

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication :

2 945 892

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national :

09 02422

⑤① Int Cl⁸ : H 01 M 4/62 (2006.01), H 01 M 4/24, 4/26, 4/32

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 19.05.09.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 26.11.10 Bulletin 10/47.

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

⑥③ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : SAFT GROUPE SA — FR.

⑦② Inventeur(s) : BERNARD PATRICK, GOUBAULT
LIONEL, GILLOT STEPHANE et FEUGNET THIERRY.

⑦③ Titulaire(s) : SAFT GROUPE SA.

⑦④ Mandataire(s) : CABINET HIRSCH POCHART ET
ASSOCIES.

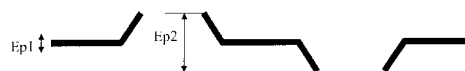
⑤④ ELECTRODE PLASTIFIEE POUR ACCUMULATEUR ALCALIN.

⑤⑦ Une électrode positive non frittée d'accumulateur al-
calin comprenant un support conducteur de courant et une
pâte comprenant une matière électrochimiquement active
et un liant;

le liant comprenant:

- au moins un polymère a) autre qu'un polymère fluoré
ou un épaississant et contenant au moins une fonction
acrylate ou acétate, en une proportion massique inférieure
ou égale à 1 % du poids de la pâte;
- au moins un polymère fluoré b), en une proportion
massique allant de 0,5 à 4% du poids de la pâte;
- au moins un épaississant c) en une proportion massi-
que inférieure ou égale à 0,3% du poids de la pâte.

Un procédé de fabrication d'une électrode non frittée.



FR 2 945 892 - A1



ELECTRODE PLASTIFIEE POUR ACCUMULATEUR ALCALIN

DOMAINE TECHNIQUE

5 Le domaine technique auquel se rapporte l'invention est celui des électrodes positives plastifiées pour accumulateur à électrolyte alcalin, par exemple de type NiCd, NiMH ou NiZn. L'invention se rapporte également au domaine des procédés de préparation des électrodes positives plastifiées pour accumulateur (générateur électrochimique) à électrolyte alcalin.

ETAT DE LA TECHNIQUE.

15 Les électrodes non frittées, dites aussi plastifiées, comprennent généralement un support conducteur de courant sur lequel on dépose par enduction une pâte comprenant une matière électrochimiquement active. Les électrodes non frittées au nickel utilisent généralement un support conducteur tridimensionnel de grande porosité (supérieure à 90%), de type mousse ou feutre de nickel. Une analyse des coûts par composant d'une électrode positive conventionnelle fait apparaître que le support de l'électrode positive, représente plus de 50% du coût de l'électrode.

25 Une électrode positive non frittée comportant un support conducteur de courant bon marché a été développée pour réduire le coût des accumulateurs. Cette électrode utilise un support conducteur bidimensionnel de type feuillard perforé, et une pâte comprenant une matière électrochimiquement active à base d'hydroxyde de nickel, un composé conducteur et un liant.

35 Le liant est un composant essentiel de l'électrode car son rôle est d'assurer la cohésion des grains de matière active entre eux et sur le support de l'électrode, avant l'assemblage de l'accumulateur, et durant son fonctionnement. Le liant doit être adhésif vis à vis de la matière active et du support métallique, et suffisamment souple et élastique pour supporter les

déformations qui ont lieu lors de la fabrication de l'accumulateur. Il doit aussi posséder une stabilité chimique suffisante vis-à-vis de l'électrolyte alcalin fortement basique, et doit être capable de résister à l'oxydation électrochimique par l'oxygène généré en fin de charge de l'accumulateur. En effet, la réaction d'oxydation du liant génère des carbonates dans l'électrolyte, ce qui dégrade les performances de l'accumulateur. D'autre part, cette réaction entraîne en parallèle une réaction de réduction à l'électrode négative. En conséquence, l'oxydation du liant crée une diminution de la capacité négative excédentaire, proportionnellement à la quantité d'électrons générée par la réaction d'oxydation du liant. Lorsque l'excédent de capacité négative devient nul, l'électrode négative génère de l'hydrogène gazeux en charge, la pression dans l'élément augmente jusqu'à l'ouverture de la soupape de sécurité. Il s'ensuit un assèchement et la fin de vie de l'accumulateur.

Le polytétrafluoroéthylène (PTFE) utilisé comme liant dans les électrodes positives conventionnelles résiste totalement à l'oxydation. Mais ce polymère n'est pas suffisamment adhésif et souple pour réaliser des électrodes positives plastifiées sur un support conducteur de courant bidimensionnel. De nouvelles solutions ont été développées pour résoudre le problème de la tenue mécanique de l'électrode positive non-frittée.

Une solution décrite dans FR-A-2906083 consiste à utiliser un mélange d'un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA) et d'un composé cellulosique. L'EVA présente d'excellentes propriétés adhésives. Il suffit d'en ajouter une faible quantité, c'est-à-dire inférieure à 1% en poids par rapport à la masse totale sèche de matière déposée sur le support conducteur de courant, pour obtenir une bonne cohésion de la matière active. Le composé cellulosique est utilisé essentiellement pour ses propriétés épaississantes,

indispensables pour la fabrication de la pâte, mais il permet également d'améliorer la cohésion entre les particules d'hydroxyde de nickel. Ces liants ne résistent pas totalement à l'oxydation dans l'électrode positive, mais la quantité de carbonates générée est suffisamment faible pour obtenir une durée de vie satisfaisante. Néanmoins, des mesures récentes ont montré que l'autodécharge de ces éléments augmente fortement dans des applications où la température est élevée ($T > 40^{\circ}\text{C}$). En effet, après oxydation, les liants ne permettent plus d'assurer la cohésion de l'électrode et des particules conductrices de matière active migrent dans le séparateur, générant des micros courts-circuits. Dans ce cas, l'autodécharge de l'accumulateur peut être suffisamment importante pour conduire à une inaptitude dans l'application.

La demande de brevet EP-A-0 930 663 a pour objet une électrode positive non-frittée comprenant un support conducteur et une pâte comprenant une matière électrochimiquement active et un liant ; ce liant comprenant :

- un élastomère choisi parmi un copolymère de styrène, d'éthylène, de butylène et de styrène (SEBS), un terpolymère de styrène, butadiène et vinylpyridine, un copolymère de styrène et de butadiène, qui représente au moins 25% en poids du mélange de liant ;

- et un polymère cristallin choisi parmi un polymère fluoré et une polyoléfine.

La demande de brevet FR-A-2 824 187 propose une électrode positive non-frittée comprenant un support conducteur métallique et une pâte comprenant une matière électrochimiquement active et un liant ; ce liant comprenant :

- un élastomère constitué d'un polymère du butadiène
- et un copolymère de l'éthylène et de l'acétate de vinyle.

Le brevet FR-A-2851081 propose une électrode positive non-frittée comportant un support bidimensionnel

recouvert d'une couche contenant un liant caractérisé en ce que ledit liant est un mélange d'un copolymère styrène-acrylate et d'un composé cellulosique choisi parmi la carboxymethylcellulose (CMC),
5 l'hydroxypropylmethylcellulose (HPMC),
l'hydroxypropylcellulose (HPC), l'hydroxyethylcellulose (HEC).

Le brevet FR-A-2 899 018 revendique une électrode positive plastifiée comprenant un support conducteur
10 métallique et une pâte comprenant une matière électrochimiquement active et un liant ; ce liant comprenant :

- a) un composé de type silane,
- b) et un polymère comportant au moins un monomère
15 acrylique, et représentant au moins 0,15% du poids de ladite pâte.

Des accumulateurs alcalins de type NiCd ou NiMH comprenant comme électrodes positives des électrodes frittées ou des électrodes à support tridimensionnel de
20 type mousse ou feutre sont disponibles commercialement. Le problème de la stabilité des performances ou de la stabilité de l'autodécharge est beaucoup moins marqué pour ce type d'électrodes que pour des électrodes non-frittées à support bidimensionnel.

25 Il est également connu d'utiliser des électrodes positives non-frittées sur des supports bon marchés, qui sont généralement des supports métalliques mis en forme tridimensionnelle ou présentant une très grande rugosité de surface qui permet l'adhésion de la matière active. On
30 peut citer l'article scientifique paru dans Journal of The Electrochemical Society (152, 5 (2005) A905-A912) qui présente les performances d'une électrode positive d'accumulateur NiMH comprenant un feuillard d'acier nickelé tridimensionnel et un liant de type styrène-
35 acrylate. La durée de vie de cet accumulateur est de 1000 cycles à 25°C et de seulement 180 cycles à 45°C à cause de la décomposition du styrène-acrylate. Le remplacement du styrène-acrylate par un liant de type Styrène

Anhydride Maléique (SMA) permet d'obtenir une durée de vie de 800 cycles à 45°C.

Le document de brevet japonais JP 3 165 469 propose une électrode de nickel comprenant un support conducteur poreux bidimensionnel, tel une grille, un métal déployé ou un métal perforé, recouvert d'une pâte comportant de l'hydroxyde de nickel, un matériau conducteur et un liant thermoplastique, comme un copolymère butylène/éthylène/styrène.

10 Le document de brevet européen EP-A-0 750 358 décrit une électrode de nickel non-frittée dont le support est une plaque métallique ondulée où l'on a formé des aspérités pour accrocher une couche micro rugueuse composée de poudre de nickel et/ou de cobalt liée par de l'alcool butadiène PVAI. Sur cette couche, on dépose une
15 pâte comprenant de la carboxyméthylcellulose CMC et un copolymère styrène/butadiène SBR.

La demande de brevet JP A 53 074 247 concerne une électrode de nickel contenant comme matière active un
20 composé du nickel, par exemple un hydroxyde, un matériau conducteur comme du graphite en paillettes et un liant. Le liant est un mélange de polystyrène, et soit un copolymère de l'éthylène et de l'acétate de vinyle, soit un copolymère de styrène/butadiène.

25 Le document de brevet JP 11-135112 propose une électrode positive composée d'un feuillard comportant des aspérités, une poudre métallique ou de carbone (1-15%), de la poudre de cobalt ou un oxyde de cobalt (1-15%), de la matière active et 0,5-5% d'une résine fluorée comme
30 liant.

On recherche un accumulateur à électrolyte alcalin comprenant une électrode positive au nickel non frittée utilisant un support métallique autre que mousse ou feutre, une quantité limitée de liant, et présentant un
35 faible taux d'autodécharge ainsi qu'une capacité électrochimique élevée, tout au long de la durée de vie de l'accumulateur dans l'application.

On recherche également un procédé de fabrication d'une électrode non-frittée permettant d'améliorer l'adhérence de la matière électrochimiquement active au support collecteur de courant.

5

RESUME DE L'INVENTION

L'invention a pour objet une électrode positive non frittée d'accumulateur alcalin comprenant un support conducteur de courant et une pâte comprenant une matière électrochimiquement active et un liant ;

10

le liant comprenant :

- au moins un polymère a) autre qu'un polymère fluoré ou un épaississant et contenant au moins une fonction acrylate ou acétate, en une proportion massique inférieure ou égale à 1 % du poids de la pâte ;

15

- au moins un polymère fluoré b), en une proportion massique allant de 0,5 à 4% du poids de la pâte ;

- au moins un épaississant c) en une proportion massique inférieure ou égale à 0,3% du poids de la pâte.

20 Selon un mode de réalisation, la proportion massique du polymère a) est de 0,1 à 1%, de préférence de 0,3 à 0,9% du poids de la pâte.

Selon un mode de réalisation, la proportion massique du polymère fluoré b) est de 0,1 à 4%, de préférence de 1 à 3% du poids de la pâte.

25 Selon un mode de réalisation, la proportion massique de l'épaississant c) est de 0,01 à 0,3%, de préférence de 0,05 à 0,25% du poids de la pâte.

Selon un mode de réalisation, le polymère a) est choisi dans le groupe comprenant un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA), un copolymère de styrène et d'acrylate, un polyacrylate, ou un mélange de ceux-ci.

30 Selon un mode de réalisation, le polymère a) est choisi dans le groupe consistant en un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA), un copolymère de styrène et d'acrylate, un polyacrylate, ou un mélange de ceux-ci.

35

Selon un mode de réalisation, le polymère fluoré est choisi dans le groupe comprenant le polytétrafluoroéthylène (PTFE), un copolymère fluoré éthylène / propylène (FEP), l'hexafluoropropylène (HFP),
 5 ou un mélange de ceux-ci. On choisit de préférence le polytétrafluoroéthylène (PTFE).

Selon un mode de réalisation, l'épaississant est un polymère cellulosique choisi dans le groupe comprenant la carboxyméthylcellulose (CMC),
 10 l'hydroxypropylmethylcellulose (HPMC), l'hydroxypropylcellulose (HPC), l'hydroxyethylcellulose (HEC), ou est un polymère de type polyacideacrylique (PAAC), ou est une gomme xanthane ou un mélange de ceux-ci.

15 Selon un mode de réalisation, l'électrode comprend en outre du silane de formule générale $X-Si(OR)_3$, R pouvant être choisi dans le groupe comprenant les groupements méthyle, éthyle, isopropyle, cyclohexyle ou phényle, et X pouvant être choisi dans le groupe
 20 comprenant les groupements epoxy, amine, styrylamine, méthacrylate, vinyle, chloroalkyle.

Selon un mode de réalisation, R est un groupement méthyle et X est un groupement epoxy.

Selon un mode de réalisation, le silane est de type
 25 3-glycidoxypropyltrimethoxy-silane.

Selon un mode de réalisation, la proportion massique de silane par rapport au poids de la pâte est inférieure à 0,5%, de préférence de 0,05 à 0,25 %.

Selon un mode de réalisation, le liant comprend
 30 uniquement :

- a) un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA), ou un copolymère de styrène et d'acrylate, ou un polyacrylate, ou un mélange de ceux-ci ;
- b) un polymère fluoré ;
- 35 c) un épaississant.

Selon un mode de réalisation, le support conducteur de courant est choisi dans le groupe comprenant un feuillard plein ou perforé, un métal déployé, une grille.

Selon un mode de réalisation, le support conducteur a une épaisseur dans la zone non perforée inférieure à environ 0,1 mm.

5 Selon un mode de réalisation, l'électrode comprend en outre de 5 à 20% en poids de la pâte d'un matériau conducteur, de préférence de 5 à 15% du poids de la pâte.

 Selon un mode de réalisation, la pâte contient un composé à base d'yttrium, d'ytterbium, de niobium ou de
10 strontium.

 Selon un mode de réalisation, l'électrode comprend en outre des fibres.

 Cette électrode peut être avantageusement utilisée comme électrode positive d'un accumulateur alcalin de
15 type NiCd, NiMH ou NiZn. La combinaison des composants a), b) et c) dans les proportions mentionnées ci-dessus permet d'obtenir une électrode présentant les propriétés suivantes :

- un faible taux d'autodécharge ainsi qu'une capacité
20 électrochimique élevée tout au long de la durée de vie de l'accumulateur,
- une bonne tenue mécanique ou stabilité mécanique

 L'invention a également pour objet un accumulateur à électrolyte alcalin comprenant une électrode selon
25 l'invention

 Enfin, l'invention a pour objet un procédé de fabrication d'une électrode non frittée comprenant les étapes de :

- a) préparation d'un mélange comprenant :
30 - une matière électrochimiquement active,
 - au moins un polymère autre qu'un polymère fluoré ou un épaississant
 - un épaississant,
 - de l'eau
- 35 b) formation d'une pâte ;
- c) ajout d'un polymère fluoré à la pâte obtenue à l'étape b) ;

d) dépôt de la pâte obtenue à l'étape c) sur un support conducteur ;

e) séchage de l'électrode.

Selon un mode de réalisation, le polymère de l'étape
5 a) autre qu'un polymère fluoré ou un épaississant, contient au moins une fonction acrylate ou acétate.

Selon un mode de réalisation, dans l'étape c), le polymère fluoré est ajouté à la pâte sous la forme d'une solution aqueuse.

10 Ce procédé est spécialement adapté pour fabriquer l'électrode selon l'invention. De plus, l'ajout du polymère fluoré séparément des autres constituants du liant permet de limiter les interactions entre ce polymère fluoré et les autres constituants du liant. En
15 raison de l'absence d'interactions entre ce polymère fluoré et les autres constituants du liant, l'électrode obtenue présente une stabilité mécanique accrue.

BREVE DESCRIPTION DE LA FIGURE

20 La Figure 1 représente une vue en coupe d'un feuilard perforé dont l'épaisseur dans la zone non perforée est inférieure ou égale à 100 μm , et dont l'épaisseur crête à crête dans la zone de perforation est supérieure à l'épaisseur de la zone non perforée, par
25 exemple 200 μm .

EXPOSE DETAILLE DES MODES DE REALISATION DE L'INVENTION

L'électrode selon l'invention comprend un support conducteur de courant et une pâte comprenant une matière
30 électrochimiquement active et un liant. Le liant comprend les constituants suivants :

- au moins un polymère a) autre qu'un polymère fluoré ou un épaississant, et contenant au moins une fonction acrylate ou acétate, en une proportion massique
35 inférieure ou égale à 1% du poids de la pâte ;
- au moins un polymère fluoré b), en une proportion massique allant de 0,5 à 4% du poids de la pâte ;

- au moins un épaississant c) en une proportion massique inférieure ou égale à 0,3% du poids de la pâte.

Le polymère a) peut être choisi dans le groupe comprenant un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA), un copolymère de styrène et d'acrylate, un polyacrylate, ou un mélange de ceux-ci.

De préférence, la proportion massique du polymère a) est de 0,1 à 1%, de préférence de 0,3 à 0,9% du poids de la pâte. De préférence, le polymère a) est un copolymère d'éthylène-acétate de vinyle dans lequel le pourcentage en poids du groupe acétate représente 40-95% du poids du copolymère.

Le polymère fluoré b) peut être choisi dans le groupe comprenant le polytétrafluoroéthylène (PTFE), un copolymère fluoré éthylène / propylène (FEP), l'hexafluoropropylène (HFP), de préférence le polytétrafluoroéthylène (PTFE), ou un mélange de ceux-ci. De préférence, la proportion massique du polymère b) est de 1 à 4%, de préférence encore de 1 à 3% du poids de la pâte.

L'épaississant c) peut être choisi dans le groupe des polymères cellulosiques tels que la carboxyméthylcellulose (CMC), l'hydroxypropylmethylcellulose (HPMC), l'hydroxypropylcellulose (HPC), l'hydroxyethylcellulose (HEC), ou un mélange de ceux-ci. Il peut être également un polymère de type polyacideacrylique (PAAC) ou une gomme xanthane. De préférence, la proportion massique de l'épaississant c) est de 0,05 à 0,25% du poids de la pâte.

Dans un mode de réalisation préféré, le liant comprend uniquement :

- a) un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA), ou un copolymère de styrène et d'acrylate, ou un polyacrylate, ou un mélange de ceux-ci ;
- b) un polymère fluoré ;
- c) un épaississant.

Le liant peut également comprendre un composé de type silane de formule générale $X-Si(OR)_3$, R pouvant être choisi dans le groupe comprenant les groupements méthyle, éthyle, isopropyle, cyclohexyle ou phényle, et X pouvant être choisi dans le groupe comprenant les groupements epoxy, amine, styrylamine, méthacrylate, vinyle, chloroalkyle. De préférence, R est un groupement méthyle et X est un groupement epoxy. Dans un mode préféré de réalisation, le silane est de type 3-glycidoxypropyltrimethoxy-silane. Généralement, la proportion massique de silane par rapport au poids de la pâte est inférieure à 0,5%, de préférence de 0,05 à 0,25 %.

Tous ces polymères sont soit solubles dans l'eau soit disponibles en dispersion aqueuse, ce qui facilite la fabrication des électrodes par empâtage par voie humide suivi du séchage.

La matière électrochimiquement active est de préférence un hydroxyde à base de nickel. On entend par "hydroxyde à base de nickel" un hydroxyde de nickel, un hydroxyde contenant principalement du nickel, mais également un hydroxyde de nickel contenant au moins un hydroxyde syncristallisé d'un élément choisi parmi le zinc (Zn), le cadmium (Cd), le magnésium (Mg) et l'aluminium (Al), et au moins un hydroxyde syncristallisé d'un élément choisi parmi le cobalt (Co), le manganèse (Mn), l'aluminium (Al), l'yttrium (Y), le calcium (Ca), le zirconium (Zr), le cuivre (Cu). Un hydroxyde syncristallisé contenu dans l'hydroxyde de nickel est un hydroxyde formant une solution solide avec l'hydroxyde de nickel, i.e. occupant, en proportion continûment variable, les sites atomiques définis par le réseau cristallin de l'hydroxyde de nickel.

De préférence, cet hydroxyde possède une forme sphéroïdale et présente une granulométrie comprise entre 7 et 25 μm . L'hydroxyde de nickel peut être de façon préférentielle recouvert par un revêtement (coating) à base d'hydroxyde de cobalt éventuellement partiellement

oxydé, ou associé à un composé conducteur, constitué principalement de $\text{Co}(\text{OH})_2$. D'autres composés tels que Co , CoO , LiCoO_2 , poudres métalliques, carbones, ZnO , Y_2O_3 , Yb_2O_3 , Nb_2O_3 , SrSO_4 , $\text{Sr}(\text{OH})_2$ peuvent être ajoutés à la
5 matière active. Selon un mode de réalisation, la pâte comprend de 5 à 20% de matériau conducteur, de préférence de 5 à 15% du poids de la pâte.

On peut incorporer à la pâte un composé d'yttrium d'ytterbium, de niobium ou de strontium, en un
10 pourcentage massique généralement inférieure à 1% du poids de la pâte.

On peut également incorporer à la pâte des fibres conductrices ou non conductrices. De préférence, la quantité de fibres ajoutées est inférieure à 1,5% du
15 poids de la pâte. De préférence, il s'agira de fibres polymères de polypropylène par exemple, de diamètre compris entre 10 et $35\mu\text{m}$ et de longueur inférieure à 2mm.

Dans une première étape, on mélange la matière électrochimiquement active, les additifs, tels que le
20 matériau conducteur et les constituants du liant à l'exception du polymère fluoré. On ajoute de l'eau afin d'obtenir une pâte que l'on malaxe.

Dans une deuxième étape, on incorpore à la pâte le polymère fluoré. Dans une forme préférée de réalisation
25 de l'invention, le polymère fluoré est incorporé à la pâte sous la forme d'une solution aqueuse. Pour obtenir une électrode positive plastifiée présentant une bonne adhésion entre la matière et le support, le polymère fluoré doit être introduit séparément des autres liants
30 et en dernier afin de limiter les interactions avec les autres liants.

On dépose la pâte sur un support conducteur de courant. On comprime l'ensemble formé par la pâte déposée sur le collecteur de courant. On sèche l'électrode
35 obtenue sous air à environ 130°C .

Le support conducteur de courant exclut la mousse ou le feutre métallique. Ce peut être un feuillard plein ou perforé, un métal déployé, une grille, dont l'épaisseur

est en général inférieure ou égale à 100 μm . Cela peut également être un feuillard perforé dont l'épaisseur dans la zone non perforée est inférieure ou égale à 100 μm , et dont l'épaisseur crête à crête dans la zone de perforation est supérieure à l'épaisseur de la zone non perforée (par exemple 200 μm). Un tel feuillard est représenté figure 1, dans laquelle Ep1 représente l'épaisseur du support dans la zone non perforée et Ep2 représente l'épaisseur crête à crête du support dans la zone perforée.

De préférence, on utilise un feuillard en acier nickelé perforé, caractérisé par une épaisseur dans la zone non perforée comprise entre 20 et 100 μm , une masse surfacique comprise entre 2 et 6 g/dm^2 , un taux de jour compris entre 20 et 80%, un diamètre de perforations compris entre 0,1 et 3 mm.

De préférence encore, on utilise un feuillard en acier nickelé perforé présentant un taux de jour compris entre 35 et 60%, un diamètre de perforation compris entre 0,5 et 1,5 mm.

De préférence encore, on utilise un feuillard en acier nickelé perforé présentant un taux de jour compris entre 45 et 55%, un diamètre de perforation compris entre 0,9 et 1,2 mm.

L'invention a également pour objet un accumulateur alcalin, par exemple de type NiCd ou NiMH, utilisant une électrode positive non frittée décrite ci-dessus et contenant un électrolyte à base de KOH et/ou NaOH et/ou LiOH et un séparateur à base de fibres de polyoléfines non traitées, ou traitées par de l'acide acrylique ou sulfonées ou à base de fibres de polyamide.

L'accumulateur peut être de type cylindrique ou prismatique, ouvert ou étanche (valve-regulated), pour des applications portables ou industrielles (automobile et éclairage de sécurité notamment).

EXEMPLES

Une électrode positive plastifiée de l'art antérieur (P1) est réalisée avec une pâte ayant pour composition pondérale :

5	Matière électrochimiquement active	87,5%
	Matériau conducteur Co(OH)_2	10%
	Polymère A (EVA)	0,7%
	Polymère C (CMC)	0,3%
	Fibres polypropylène	1,0%
10	Y_2O_3	0,5%

La matière électrochimiquement active pulvérulente est constituée d'un hydroxyde à base de nickel, et contenant les additifs suivants : cobalt et zinc. La viscosité de la pâte est ajustée avec de l'eau. La pâte est déposée
 15 simultanément sur les deux faces d'un feuillard en acier nickelé perforé d'épaisseur 75µm de manière homogène. L'ensemble est ensuite séché afin d'en éliminer l'eau, puis laminé à l'épaisseur désirée et découpée pour obtenir une électrode positive. L'électrode finie,
 20 présente une porosité de 35% et 13g de matière enduite sèche par dm^2 .

Une électrode positive plastifiée de l'art antérieur (P2) est réalisée avec une pâte ayant pour composition pondérale :

25	Matière électrochimiquement active	85,5%
	Matériau conducteur Co(OH)_2	10%
	SBR carboxylé	0,7%
	Polymère B (PTFE)	2,0%
30	Polymère C (CMC)	0,3%
	Fibres polypropylène	1,0%
	Y_2O_3	0.5%

La matière électrochimiquement active pulvérulente est
 35 constituée d'un hydroxyde à base de nickel, et contenant les additifs suivants : cobalt et zinc. La viscosité de la pâte est ajustée avec de l'eau. Le PTFE est introduit dans l'eau à la fin de la préparation de la pâte. La pâte

est déposée simultanément sur les deux faces d'un feillard en acier nickelé perforé d'épaisseur 75µm de manière homogène. L'ensemble est ensuite séché afin d'en éliminer l'eau, puis laminé à l'épaisseur désirée et
 5 découpée pour obtenir une électrode positive. L'électrode finie, présente une porosité de 35% et 13g de matière enduite sèche par dm².

Une électrode positive plastifiée de l'art antérieur
 10 (P3) est réalisée avec une pâte ayant pour composition pondérale :

Matière électrochimiquement active	87,3%
Matériau conducteur Co(OH) ₂	10%
Polymère A (PolyStyrèneAcrylate) (PSA)	0,9%
15 Polymère C (CMC)	0,3%
Fibres polypropylène	1,0%
Y ₂ O ₃	0,5%

La matière électrochimiquement active pulvérulente est
 20 constituée d'un hydroxyde à base de nickel, et contenant les additifs suivants : cobalt et zinc. La viscosité de la pâte est ajustée avec de l'eau. La pâte est déposée simultanément sur les deux faces d'un feillard en acier nickelé perforé d'épaisseur 75µm de manière homogène.
 25 L'ensemble est ensuite séché afin d'en éliminer l'eau, puis laminé à l'épaisseur désirée et découpée pour obtenir une électrode positive. L'électrode finie, présente une porosité de 35% et 13g de matière enduite sèche par dm².

30

Une électrode positive plastifiée en dehors du domaine de l'invention (P4) est réalisée avec une pâte ayant pour composition pondérale :

Matière électrochimiquement active	87,6%
35 Matériau conducteur Co(OH) ₂	10%
Polymère A (EVA)	0,7%
Polymère B (PTFE)	0,4%
Polymère C (CMC)	0,3%

Fibre polypropylène	1,0%
Y ₂ O ₃	0,5%

La matière électrochimiquement active pulvérulente est constituée d'un hydroxyde à base de nickel, et contenant les additifs suivants : cobalt et zinc. La viscosité de la pâte est ajustée avec de l'eau. Le PTFE est introduit dans l'eau à la fin de la préparation de la pâte. La pâte est déposée simultanément sur les deux faces d'un feuillard en acier nickelé perforé d'épaisseur 75µm de manière homogène. L'ensemble est ensuite séché afin d'en éliminer l'eau, puis laminé à l'épaisseur désirée et découpée pour obtenir une électrode positive. L'électrode finie, présente une porosité de 35% et 13g de matière enduite sèche par dm².

15

Une électrode positive plastifiée en dehors du domaine de l'invention (P5) est réalisée avec une pâte ayant pour composition pondérale :

Matière électrochimiquement active	84,5%
20 Matériau conducteur Co(OH) ₂	10%
Polymère A (EVA)	1,2%
Polymère B (PTFE)	2,5%
Polymère C (CMC)	0,3%
Fibres polypropylène	1,0%
25 Y ₂ O ₃	0,5%

La matière électrochimiquement active pulvérulente est constituée d'un hydroxyde à base de nickel, et contenant les additifs suivants : cobalt et zinc. La viscosité de la pâte est ajustée avec de l'eau. Le PTFE est introduit dans l'eau à la fin de la préparation de la pâte. La pâte est déposée simultanément sur les deux faces d'un feuillard en acier nickelé perforé d'épaisseur 75µm) de manière homogène. L'ensemble est ensuite séché afin d'en éliminer l'eau, puis laminé à l'épaisseur désirée et découpée pour obtenir une électrode positive. L'électrode finie, présente une porosité de 35% et 13g de matière enduite sèche par dm².

Une électrode positive plastifiée en dehors du domaine de l'invention (P6) est réalisée avec une pâte ayant pour composition pondérale :

	Matière électrochimiquement active	83,0%
5	Matériau conducteur Co(OH)_2	10%
	Polymère A (EVA)	0,7%
	Polymère B (PTFE)	4,5%
	Polymère C (CMC)	0,3%
	Fibres polypropylène	1,0%
10	Y_2O_3	0,5%
15	La matière électrochimiquement active pulvérulente est constituée d'un hydroxyde à base de nickel, et contenant les additifs suivants : cobalt et zinc. La viscosité de la pâte est ajustée avec de l'eau. Le PTFE est introduit dans l'eau à la fin de la préparation de la pâte. La pâte est déposée simultanément sur les deux faces d'un	
	feuillard en acier nickelé perforé d'épaisseur 75 μm de manière homogène. L'ensemble est ensuite séché afin d'en éliminer l'eau, puis laminé à l'épaisseur désirée et	
20	découpée pour obtenir une électrode positive. L'électrode finie, présente une porosité de 35% et 13g de matière enduite sèche par dm^2 .	

Une électrode positive plastifiée selon l'invention (P7) est réalisée avec une pâte ayant pour composition pondérale :

	Matière électrochimiquement active	85,0%
	Matériau conducteur Co(OH)_2	10%
	Polymère A (EVA)	0,7%
30	Polymère B (PTFE)	2,5%
	Polymère C (CMC)	0,3%
	Fibres polypropylène	1,0%
	Y_2O_3	0,5%

35 La matière électrochimiquement active pulvérulente est constituée d'un hydroxyde à base de nickel, et contenant les additifs suivants : cobalt et zinc. La viscosité de la pâte est ajustée avec de l'eau. Le PTFE est introduit

dans l'eau à la fin de la préparation de la pâte. La pâte est déposée simultanément sur les deux faces d'un feillard en acier nickelé perforé d'épaisseur 75µm de manière homogène. L'ensemble est ensuite séché afin d'en éliminer l'eau, puis laminé à l'épaisseur désirée et découpée pour obtenir une électrode positive. L'électrode finie, présente une porosité de 35% et 13g de matière enduite sèche par dm².

10 Une électrode positive plastifiée en dehors du domaine de l'invention (P8) est réalisée avec une pâte ayant pour composition pondérale :

	Matière électrochimiquement active	84,9%
	Matériau conducteur Co(OH) ₂	10%
15	Polymère A (EVA)	0,7%
	Polymère B (PTFE)	2,5%
	Polymère C (CMC)	0,4%
	Fibres polypropylène	1,0%
	Y ₂ O ₃	0,5%

20 La matière électrochimiquement active pulvérulente est constituée d'un hydroxyde à base de nickel, et contenant les additifs suivants : cobalt et zinc. La viscosité de la pâte est ajustée avec de l'eau. Le PTFE est introduit dans l'eau à la fin de la préparation de la pâte. La pâte est déposée simultanément sur les deux faces d'un feillard en acier nickelé perforé d'épaisseur 75µm de manière homogène. L'ensemble est ensuite séché afin d'en éliminer l'eau, puis laminé à l'épaisseur désirée et découpée pour obtenir une électrode positive. L'électrode finie, présente une porosité de 35% et 13g de matière enduite sèche par dm².

35 Une électrode positive plastifiée en dehors du domaine de l'invention (P9) est réalisée avec une pâte ayant pour composition pondérale :

	Matière électrochimiquement active	85,0%
	Matériau conducteur Co(OH) ₂	10%
	Polymère A (EVA)	0,7%

Polymère B (PTFE)	2,5%
Polymère C (CMC)	0,3%
Fibres polypropylène	1,0%
Y ₂ O ₃	0,5%

- 5 La matière électrochimiquement active pulvérulente est constituée d'un hydroxyde à base de nickel, et contenant les additifs suivants : cobalt et zinc. La viscosité de la pâte est ajustée avec de l'eau. Le PTFE est introduit dans l'eau simultanément avec l'EVA au début de la
- 10 préparation de la pâte. La pâte est déposée simultanément sur les deux faces d'un feillard en acier nickelé perforé d'épaisseur 75µm de manière homogène. L'ensemble est ensuite séché afin d'en éliminer l'eau, puis laminé à l'épaisseur désirée et découpée pour obtenir une
- 15 électrode positive. L'électrode finie, présente une porosité de 35% et 13g de matière enduite sèche par dm².

Une électrode positive plastifiée selon l'invention (P10) est réalisée avec une pâte ayant pour composition

20 pondérale :

Matière électrochimiquement active	85,0%
Matériau conducteur Co(OH) ₂	10%
Polymère A (EVA)	0,5%
Polymère B (PTFE)	2,5%
25 Polymère C (CMC)	0,3%
Polymère D (Silane)	0,2%
Fibres polypropylène	1,0%
Y ₂ O ₃	0,5%

- La matière électrochimiquement active pulvérulente est
- 30 constituée d'un hydroxyde à base de nickel, et contenant les additifs suivants : cobalt et zinc. La viscosité de la pâte est ajustée avec de l'eau. Le PTFE est introduit dans l'eau à la fin de la préparation de la pâte. La pâte est déposée simultanément sur les deux faces d'un
- 35 feillard en acier nickelé perforé d'épaisseur 75µm de manière homogène. L'ensemble est ensuite séché afin d'en éliminer l'eau, puis laminé à l'épaisseur désirée et découpée pour obtenir une électrode positive. L'électrode

finie, présente une porosité de 35% et 13g de matière enduite sèche par dm^2 .

Une électrode positive plastifiée selon l'invention
5 (P11) est réalisée avec une pâte ayant pour composition pondérale :

	Matière électrochimiquement active	84,8%
	Matériau conducteur $\text{Co}(\text{OH})_2$	10%
	Polymère A (PSA)	0,9%
10	Polymère B (PTFE)	2,5%
	Polymère C (CMC)	0,3%
	Fibres polypropylène	1,0%
	Y_2O_3	0,5%

La matière électrochimiquement active pulvérulente est
15 constituée d'un hydroxyde à base de nickel, et contenant les additifs suivants : cobalt et zinc. La viscosité de la pâte est ajustée avec de l'eau. Le PTFE est introduit dans l'eau à la fin de la préparation de la pâte. La pâte est déposée simultanément sur les deux faces d'un
20 feuillard en acier nickelé perforé d'épaisseur 75 μm de manière homogène. L'ensemble est ensuite séché afin d'en éliminer l'eau, puis laminé à l'épaisseur désirée et découpée pour obtenir une électrode positive. L'électrode finie, présente une porosité de 35% et 13g de matière
25 enduite sèche par dm^2 .

Test mécanique :

Afin de s'assurer de la bonne tenue mécanique des électrodes, un test de chute est réalisé de la façon
30 suivante : chaque électrode est pesée, puis lâchée d'une hauteur de 50cm sur une surface plane. La chute est répétée 10 fois. Puis l'électrode est pesée de nouveau. Le résultat du test est exprimé comme le ratio de la masse initiale moins la masse finale rapportée à la masse
35 initiale. Une électrode sera d'autant plus solide que ce ratio sera faible et lorsque la perte de matière au test de chute est supérieure à 0,5%, l'accumulateur n'est pas réalisable industriellement.

Evaluation électrochimique en accumulateur étanche :

Un générateur électrochimique secondaire étanche NiCd de format Cs, dont l'électrode positive est l'électrode limitante, et dont la capacité nominale est de 1600 mAh est constitué des électrodes positives décrites ci-dessus et d'une électrode négative de type connu qui possède comme matière électrochimiquement active un hydroxyde de cadmium. L'électrode positive est accolée à une électrode négative dont elle est isolée par un séparateur non-tissé de polypropylène pour former le faisceau électrochimique. Le faisceau ainsi spiralé est inséré dans un godet métallique et imprégné d'un électrolyte alcalin qui est une solution alcaline aqueuse constituée d'un mélange d'hydroxyde de potassium KOH 7,5N, d'hydroxyde de sodium NaOH 0,4N et d'hydroxyde de lithium LiOH 0,5N pour constituer les accumulateurs A à K. La composition de chacun des accumulateurs est décrite dans les tableaux 1 et 2.

20

▪ Formation électrique :

Après un repos de 48 heures à température ambiante, une formation électrique des accumulateurs est effectuée dans les conditions suivantes :

25 Cycle 1 :

Repos 2h à 80°C

Charge au courant de $0,025I_c$ pendant 8h à 80°C, où I_c est le courant nécessaire pour décharger la capacité nominale C du générateur en 1h.

30 Repos 2h à 20°C

Charge 3h au courant de $0,33I_c$

Décharge à $0,2I_c$ jusqu'à une tension de 1V

▪ Performances électriques :

35

Après formation, la capacité des accumulateurs est mesurée par les cycles suivants :

Cycles 2 à 4 :

Charge 16h au courant de $0,1I_c$

Décharge au courant de $0,2I_c$ jusqu'à une tension de 1V

- 5 Puis, une mesure d'autodécharge à l'état initial est réalisée en effectuant le cycle suivant :

Cycle 5 :

Charge 16h au courant de $0,1I_c$

Repos 28 jours à température ambiante

Décharge à I_c jusqu'à une tension de 1V

- 10 L'autodécharge initiale est calculée en rapportant la capacité mesurée au cycle 5 à la capacité mesurée au cycle 4.

- 15 Ensuite les accumulateurs subissent des cycles de charge/décharge à une température élevée de 55°C , ce qui favorise d'une part le gonflement de l'électrode positive, et d'autre part la réaction de dégradation des liants :

Cycles 6 à 56 :

- 20 Charge 24h au courant de $0,05 I_c$ à 55°C

Décharge au courant de $1C$ jusqu'à une tension de 1V à 55°C

- 25 Après 50 cycles, la capacité des accumulateurs est contrôlée par le cycle suivant

Cycle 57 :

Charge 24h au courant de $0,05I_c$

Décharge au courant de I_c jusqu'à une tension de 1V

- 30 Puis une mesure d'autodécharge est à nouveau réalisée :

Cycle 58 :

Charge 24h au courant de $0,05I_c$

Repos 28 jours à température ambiante

- 35 Décharge au courant de I_c jusqu'à une tension de 1V

La perte de capacité par autodécharge après vieillissement est calculée en rapportant la capacité mesurée au cycle 58 à la capacité mesurée au cycle 57.

Accumulateur	A	B	C
Electrode	P1	P2	P3
Support	feuillard	feuillard	feuillard
Polymère A (%)	0,7	0,7SBR carboxylé	0,9 PSA
Polymère B (%)	0	2,0	0
Polymère C (%)	0,3	0,3	0,3
Polymère D (%)	0	0	0
Perte de matière (%)	0,4	0,4	0,4
Cycle 4 (mAh)	1618	1592	1603
Cycle 57 (mAh)	1490	961	1458
Perte//cycle 5 (%)	8%	40%	9%
Cycle 58 Autodécharge (%)	100%	23%	71%
Incorporation du polymère B simultanément ou séparément des autres constituants du liant	-	séparée	-

Tableau 1 : résultats obtenus avec des électrodes positives de l'art antérieur

Accumulateur	D	E	F	G	H	J	K
Electrode	P4	P5	P6	P7	P8	P10	P11
Support	feuillard	feuillard	feuillard	feuillard	feuillard	feuillard	feuillard
Polymère A (%)	0,7	1,2	0,7	0,7	0,7	0,5	0,9 PSA
Polymère B (%)	0,4	2,5	4,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Polymère C (%)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	0,3	0,3
Polymère D (%)	0	0	0	0	0	0,2	0
Perte de matière (%)	0,4	0,3	0,3	0,4	0,4	0,3	0,4
Cycle 5 (mAh)	1612	1470	1450	1605	1605	1603	1595
Cycle 57 (mAh)	1480	1255	1334	1480	1412	1499	1459
Perte//cycle 5 (%)	8,1%	14,6%	8,0%	7,8%	12%	6,3%	8,5%
Cycle 58							
Autodécharge (%)	58%	26%	22%	27%	23%	22%	22%
Incorporation du polymère B simultanément ou séparément des autres constituants du liant	séparée	séparée	séparée	séparée	séparée	séparée	séparée

Tableau 2 : résultats obtenus avec des compositions de liant dans et hors de l'invention

Les électrodes positives plastifiées de l'art antérieur P1, P2 et P3 présentent une tenue mécanique initiale permettant de réaliser industriellement des accumulateurs cylindriques (perte de matière inférieure à 0,5%). Les électrodes P1 et P3 présentent une perte de capacité mesurée après 50 cycles inférieure à 10%. Cependant, l'autodécharge des accumulateurs comprenant les électrodes P1 et P3 après 50 cycles à 55°C, donc après un vieillissement accéléré, n'est pas satisfaisante. En effet, on mesure au cycle 58 des taux d'autodécharge pour P1 et P3 de 100% et 71% respectivement. Ceci peut s'expliquer par la présence de particules de matières active positive qui ont migré dans le séparateur entraînant des micro courts-circuits. Les accumulateurs B contenant les électrodes P2 de l'art antérieur présentent après vieillissement accéléré une perte de capacité par autodécharge satisfaisante, mais leur capacité au cycle 57 est inférieure de 40% à la valeur obtenue au cycle 4. En effet, les électrodes P2 contiennent un copolymère de styrène et butadiène qui dans ces conditions de cyclage se dégrade plus rapidement que le copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle ou le copolymère de styrène et d'acrylate, ce qui génère davantage de carbonates qui sont néfastes pour le fonctionnement de l'accumulateur.

Les accumulateurs contenant les électrodes positives plastifiées de l'invention P7, P10 et P11, pour lesquelles le PTFE a été introduit en dernier lors de la fabrication de la pâte, en une quantité supérieure à 0,4 % et inférieure à 4%, montrent une perte de capacité inférieure à 9% et une amélioration de l'autodécharge dans des conditions accélérées de vieillissement. En effet, le taux d'autodécharge pour ces accumulateurs est compris entre 22 et 27 %, ce qui est satisfaisant.

Les accumulateurs contenant les électrodes positives plastifiées hors de l'invention P5 et P6, qui comprennent respectivement une quantité de polymère a) supérieure à

1% et de polymère b) supérieure à 4%, présentent une capacité insuffisante au cycle 5 (avant vieillissement).

Lorsque le taux de CMC est supérieur à 0,3% (Electrode P8), la perte de capacité après vieillissement
5 accéléré augmente de 6,3% (P10) à 12%, la quantité de carbonates générés étant plus importante.

Lorsque le taux de PTFE est inférieur à 0,5% (Electrode P4), la quantité de liant stable dans l'électrode positive est insuffisante pour éviter les
10 micro courts-circuits et l'autodécharge augmente (58%).

On comprend d'après ces résultats, qu'une électrode positive mousse traditionnelle, grâce à son support tridimensionnel peut être réalisée uniquement en utilisant un épaississant et du PTFE alors qu'une
15 électrode positive plastifiée comportant comme liant uniquement du PTFE et un épaississant ne présente pas une tenue mécanique suffisante pour supporter toutes les opérations de fabrication des accumulateurs sans pertes de matière importantes.

20 On comprend également que les étapes d'incorporation des constituants du liant dans la pâte d'une électrode empâtée ont une influence sur la stabilité mécanique de la matière électrochimiquement active au support conducteur de courant. Lorsque le PTFE est introduit en
25 début de fabrication de la pâte (P9), celui-ci développe des interactions avec les autres liants, ce qui dégrade la cohésion de la matière enduite, rendant irréalisable une fabrication industrielle des électrodes. Le test de chute donne une valeur de 2,2%, bien supérieure à la
30 valeur de 0,5% utilisée comme critère, comme exposé ci-avant. L'introduction du PTFE dans la pâte d'une électrode plastifiée séparément des autres constituants du liant permet d'augmenter la tenue de la matière électrochimiquement active au support collecteur de
35 courant. Ceci est confirmé en comparant l'électrode P7 selon l'invention qui présente un taux de chute de matière active de 0,4%, par rapport à l'électrode P9 hors invention qui présente un taux de chute de 2,2%, la

nature et les proportions des constituants du liant étant identiques dans les deux cas.

REVENDEICATIONS

1. Electrode positive non frittée d'accumulateur
5 alcalin comprenant un support conducteur de courant et
une pâte comprenant une matière électrochimiquement
active et un liant ;
le liant comprenant :
- au moins un polymère a) autre qu'un polymère fluoré ou
10 un épaississant et contenant au moins une fonction
acrylate ou acétate, en une proportion massique
inférieure ou égale à 1 % du poids de la pâte ;
- au moins un polymère fluoré b), en une proportion
massique allant de 0,5 à 4% du poids de la pâte ;
15 - au moins un épaississant c) en une proportion massique
inférieure ou égale à 0,3% du poids de la pâte.
2. Electrode selon la revendication 1, dans laquelle la
proportion massique du polymère a) est de 0,1 à 1%, de
20 préférence de 0,3 à 0,9% du poids de la pâte.
3. Electrode selon la revendication 1 ou 2, dans
laquelle la proportion massique du polymère fluoré b) est
de 0,1 à 4%, de préférence de 1 à 3% du poids de la pâte.
25
4. Electrode selon la revendication 1, 2 ou 3, dans
laquelle la proportion massique de l'épaississant c) est
de 0,01 à 0,3%, de préférence de 0,05 à 0,25% du poids de
la pâte.
30
5. Electrode selon l'une des revendications
précédentes, dans laquelle le polymère a) est choisi dans
le groupe comprenant un copolymère d'éthylène et
d'acétate de vinyle (EVA), un copolymère de styrène et
35 d'acrylate, un polyacrylate, ou un mélange de ceux-ci.
6. Electrode selon la revendication 5, dans laquelle le
polymère a) est choisi dans le groupe consistant en un

copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA), un copolymère de styrène et d'acrylate, un polyacrylate, ou un mélange de ceux-ci.

- 5 7. Electrode selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le polymère fluoré est choisi dans le groupe comprenant le polytétrafluoroéthylène (PTFE), un copolymère fluoré éthylène / propylène (FEP), l'hexafluoropropylène (HFP), ou un mélange de ceux-ci.
- 10 8. Electrode selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle l'épaississant est un polymère cellulosique choisi dans le groupe comprenant la carboxymethylcellulose (CMC),
 15 l'hydroxypropylmethylcellulose (HPMC),
 l'hydroxypropylcellulose (HPC), l'hydroxyethylcellulose (HEC), ou est un polymère de type polyacideacrylique (PAAC), ou est une gomme xanthane ou un mélange de ceux-ci.
- 20 9. Electrode selon l'une des revendications précédentes, comprenant en outre du silane de formule générale $X-Si(OR)_3$,
 R pouvant être choisi dans le groupe comprenant les
 25 groupements méthyle, éthyle, isopropyle, cyclohexyle ou phényle ;
 X pouvant être choisi dans le groupe comprenant les groupements epoxy, amine, styrylamine, méthacrylate, vinyle, chloroalkyle.
- 30 10. Electrode selon la revendication 9, dans laquelle R est un groupement méthyle et X est un groupement epoxy.
11. Electrode selon la revendication 9, dans laquelle le
 35 silane est de type 3-glycidoxypropyltrimethoxy-silane.
12. Electrode selon l'une des revendications 9 à 11, dans laquelle la proportion massique de silane par

rapport au poids de la pâte est inférieure à 0,5%, de préférence de 0,05 à 0,25 %.

13. Electrode selon l'une des revendications 1 à 8, dans laquelle le liant comprend uniquement :

- a) un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA), ou un copolymère de styrène et d'acrylate, ou un polyacrylate, ou un mélange de ceux-ci ;
- b) un polymère fluoré ;
- c) un épaississant.

14. Electrode selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le support conducteur de courant est choisi dans le groupe comprenant un feuillard plein ou perforé, un métal déployé, une grille.

15. Electrode selon la revendication 14, dans laquelle le support conducteur a une épaisseur dans la zone non perforée inférieure à environ 0,1 mm.

16. Electrode selon l'une des revendications précédentes, comprenant en outre de 5 à 20% en poids de la pâte d'un matériau conducteur, de préférence de 5 à 15% du poids de la pâte.

17. Electrode selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle la pâte contient un composé à base d'yttrium, d'ytterbium, de niobium ou de strontium.

18. Electrode selon l'une des revendications précédentes, comprenant en outre des fibres.

19. Accumulateur à électrolyte alcalin comprenant une électrode selon l'une des revendications 1 à 18.

20. Procédé de fabrication d'une électrode non frittée comprenant les étapes de :

- a) préparation d'un mélange comprenant :

- une matière électrochimiquement active,
 - au moins un polymère autre qu'un polymère fluoré ou un épaississant,
 - un épaississant,
 - 5 - de l'eau ;
- b) formation d'une pâte ;
 - c) ajout d'un polymère fluoré à la pâte obtenue à l'étape b) ;
 - d) dépôt de la pâte obtenue à l'étape c) sur un
 - 10 support conducteur ;
 - e) séchage de l'électrode.

21. Procédé selon la revendication 20, dans lequel le polymère de l'étape a) autre qu'un polymère fluoré ou un

15 épaississant, contient au moins une fonction acrylate ou acétate.

22. Procédé selon la revendication 20 ou 21, dans lequel dans l'étape c), le polymère fluoré est ajouté à la pâte

20 sous la forme d'une solution aqueuse.

23. Procédé de fabrication selon l'une des revendications 20 à 22, dans lequel l'électrode est selon l'une des revendications 1 à 18.

25



Figure 1



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 722185
FR 0902422

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		
X	US 5 525 444 A (ITO TAKEO [JP]; WAKAI EIICHI [JP]; KUMAGAI KATSUYA [JP]; MIYAMOTO KUNI) 11 juin 1996 (1996-06-11)	1-8, 13-14, 16,18-23	H01M4/62 H01M4/24 H01M4/26
Y	* colonne 4, ligne 5 - colonne 5, ligne 26 * * colonne 7, ligne 31 - colonne 8, ligne 52 * * colonne 14, ligne 65 - colonne 15, ligne 51 * * colonne 33, ligne 44 - colonne 34, ligne 57 * * tableaux 1,25 * * revendications 1,10-14 *	9-12,15, 17	H01M4/32
X	US 5 708 349 A (HASEBE HIROYUKI [JP]; TSURUTA SHINJI [JP]; YOSHIDA HIDEKI [JP]; YAMAMO) 13 janvier 1998 (1998-01-13) * colonne 5, ligne 23 - colonne 7, ligne 3 * * colonne 18, ligne 25-56 * * colonne 23, ligne 9-50 * * colonne 25, ligne 35-59 * * colonne 27, ligne 55 - colonne 28, ligne 40 * * colonne 33, ligne 31-67 * * colonne 38, ligne 62 - colonne 39, ligne 44 *	1-8, 13-14, 16,18-19	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) H01M
X	EP 0 419 221 A2 (TOSHIBA BATTERY [JP]; TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO [JP]) 27 mars 1991 (1991-03-27) * page 4, ligne 31-57 * * exemple 5 *	1-8, 13-14, 16,18-19	
Y,D	EP 1 837 935 A1 (ACCUMULATEURS FIXES [FR]) 26 septembre 2007 (2007-09-26) * alinéas [0011] - [0040], [0062] * ----- -/-	9-12,15, 17	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
11 septembre 2009		Langouët, Sylvain	
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 722185
FR 0902422

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		
A	EP 2 045 857 A1 (SAFT GROUPE S A [FR]) 8 avril 2009 (2009-04-08) * alinéas [0026] - [0056] * -----	1-23	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
11 septembre 2009		Langouët, Sylvain	
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			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0902422 FA 722185**

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 **11-09-2009**

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 5525444	A	11-06-1996	CN 1124413 A	12-06-1996
			DE 19521727 A1	04-01-1996

US 5708349	A	13-01-1998	DE 19606879 A1	29-08-1996

EP 0419221	A2	27-03-1991	DE 69014185 D1	22-12-1994
			US 5053292 A	01-10-1991

EP 1837935	A1	26-09-2007	FR 2899018 A1	28-09-2007
			JP 2007258176 A	04-10-2007
			US 2008032193 A1	07-02-2008

EP 2045857	A1	08-04-2009	FR 2922048 A1	10-04-2009
			US 2009098461 A1	16-04-2009
