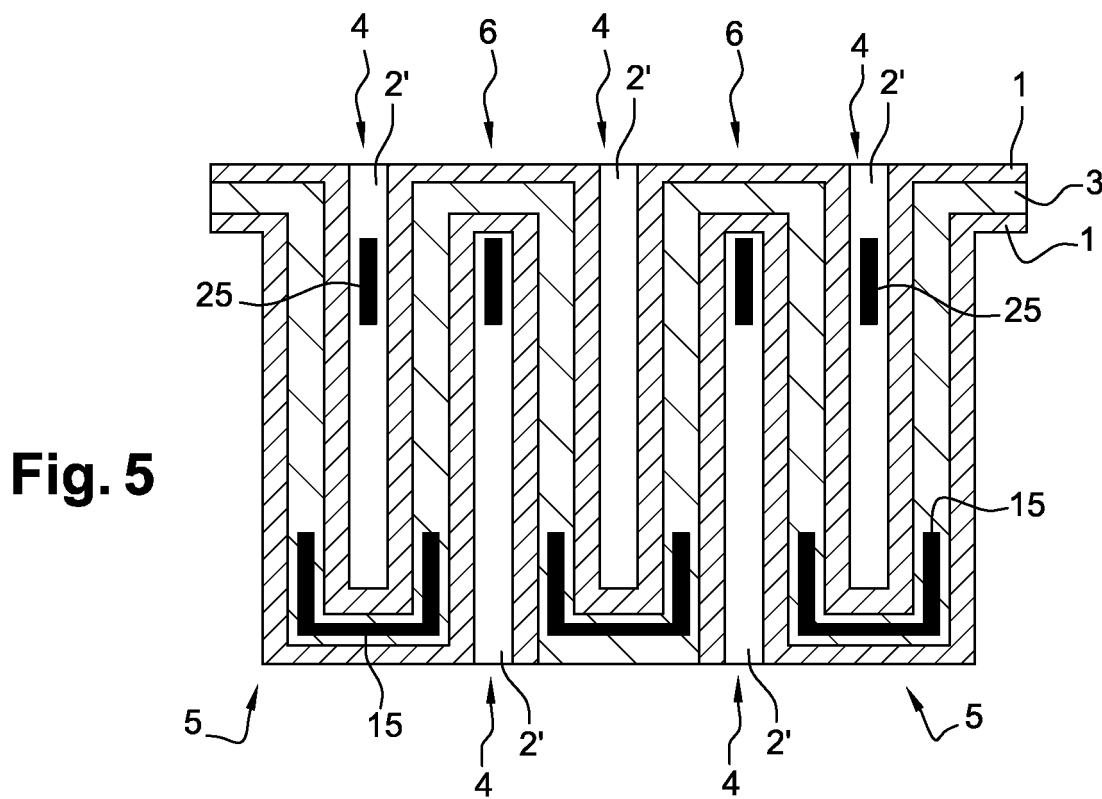
21. Procédé selon la revendication 20, dans lequel la mise en forme des électrodes négative et positive (1, 2) comprend une étape de brossage et une étape de découpage d'une portion de la feuille de carbone (10) et d'une portion de la feuille de titane (10), de manière à former des languettes de connexion sur chacune des électrodes négative et positive (1, 2), lesdites portions étant dépourvues de matériau actif.

1/8

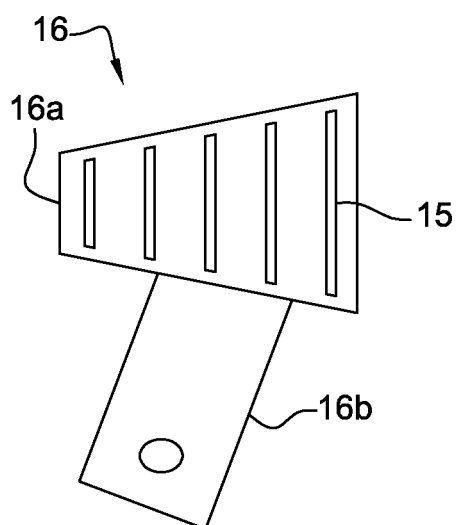
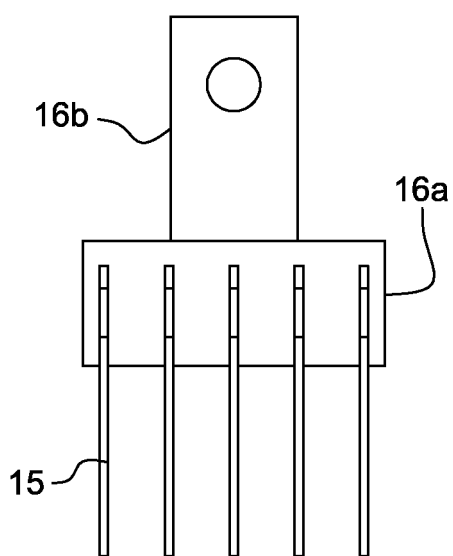
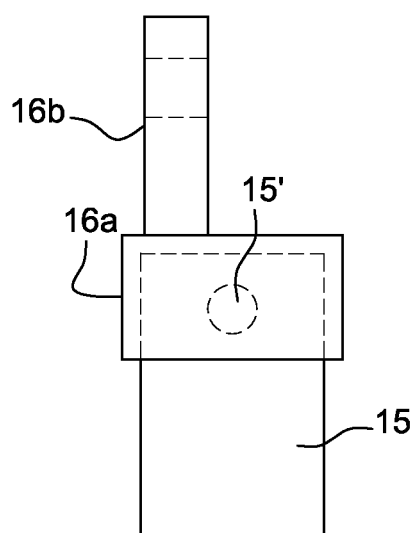
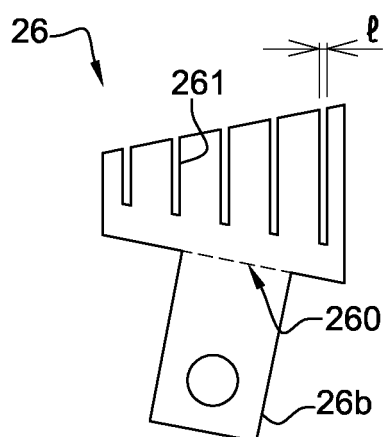
**Fig. 1****Fig. 2**

2 / 8

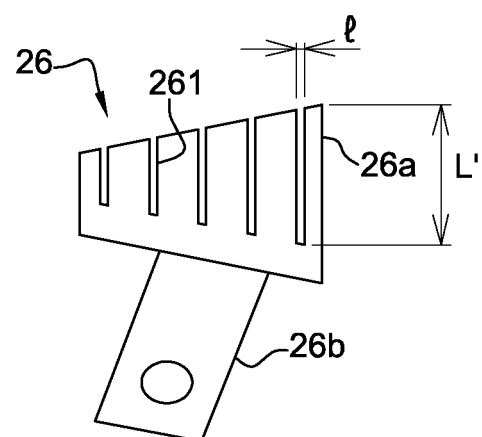
**Fig. 3A****Fig. 3B****Fig. 4**



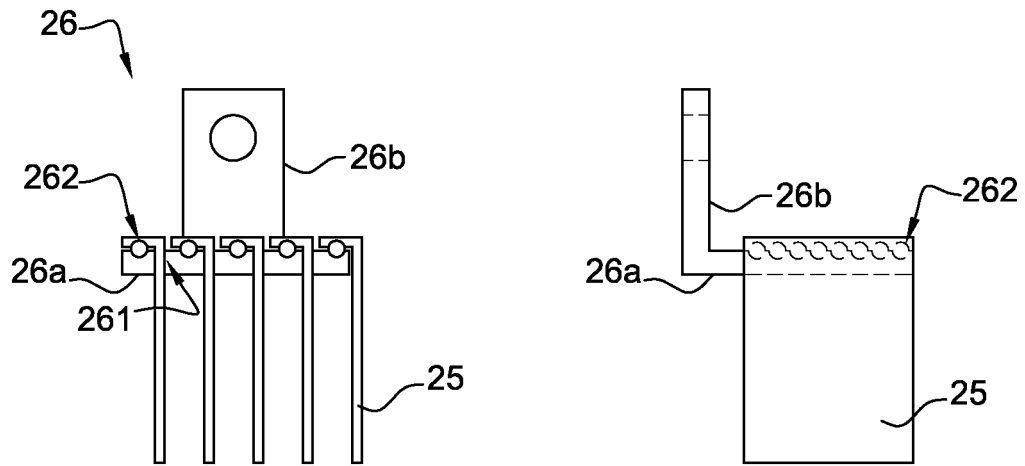
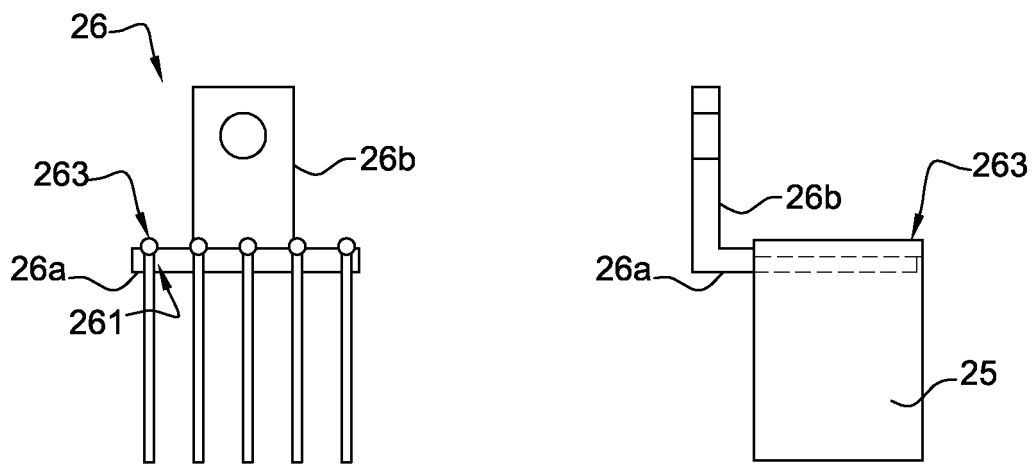
4 / 8

**Fig. 7****Fig. 8A****Fig. 8B**

→
pliage

**Fig. 9**

5 / 8

**Fig. 10A****Fig. 10B**

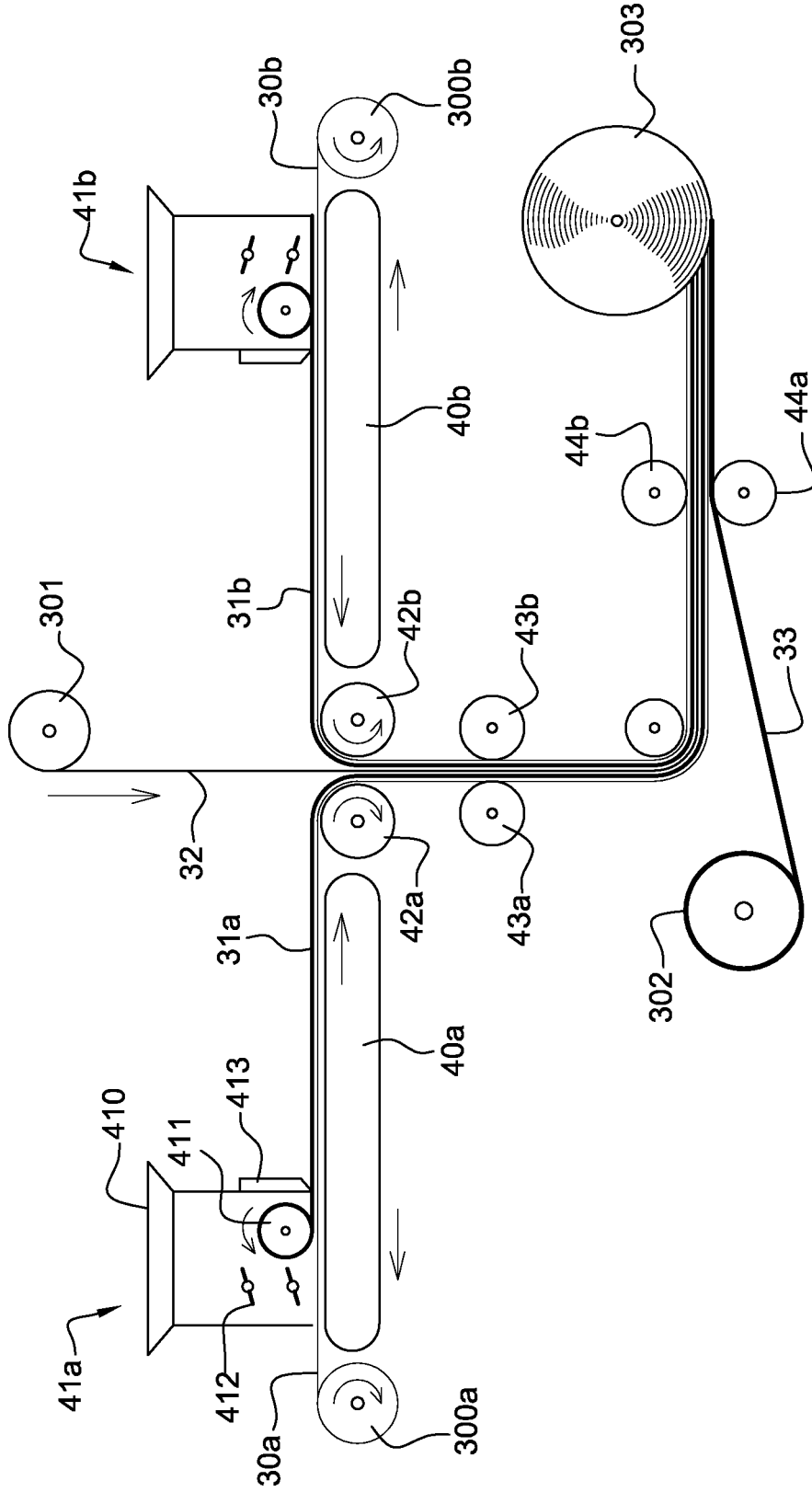
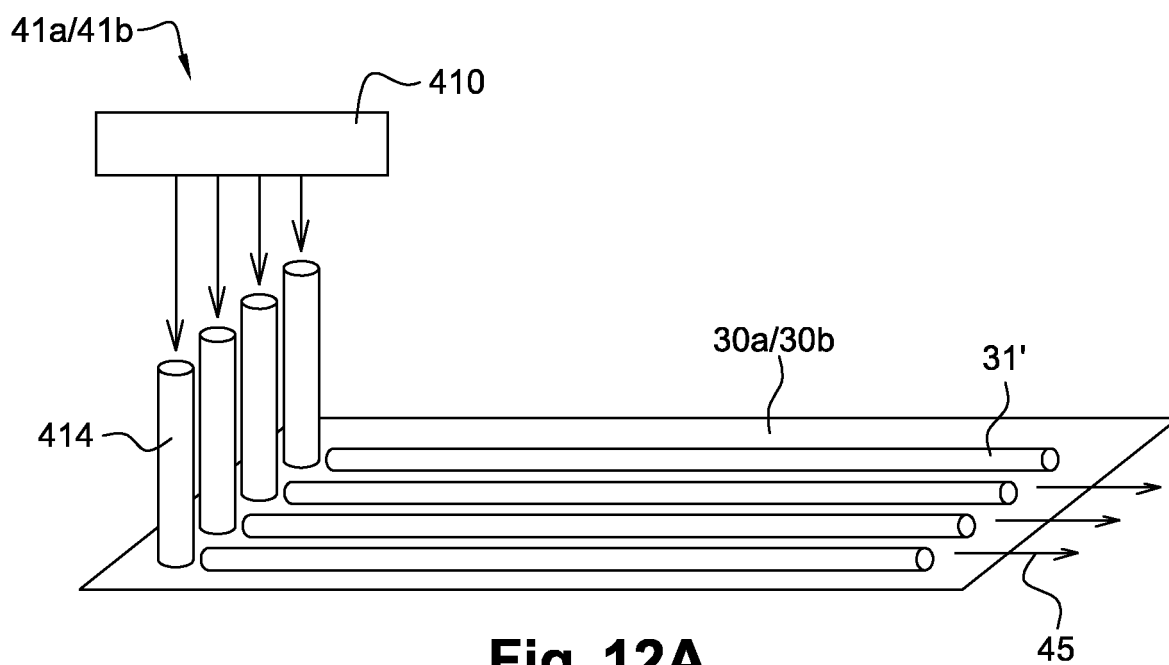
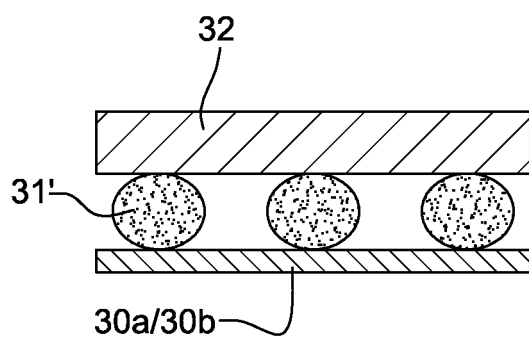
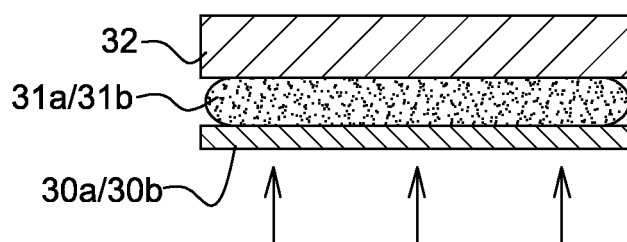


Fig. 11

7 / 8

**Fig. 12A****Fig. 12B****Fig. 12C**


**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**
N° d'enregistrement
nationalétabli sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la rechercheFA 797484
FR 1454933

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	US 4 001 037 A (BECK FRITZ) 4 janvier 1977 (1977-01-04) * figure 1; exemple 2 * * colonne 3, ligne 24 - ligne 38 * -----	1-16	H01M10/12
Y	US 2009/269666 A1 (LARA-CURZIO EDGAR [US] ET AL) 29 octobre 2009 (2009-10-29) * figure 1 * * alinéas [0010], [0011], [0034], [0035] * -----	1,7,11	
Y	JP H07 65821 A (JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD) 10 mars 1995 (1995-03-10) * alinéas [0001], [0007], [0011], [0016] * -----	1,8,14, 16	
Y	US 2009/181306 A1 (KURISAWA ISAMU [JP]) 16 juillet 2009 (2009-07-16) * alinéas [0069], [0071] * -----	2 18	
X	EP 1 207 565 A2 (JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD [JP]) 22 mai 2002 (2002-05-22) * figures 1,3-4 * * alinéas [0019] - [0021] * -----	17,19	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Y	EP 2 187 466 A1 (TOSHIBA KK [JP]) 19 mai 2010 (2010-05-19) * figures 1-3 * -----	3-6,15, 16,20,21	H01M
Y	CA 2 851 161 A1 (EXIDE TECHNOLOGIES S A U [ES]) 18 avril 2013 (2013-04-18) * alinéa [0020] * -----	5,6	
Y	EP 2 048 727 A2 (ABERTAX RES AND DEV LTD [MT]) 15 avril 2009 (2009-04-15) * alinéa [0010] * -----	9 10	
	----- -/--		
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
20 janvier 2015		Letilly, Marika	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 797484
FR 1454933

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	JP 2005 209494 A (SHIN KOBE ELECTRIC MACHINERY) 4 août 2005 (2005-08-04) * figure 1 *	12,13	
Y	----- US 2006/035140 A1 (MATSUMOTO KENJI [JP]) 16 février 2006 (2006-02-16) * figure 3 * * alinéas [0073] - [0078] *	20	
Y	----- EP 2 169 744 A1 (TOSHIBA KK [JP]) 31 mars 2010 (2010-03-31) * figures 11-12 * * alinéas [0113] - [0114] *	21	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		20 janvier 2015	Letilly, Marika
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1454933 FA 797484**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 20-01-2015

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4001037	A	04-01-1977	AUCUN	
US 2009269666	A1	29-10-2009	US 2009269666 A1 US 2011294008 A1	29-10-2009 01-12-2011
JP H0765821	A	10-03-1995	JP 3482605 B2 JP H0765821 A	22-12-2003 10-03-1995
US 2009181306	A1	16-07-2009	CN 101278427 A JP 5168904 B2 US 2009181306 A1 US 2012107492 A1 WO 2007037382 A1	01-10-2008 27-03-2013 16-07-2009 03-05-2012 05-04-2007
EP 1207565	A2	22-05-2002	CN 1354531 A EP 1207565 A2 JP 4797236 B2 JP 2002157991 A US 2002061435 A1	19-06-2002 22-05-2002 19-10-2011 31-05-2002 23-05-2002
EP 2187466	A1	19-05-2010	EP 2187466 A1 EP 2448041 A1 EP 2448042 A1 JP 2010118315 A US 2010124694 A1	19-05-2010 02-05-2012 02-05-2012 27-05-2010 20-05-2010
CA 2851161	A1	18-04-2013	CA 2851161 A1 EP 2768046 A1 US 2014329137 A1 WO 2013053957 A1	18-04-2013 20-08-2014 06-11-2014 18-04-2013
EP 2048727	A2	15-04-2009	DE 102007049178 A1 EP 2048727 A2	14-05-2009 15-04-2009
JP 2005209494	A	04-08-2005	JP 4729851 B2 JP 2005209494 A	20-07-2011 04-08-2005
US 2006035140	A1	16-02-2006	EP 1595300 A2 KR 20050098830 A US 2006035140 A1 WO 2004075320 A2	16-11-2005 12-10-2005 16-02-2006 02-09-2004
EP 2169744	A1	31-03-2010	EP 2169744 A1 US 2010081052 A1 US 2013065124 A1 US 2014004419 A1	31-03-2010 01-04-2010 14-03-2013 02-01-2014

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1454933 FA 797484**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **20-01-2015**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
