

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 735 618

②① N° d'enregistrement national : **96 03162**

⑤① Int Cl[®] : H 01 M 4/24

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 13.03.96.

③① Priorité : 17.03.95 KR 9505611.

④③ Date de la mise à disposition du public de la
demande : 20.12.96 Bulletin 96/51.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été
établi à la date de publication de la demande.*

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : SAMSUNG DISPLAY DEVICES CO
LTD — KR.

⑦② Inventeur(s) : PAIK MEEN SEON et HAN KYENG
HO.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire : BREVETS RODHAIN ET PORTE.

⑤④ ANODE EN ALLIAGE DE STOCKAGE D'HYDROGENE ET PROCEDE POUR SA FABRICATION.

⑤⑦ L'invention concerne un procédé de fabrication d'une
anode en alliage de stockage d'hydrogène pour cellule se-
condaire comprenant les étapes qui consistent à former un
alliage de stockage d'hydrogène de la série AB₂, soumettre
à un traitement thermique l'alliage de stockage d'hydro-
gène de la série AB₂, pulvériser de façon homogène l'al-
liage soumis au traitement thermique pour obtenir un état
pulvérulent; former une plaque anodique, fritter la plaque
anodique, et appliquer la substance carbonée sur la sur-
face de la plaque anodique frittée.

FR 2 735 618 - A1



Arrière-plan de l'invention

La présente invention concerne une anode d'alliage de stockage d'hydrogène utilisée comme électrode d'une cellule
5 secondaire et un procédé pour la fabriquer, et plus particulièrement une anode d'alliage de stockage d'hydrogène utilisée comme électrode d'une cellule secondaire et un procédé pour la fabriquer, pour une cellule de stockage Ni-MH de type fermé pouvant empêcher efficacement
10 l'élévation de la pression interne, prolongeant ainsi la durée de vie de la cellule.

Un alliage à stockage d'hydrogène est, comme on le sait généralement, un matériau ayant une fonction réversible d'absorption et d'émission d'hydrogène par réaction
15 électrochimique, dans une condition prédéterminée de pression ou de température d'hydrogène. L'alliage ayant la caractéristique indiquée ci-dessus peut être appliqué à une pompe à chaleur ou au raffinage d'hydrogène gazeux de grande pureté. Il est largement signalé que l'alliage peut aussi
20 être appliqué à une cellule secondaire, comme une cellule à stockage Ni-MH.

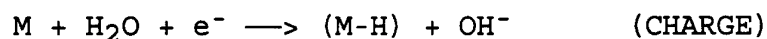
Comme un alliage à stockage d'hydrogène est rechargeable et possède une grande densité d'énergie, la cellule Ni-MH adoptant un tel alliage de stockage
25 d'hydrogène comme anode fonctionne de manière différente des autres systèmes de cellules à stockage plomb-acide. Une cellule rechargeable emploie une anode qui peut stocker de façon réversible l'hydrogène par réaction électrochimique. Dans la cellule employant une telle anode, de l'hydroxyde de
30 nickel est habituellement utilisé comme matériau de la cathode et, et on peut bien sûr employer un autre matériau de cathode. La cathode et l'anode dans la cellule, sont séparées l'une de l'autre, dans un électrolyte alcalin et un séparateur approprié est prévu entre la cathode et l'anode.

Une cellule secondaire adoptant l'alliage de stockage d'hydrogène rechargeable comme anode présente les avantages suivants par rapport à la cellule secondaire classique et à une cellule de stockage (cellule Ni-Cd, cellule de stockage plomb-acide et cellule au lithium).

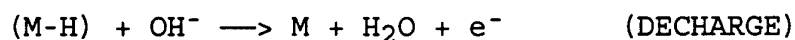
Tout d'abord, la cellule secondaire à stockage d'hydrogène ne renferme pas de cadmium, de plomb ou de lithium qui contaminent l'environnement et sont nocifs pour l'utilisateur.

En second lieu, la cellule électrochimique ayant une anode à stockage d'hydrogène fournit des capacités de charges spécifiques plus élevées que les cellules au plomb ou au cadmium. Par conséquent, la cellule à stockage d'hydrogène possède une densité d'énergie supérieure au domaine classique, ce qui la rend adaptée pour une utilisation commerciale.

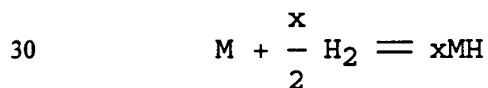
Dans la cellule secondaire adoptant l'alliage de stockage d'hydrogène comme anode, l'équation réactionnelle de charge ou de décharge est la suivante. En premier lieu, lorsqu'un potentiel électrique est appliqué entre les électrodes, le matériau de l'anode M absorbe l'hydrogène, et donc est chargé.



Dans la décharge, l'hydrogène stocké est réduit sous forme d'eau et émet un électron.



Le résumé des équations réactionnelles de charge et de décharge ci-dessus est le suivant.

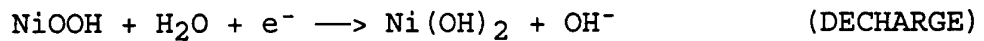
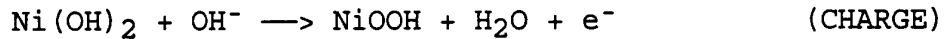


Ici, "M" est un alliage de stockage d'hydrogène.

Cette réaction est réversible dans une cellule réversible (secondaire).

La réaction qui se produit à la cathode d'une cellule secondaire est réversible. Par exemple, l'équation

réactionnelle à une cathode d'hydroxyde de nickel est la suivante.



5 On propose également divers types d'alliages pour l'alliage de stockage d'hydrogène et les alliages sont globalement divisés en séries AB_2 , AB_5 et AB.

10 Pour les éléments de la première série AB_2 , on a ZrMn_2 , TiNi_2 , ZrCr_2 , ZrV_2 , ZrMo_2 , etc. Pour un autre élément de cette série, on a un alliage de stockage d'hydrogène Mg-Ni. Ces alliages de stockage d'hydrogène sont hydrogénés et déshydrogénés non pas par le mouvement des électrons sous l'action d'un apport d'énergie externe, mais par une force de propulsion selon la pression et la température.

15 Dans la série AB_5 , on a LaNi_5 , MmNi_5 , etc., et dans la série AB, on a TiNi , TiFe , etc. Il est difficile d'employer ces alliages dans l'industrie proprement dite.

20 Dans le cas de LaNi_5 , le prix élevé et la décomposition rapide posent des problèmes. C'est pour cette raison que l'on utilise beaucoup MmNi_5 , que l'on obtient en remplaçant La par le mischmétal, qui est un mélange bon marché d'éléments de terres rares. Cependant, MmNi_5 pose les problèmes d'un début d'activation difficile et d'une pression élevée de dissociation à l'équilibre.

25 Dans le cas de TiFe , le prix est bas et la propriété de décomposition est bonne, cependant, le début d'activation est difficile. Pour ZrMn_2 , la pression de dissociation à l'équilibre est faible, ce qui fait qu'on ne peut pas l'utiliser à la température normale, mais à une température élevée au-delà de 200°C . Pour TiNi et TiNi_2 , un revêtement à l'état passif se forme sur la surface de l'alliage, ce qui empêche l'absorption et l'émission d'hydrogène.

30 Pour compenser les défauts de chaque alliage et tirer le meilleur parti de leurs propriétés, on a mis au point tout une série d'alliages, ce qui a propulsé simultanément

la microencapsulation des poudres d'alliages à enrobage métallique, de sorte que l'on est en train de développer un alliage approprié à la caractéristique du domaine d'application industriel.

5 En général, lorsqu'on choisit un alliage résistant aux bases et ayant une grande capacité d'absorption/émission d'hydrogène, pour l'utiliser comme matériau d'anode, parmi les alliages de stockage d'hydrogène ci-dessus, l'alliage peut devenir une anode ayant une grande capacité électrique
10 de décharge. Ainsi, il est possible de fabriquer une cellule de stockage alcaline à haute densité d'énergie en la combinant avec une cathode au nickel bien connu. Si l'on considère le marché des cellules de stockage alcalines, il est avantageux qu'elles soient de type entièrement fermé
15 plutôt que de type ouvert. Pour cette raison, on connaît actuellement une cellule Ni-MH de type fermé, de grande capacité, employant un alliage de stockage d'hydrogène.

 Cependant, un des problèmes empêchant l'utilisation pratique de la cellule Ni-MH de type fermé est la plus
20 courte durée de vie de charge/décharge qu'une pile au nickel-cadmium. La principale raison est que la pression interne s'élève sous l'action du gaz oxygène dégagé à la cathode lors d'une surcharge.

 Pour surmonter les problèmes ci-dessus, on peut
25 empêcher l'élévation de la pression à terme en équipant la pile d'une soupape de sécurité permettant d'évacuer le gaz au dehors lorsque la pression interne s'élève.

 Une autre solution pour empêcher l'élévation de la pression interne dans la cellule consiste à ajouter un
30 minimum d'électrolyte de manière à ne pas dégrader la propriété de décharge, pour favoriser le pouvoir d'absorption de l'oxygène à l'anode.

 Cependant, dans la cellule conçue comme ci-dessus, l'oxygène gazeux et l'électrolyte sont épuisés lorsque le
35 soupape de sécurité fonctionne, ce qui fait qu'il se produit

un phénomène de fuite dû à la chute de capacité de décharge, ce qui raccourcit la durée de vie de charge/décharge. Pour résoudre ce problème, on propose, comme le décrit la demande de brevet japonais ouverte à l'inspection publique n°
5 62-139 255, des procédés pour améliorer la durée de vie de charge/décharge qui empêchent l'élévation de la pression interne et qui consistent à plonger une anode d'alliage de stockage d'hydrogène dans une suspension de résine fluorée.

La fonction de la cellule Ni-MH ci-dessus dépend du
10 type, de la caractéristique et du procédé de fabrication de l'alliage de stockage d'hydrogène que l'on utilise comme matériau d'activation de l'anode.

La suite décrit, par référence aux dessins annexés, un procédé classique de fabrication d'une anode employant
15 l'alliage de stockage d'hydrogène.

La figure 1 représente le procédé classique de fabrication de l'anode d'une cellule secondaire Ni-MH avec un alliage de stockage d'hydrogène de la série Ti-Ni. Si l'on se réfère à la figure 1, dans le procédé de
20 fabrication, l'alliage est d'abord fabriqué, puis pulvérisé. Ensuite, l'alliage pulvérisé est coulé sur un substrat, puis fritté pour former l'anode.

La figure 2 représente le procédé classique de fabrication de l'anode d'une cellule secondaire avec un
25 alliage de stockage d'hydrogène de la série Mm(AB₅) et de la série Ti-Fe. Si l'on se réfère à la figure 2, l'alliage est fabriqué, puis pulvérisé. Ensuite, l'alliage pulvérisé est coulé en suspension sur un substrat après avoir été mélangé avec un solvant, puis comprimé pour former l'anode.

Il est à noter que la cellule secondaire présente cinq
30 caractéristiques: capacité, rétention de charge, pression interne, charge/décharge à grande vitesse et durée de vie. Cependant, la cellule secondaire Ni-MH classique qui utilise un alliage de stockage d'hydrogène pose un problème en ce
35 qu'elle est inférieure pour les caractéristiques ci-dessus,

à l'exception de sa capacité. En particulier, la durée de vie est courte et l'élévation de la pression interne lors d'une charge à grande vitesse peut conduire à la détérioration de la fonction de la cellule et provoquer une explosion.

Résumé de l'invention

Pour résoudre les problèmes ci-dessus, un but de la présente invention est de fournir une anode en alliage de stockage d'hydrogène pouvant prolonger la durée de vie d'une cellule secondaire en empêchant l'élévation de la pression interne de la cellule.

Un autre but de la présente invention est de fournir un procédé de fabrication de l'anode.

Un autre but encore de la présente invention est de fournir une cellule secondaire de longue durée de vie employant l'anode de l'invention.

Par conséquent, pour atteindre le premier but, il est fourni une anode en alliage de stockage d'hydrogène pour une cellule secondaire, dans laquelle l'anode est revêtue d'une substance carbonée, à raison de 0,05 à 0,5 mg/cm² sur la surface de l'anode pour une cellule secondaire, l'anode étant faite d'un alliage de stockage d'hydrogène de la série AB₂ et l'anode ayant une forme plate.

Dans l'anode d'alliage de stockage d'hydrogène pour une cellule secondaire de la présente invention, on préfère former l'anode en transformant à l'état de poudre l'alliage de stockage d'hydrogène de la série AB₂, en coulant et en comprimant la poudre d'alliage sur un substrat pour former une plaque anodique, en frittant la plaque anodique, en plongeant la plaque anodique dans une suspension à 5% de PTFE (poly(tétrafluoroéthylène)) mélangée avec la substance carbonée, et en séchant la plaque anodique plongée, la substance carbonée étant une substance choisie dans le

groupe constitué par du noir fourneau, du noir d'acétylène et du graphite, et le vanadium, le titane, le zirconium, le nickel, le chrome, le cobalt et le manganèse constituant l'alliage de stockage d'hydrogène de la série AB₂ ayant
5 chacun une pureté supérieure ou égale à 99,5%.

Pour atteindre le second but, il est fourni un procédé de fabrication d'une anode en alliage de stockage d'hydrogène d'une cellule secondaire, comprenant les étapes qui consistent à: former un alliage de stockage d'hydrogène de la série AB₂ en dissolvant du vanadium, du titane, du zirconium, du nickel, du cobalt et du manganèse; soumettre à
10 un traitement thermique l'alliage de stockage d'hydrogène de la série AB₂, à 900-1 100°C pendant 4 à 6 heures; pulvériser de façon homogène l'alliage soumis au traitement thermique pour obtenir un état pulvérulent; former une plaque anodique en coulant et en comprimant la poudre d'alliage sur un substrat; fritter la plaque anodique; et appliquer la substance carbonée sur la surface de la plaque anodique frittée.
15

Dans le procédé de fabrication de l'anode en alliage de stockage d'hydrogène, on préfère réaliser le traitement thermique sous vide, à environ 1 000°C pendant environ 5 heures, de sorte que la poudre d'alliage ait une granulométrie de 200 mesh ou moins, que la plaque anodique soit formée par coulage de la poudre d'alliage sur un substrat en mailles de nickel et compression de la poudre d'alliage coulée sur le substrat en mailles de nickel à l'aide d'une presse à cylindre de 50 tonnes, que la plaque anodique soit frittée dans une atmosphère faiblement réductrice à une température de 900 à 1 000°C, que l'anode soit frittée dans une atmosphère faiblement réductrice au voisinage de 950°C, que l'on utilise, comme vanadium, titane, zirconium, nickel, chrome, cobalt et manganèse composant l'alliage, ceux ayant une pureté de 99,5% ou plus,
25
30
35 que l'étape d'application de la substance carbonée

comprennent les étapes consistant à: plonger la plaque anodique dans une solution où une suspension à 5% de PTFE est mélangée avec la substance carbonée et sécher la plaque anodique, que la substance carbonée soit appliquée à raison
5 de 0,05 à 0,5 mg/cm² sur la surface de la plaque anodique, et que la substance carbonée soit choisie dans le groupe constitué par le noir fourneau, le noir d'acétylène et le graphite.

Pour atteindre le troisième but, il est fourni une
10 cellule secondaire renfermant l'anode fabriquée selon le procédé de fabrication de l'anode de la présente invention, qui se caractérise en ce que l'anode est formée par réduction à l'état de poudre d'un alliage de stockage
15 d'hydrogène de la série AB₂ formé par mélange de vanadium, de titane, de zirconium, de nickel, de chrome, de cobalt et de manganèse de 99,5 % ou plus de pureté, à l'état de poudre, coulage et pressage de la poudre d'alliage sur un substrat pour former une plaque anodique, frittage de la
20 plaque anodique, trempage de ladite plaque anodique dans une suspension à 5 % de PTFE mélangée avec une substance carbonée choisie dans le groupe constitué par le noir fourneau, le noir d'acétylène et le graphite et séchage de la plaque anodique trempée à revêtir de ladite substance
25 carbonée à raison de 0,05 à 0,5 mg/cm² sur la surface de la plaque anodique.

Brève description des dessins

On verra mieux les buts et avantages ci-dessus de la
30 présente invention en décrivant en détail un de ses modes de réalisation préféré, en se référant aux dessins annexés, dans lesquels:

la figure 1 est un schéma de principe illustrant le procédé classique de fabrication de l'anode d'une cellule de

stockage Ni-MH employant l'alliage de stockage d'hydrogène de la série Ti-Ni;

la figure 2 est schéma de principe illustrant le procédé classique de fabrication de l'anode d'une cellule de stockage employant l'alliage de stockage d'hydrogène de la série Mm et Ti-Fe;

la figure 3 est schéma de principe illustrant le procédé de fabrication de l'anode d'une cellule de stockage employant l'alliage de stockage d'hydrogène selon la présente invention; et

la figure 4 est un graphique montrant la comparaison des caractéristiques du cycle charge/décharge entre la cellule adoptant l'anode d'alliage de stockage d'hydrogène fabriquée par le procédé de la présente invention et la cellule adoptant l'anode d'alliage de stockage d'hydrogène fabriquée par le procédé classique.

Description détaillée de l'invention

On notera que la présente invention n'est pas limitée aux modes de réalisation préférés décrits ci-dessous et que le cadre de la présente invention englobe tout type d'anode en alliage de stockage d'hydrogène et tout procédé pour sa fabrication entrant dans l'esprit de la présente invention.

Premier mode de réalisation

On forme un alliage de stockage d'hydrogène de la série AB₂, dont la composition est en particulier V₁₈Ti₁₅Zr₁₈Ni₂₉Cr₅Co₇Mn₈, en dissolvant du vanadium, du titane, du zirconium, du nickel, du chrome, du cobalt et du manganèse ayant une pureté supérieure ou égale à 99,5%. Après un traitement thermique pendant 5 heures à 1 000°C sous vide, l'alliage est pulvérisé à l'état de poudre homogène de 200 mesh et moins. Ensuite, la poudre est coulée

sur un substrat en mailles de nickel et la poudre coulée est comprimée avec une presse à cylindre de 50 tonnes, puis frittée dans des conditions faiblement réductrices à 950°C, ce qui permet de fabriquer une anode.

- 5 En plongeant l'anode fabriquée dans une solution de suspension de PTFE à 5% mélangée avec du noir fourneau et en séchant l'anode plongée, on fabrique une plaque anodique qui est revêtue du noir fourneau sur sa surface, à raison de 0,05 mg/cm².

10

Deuxième mode de réalisation

- 15 On fabrique une anode dans les mêmes conditions que le premier mode de réalisation. En plongeant l'anode fabriquée dans une solution de suspension à 5% de PTFE mélangée avec du noir fourneau et en séchant l'anode plongée, on fabrique une plaque anodique qui est revêtue du noir fourneau sur sa surface à raison de 0,10 mg/cm².

- 20 Troisième mode de réalisation

- 25 On fabrique une anode dans les mêmes conditions que le premier mode de réalisation. En plongeant l'anode fabriquée dans une solution de suspension à 5% de PTFE mélangée avec du noir fourneau et en séchant l'anode plongée, on fabrique une plaque anodique qui est revêtue du noir fourneau sur sa surface à raison de 0,30 mg/cm².

Quatrième mode de réalisation

30

On fabrique une anode dans les mêmes conditions que le premier mode de réalisation. En plongeant l'anode fabriquée dans une solution de suspension à 5% de PTFE mélangée avec du noir fourneau et en séchant l'anode plongée, on fabrique

une plaque anodique qui est revêtue du noir fourneau sur sa surface à raison de 0,50 mg/cm².

Cinquième mode de réalisation

5

On fabrique une anode dans les mêmes conditions que le premier mode de réalisation. En plongeant l'anode fabriquée dans une solution de suspension à 5% de PTFE mélangée avec du noir d'acétylène et en séchant l'anode plongée, on fabrique une plaque anodique qui est revêtue du noir d'acétylène sur sa surface à raison de 0,10 mg/cm².

Sixième mode de réalisation

15

On fabrique une anode dans les mêmes conditions que le premier mode de réalisation. En plongeant l'anode fabriquée dans une solution de suspension à 5% de PTFE mélangée avec du graphite et en séchant l'anode plongée, on fabrique une plaque anodique qui est revêtue du graphite sur sa surface à raison de 0,10 mg/cm².

Exemple comparatif 1

On forme un alliage de stockage d'hydrogène de la série AB₂, dont la composition est en particulier V₁₈Ti₁₅Zr₁₈Ni₂₉Cr₅Co₇Mn₈, en dissolvant du vanadium, du titane, du zirconium, du nickel, du chrome, du cobalt et du manganèse ayant une pureté supérieure ou égale à 99,5%. Après un traitement thermique pendant 5 heures à 1 000°C sous vide, l'alliage est pulvérisé à l'état de poudre homogène de 200 mesh et moins. Ensuite, la poudre est coulée sur un substrat en mailles de nickel et la poudre coulée est comprimée avec une presse à cylindre de 50 tonnes, puis frittée dans des conditions faiblement réductrices à 950°C, ce qui permet de fabriquer une anode.

On forme des cellules ayant la spécification suivante en employant les anodes (a-g) fabriquées respectivement par les modes de réalisation 1 à 6 et par l'exemple comparatif 1 ci-dessus, en utilisant comme cathode une électrode en nickel fritté classique et en utilisant comme séparateur une
5 nappe non tissée en polypropylène disponible sur le marché, et en les enroulant sous forme d'un gâteau roulé.

Autrement dit, la capacité de l'électrode cathode est de 1 000 mAh et les cellules (A-G) ont une capacité nominale
10 de 1 000 mAh, dans lesquelles on a injecté 2,6 g d'électrolyte fabriqué par dissolution de 20 g/L d'hydroxyde de lithium dans une solution aqueuse de KOH à 30% en poids.

On estime la caractéristique de charge/décharge de chaque cellule fabriquée comme ci-dessus dans des conditions
15 de charge de la cellule par 1 C à une température constante de 20°C pendant 1,4 heure, puis de décharge de la cellule par 1 C jusqu'à une tension finale de 0,9 V. On mesure la variation de la pression interne de la cellule sous l'action de la charge/décharge à l'aide d'un détecteur de pression
20 fixé à un trou formé sur la paroi inférieure de la cellule.

Le tableau 1 ci-dessous présente les principales conditions de fabrication des cellules et le résultat estimé de la pression interne maximale de la cellule après 10 cycles de charge/décharge répétés de ces cellules.

Tableau 1

5	Division	Référence de l'anode	Référence de la cathode	Type de carbone	Quantité de revêtement carboné (mg/cm ²)	Pression interne maxi sur 10 cycles (mg/cm ²)
10	Exemple comparatif 1	a	A	-	0	11,5
	1er mode de réalisation	b	B	noir fourneau	0,05	5,3
	2ème mode de réalisation	c	C	noir fourneau	0,10	2,4
15	3ème mode de réalisation	d	D	noir fourneau	0,30	3,7
	4ème mode de réalisation	e	E	noir fourneau	0,50	6,9
20	5ème mode de réalisation	f	F	noir d'acétylène	0,10	10,6
	6ème mode de réalisation	g	G	graphite	0,10	10,8

Comme le montre le tableau ci-dessus, la substance carbonée de revêtement, en particulier le noir fourneau, sur la surface de l'anode fabriquée selon la présente invention, favorise l'absorption de l'oxygène gazeux émis lors d'une surcharge. Par conséquent, on note que l'élévation de la pression interne de la cellule est considérablement réduite par rapport aux résultats de l'exemple comparatif 1 qui utilise l'anode classique.

La conclusion mentionnée ci-dessus provient du fait que la réaction électrochimique d'absorption de l'oxygène gazeux et la réaction d'ionisation de l'oxygène gazeux sont favorisées sous l'action catalytique du noir fourneau appliqué sur la surface de l'anode.

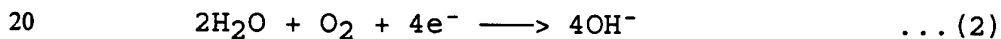
Par ailleurs, dans les cas du noir d'acétylène et du graphite, bien que tous les deux fassent partie de la même catégorie de substances carbonées, l'effet de réduction de la pression interne devient inférieure au cas du noir fourneau du fait de la faible catalyse. Cependant, on peut

constater que la pression interne des cas ci-dessus est un peu inférieure à celle de l'exemple comparatif 1 qui emploie l'anode classique.

En général, dans un système de cellule Ni-MH de type fermé, l'oxygène gazeux est absorbé par la réaction de production d'eau, où l'oxygène gazeux dégagé lors d'une surcharge réagit sur l'hydrogène absorbé dans une anode. La réaction ci-dessus est appelée réaction d'absorption de l'oxygène gazeux et l'équation chimique de la réaction est exprimée de la manière suivante.



L'oxygène gazeux est ionisé par voie électrochimique sur la surface de l'anode, en plus de l'oxygène gazeux absorbé selon l'équation (1). En particulier, comme on règle à une faible valeur la quantité d'électrolyte dans la cellule Ni-MH, il se forme facilement une interface à trois phases sur la surface de l'électrode et l'oxygène est réduit par l'équation réactionnelle suivante (2) que l'on appelle réaction d'ionisation de l'oxygène gazeux.



La figure 4 est un graphique présentant la comparaison de la durée de vie des cycles charge/décharge caractéristique des cellules (B à G) employant l'anode fabriquée selon le procédé de fabrication de la présente invention et de la cellule employant l'anode fabriquée par le procédé de fabrication classique.

Si l'on se réfère au dessin, on note que la cellule C, qui est revêtue de noir fourneau sur la surface de son anode, possède la meilleure caractéristique de durée de vie charge/décharge. Une telle amélioration de la caractéristique de durée de vie résulte du fait que l'élévation de la pression interne de la cellule est restreinte, ce qui fait que la perte d'électrolyte par la soupape de sécurité est minimisée.

Comme on l'a décrit ci-dessus, dans l'anode en alliage de stockage d'hydrogène et son procédé de fabrication selon la présente invention, la surface de l'anode en alliage de stockage d'hydrogène est revêtue de substances carbonées, en particulier de noir fourneau, ayant l'excellente caractéristique catalytique qui peut limiter la réduction de la pression interne dans la cellule en favorisant rapidement la réaction d'absorption de l'oxygène gazeux et la réaction d'ionisation de l'oxygène gazeux. Par conséquent, la pression interne et les caractéristiques d'endurance de la cellule à stockage Ni-MH de type fermé employant l'anode, sont améliorées, ce qui fait qu'un cycle rapide de charge/décharge est possible et que la durée de vie de la cellule est prolongée.

R E V E N D I C A T I O N S

1. Anode en alliage de stockage d'hydrogène pour cellule secondaire, caractérisée en ce que ladite anode est
5 revêtue d'une substance carbonée, à raison de 0,05 à 0,5 mg/cm² sur la surface de l'anode pour cellule secondaire, ladite anode étant faite d'un alliage de stockage d'hydrogène de la série AB₂ et ladite anode ayant une forme plate.
- 10 2. Anode en alliage de stockage d'hydrogène pour cellule secondaire selon la revendication 1, caractérisée en ce que ladite anode est formée par fabrication dudit alliage à l'état de poudre, coulage et compression de la poudre d'alliage sur un substrat pour former une plaque anodique,
15 frittage de ladite plaque anodique, trempage de ladite plaque anodique dans une suspension à 5% de PTFE mélangée avec la substance carbonée, et séchage de la plaque anodique trempée.
- 20 3. Anode en alliage de stockage d'hydrogène pour cellule secondaire selon la revendication 1, caractérisée en ce que ladite substance carbonée est choisie dans le groupe constitué par le noir fourneau, le noir d'acétylène et le graphite.
- 25 4. Anode en alliage de stockage d'hydrogène pour cellule secondaire selon la revendication 2, caractérisée en ce que ladite substance carbonée est choisie dans le groupe constitué par le noir fourneau, le noir d'acétylène et le graphite.
- 30 5. Anode en alliage de stockage d'hydrogène pour cellule secondaire selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit alliage de la série AB₂ est constitué de vanadium, de titane, de zirconium, de nickel, de chrome, de cobalt et de manganèse, chacun ayant une pureté supérieure ou égale à 99,5%.

6. Anode en alliage de stockage d'hydrogène pour cellule secondaire selon la revendication 1, caractérisée en ce que la composition dudit alliage de stockage d'hydrogène de la série AB₂ est V₁₈Ti₁₅Zr₁₈Ni₂₉Cr₅Co₇Mn₈.

5 7. Procédé de fabrication d'une anode en alliage de stockage d'hydrogène pour cellule secondaire, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à:

former un alliage de stockage d'hydrogène de la série AB₂ en dissolvant du vanadium, du titane, du zirconium, du
10 nickel, du cobalt et du manganèse;

soumettre à un traitement thermique ledit alliage à 900-1 100°C pendant 4 à 6 heures,

pulvériser de façon homogène l'alliage soumis au traitement thermique pour obtenir un état pulvérulent;
15 former une plaque anodique en coulant et en comprimant ladite poudre d'alliage sur un substrat; fritter la plaque anodique;

et appliquer la substance carbonée sur la surface de la plaque anodique frittée.

20 8. Procédé de fabrication d'une anode en alliage de stockage d'hydrogène pour cellule secondaire selon la revendication 7, caractérisé en ce que ledit traitement thermique est réalisé sous vide à environ 1 000°C pendant environ 5 heures.

25 9. Procédé de fabrication d'une anode en alliage de stockage d'hydrogène pour cellule secondaire selon la revendication 7, caractérisé en ce que ladite poudre d'alliage a une granulométrie inférieure ou égale à 200 mesh.

30 10. Procédé de fabrication d'une anode en alliage de stockage d'hydrogène pour cellule secondaire selon la revendication 7, caractérisé en ce que ladite plaque anodique est formée par coulage de ladite poudre d'alliage sur un substrat en mailles de nickel et compression de la

poudre d'alliage coulée sur ledit substrat à mailles de nickel à l'aide d'une presse à cylindre de 50 tonnes.

5 11. Procédé de fabrication d'une anode en alliage de stockage d'hydrogène pour cellule secondaire selon la revendication 7, caractérisé en ce que ladite plaque anodique est frittée dans une atmosphère faiblement réductrice à une température de 900 à 1 000°C.

10 12. Procédé de fabrication d'une anode en alliage de stockage d'hydrogène pour cellule secondaire selon la revendication 7, caractérisé en ce que ladite anode est frittée dans une atmosphère faiblement réductrice à environ 950°C.

15 13. Procédé de fabrication d'une anode en alliage de stockage d'hydrogène pour cellule secondaire selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'on utilise comme vanadium, titane, zirconium, nickel, cobalt et manganèse composant ledit alliage, ceux dont la pureté est supérieure ou égale à 99,5%.

20 14. Procédé de fabrication d'une anode en alliage de stockage d'hydrogène pour cellule secondaire selon la revendication 7, caractérisé en ce que ladite étape d'application de la substance carbonée comprend les étapes consistant à: plonger ladite plaque anodique dans une solution où une suspension à 5% de PTFE est mélangée avec la
25 substance carbonée, et sécher ladite plaque anodique.

30 15. Procédé de fabrication d'une anode en alliage de stockage d'hydrogène pour cellule secondaire selon la revendication 7, caractérisé en ce que ladite substance carbonée est appliquée à raison de 0,05 à 0,5 mg/cm² sur la surface de ladite plaque anodique.

35 16. Procédé de fabrication d'une anode en alliage de stockage d'hydrogène pour cellule secondaire selon la revendication 14, caractérisé en ce que ladite substance carbonée est appliquée à raison de 0,05 à 0,5 mg/cm² sur la surface de ladite plaque anodique.

17. Procédé de fabrication d'une anode en alliage de stockage d'hydrogène pour cellule secondaire selon la revendication 7, caractérisé en ce que ladite substance carbonée est une substance choisie dans le groupe constitué par le noir fourneau, le noir d'acétylène et le graphite.

18. Procédé de fabrication d'une anode en alliage de stockage d'hydrogène pour cellule secondaire selon la revendication 14, caractérisé en ce que ladite substance carbonée est une substance choisie dans le groupe constitué par le noir fourneau, le noir d'acétylène et le graphite.

19. Cellule secondaire, caractérisée en ce qu'elle est munie d'une anode qui est formée par réduction à l'état de poudre d'un alliage de stockage d'hydrogène de la série AB₂ formé par mélange de vanadium, de titane, de zirconium, de nickel, de chrome, de cobalt et de manganèse de 99,5% ou plus de pureté, à l'état de poudre, coulage et pressage de la poudre d'alliage sur un substrat pour former une plaque anodique, frittage de la plaque anodique, trempage de ladite plaque anodique dans une suspension à 5% de PTFE mélangée avec une substance carbonée et séchage de la plaque anodique trempée à revêtir de ladite substance carbonée à raison de 0,05 à 0,5 mg/cm² sur la surface de la plaque anodique.

20. Cellule secondaire selon la revendication 18, caractérisée en ce que ladite substance carbonée est une substance choisie dans le groupe constitué par le noir fourneau, le noir d'acétylène et le graphite.

FIGURE 1 (ART ANTERIEUR)

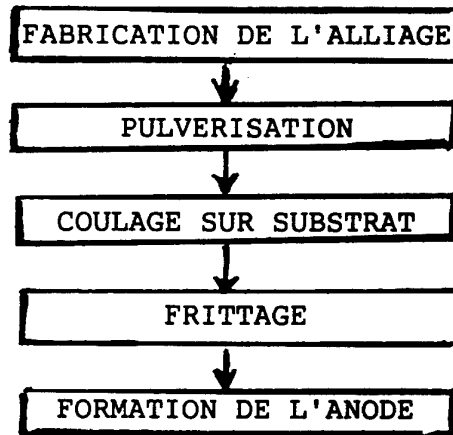


FIGURE 2 (ART ANTERIEUR)

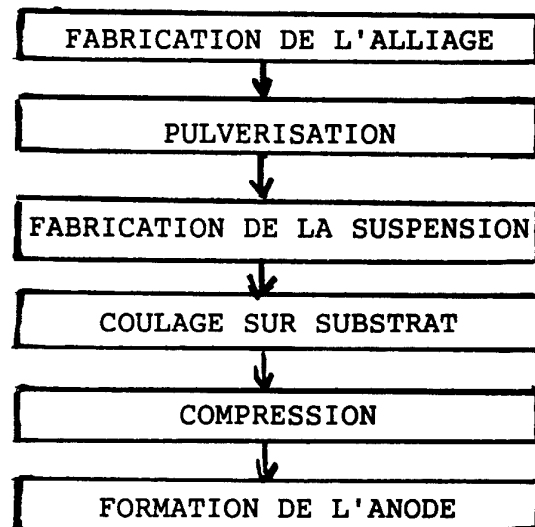
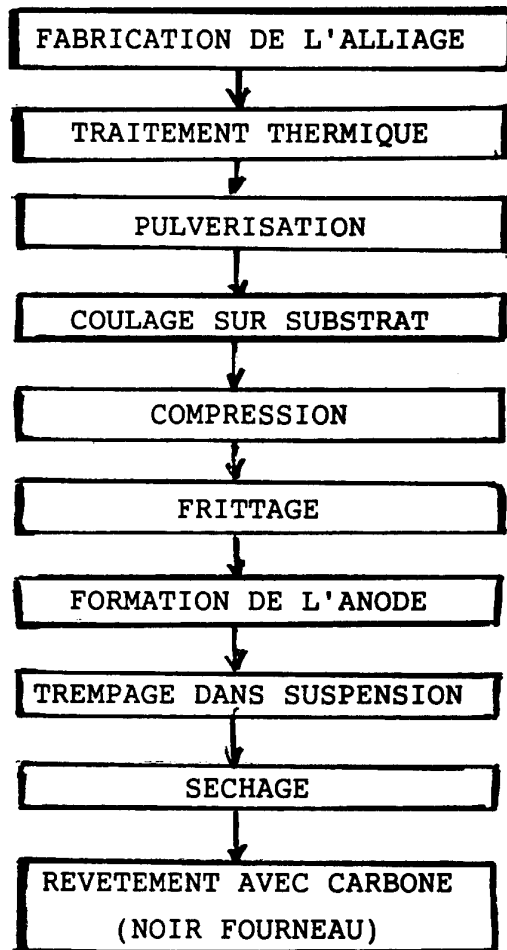


FIGURE 3



3/3

FIGURE 4

