

RL



MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

N° 880.938

Classif. Internat.: H01M

Mis en lecture le:

16-04-1980

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention;

Vu le procès-verbal dressé le 28 décembre 1979 à 15 h. 00
au Service de la Propriété industrielle;

ARRÊTE :

Article 1. — Il est délivré à MM. Peter O. HENK et Peter A. FISCHER,
resp. : Cedervej 14, à Olstykke
et : Tranevaenget, 4, à Hellerup (Danemark),

repr. par le Cabinet Bede à Bruxelles,

un brevet d'invention pour: Batterie d'accumulateurs électriques aux
sels de plomb,

Article 2. — Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et
périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit
de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention
(mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui
de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 15 janvier 1980

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE:

L. SALPETEUR
Directeur

Messieurs Peter Olaf HENK
à Olstykke (Danemark)
et Peter Axel FISCHER
à Hellerup (Danemark)

Batterie d'accumulateurs électriques aux sels de plomb

La présente invention est relative à une batterie d'accumulateurs électriques aux sels de plomb, qui comprend des électrodes dites " du premier ordre", c'est-à-dire une batterie où les matières actives sont déposées sous la forme d'enduits sur les électrodes pendant la charge et se dissolvent à nouveau dans l'électrolyte pendant la décharge. De telles batteries sont connues en soi.

On connaît également une très large gamme de

batteries électriques comprenant des électrodes "du premier ordre " et des électrolytes autres que des sels de plomb. Plusieurs de ces batteries offrent des propriétés satisfaisantes pour divers usages. Cependant, l'invention vise particulièrement les problèmes concernant les batteries aux sels de plomb, batteries qui possèdent l'avantage potentiel de constituer un moyen relativement peu dispendieux pour l'accumulation réversible de l'énergie électrique en vue d'applications générales.

Des batteries d'accumulateurs électriques du type considéré sont connues par les demandes de brevets publiées en République Fédérale d'Allemagne sous les numéros 2.451.017 et 2.532.512. Ces batteries contiennent, à titre d'électrolyte des solutions aqueuses de sels de plomb de l'acide perchlorique, de l'acide tétrafluoroborique, de l'acide hexafluorosilicique et/ou de l'acide amidosulfonique. Du bioxyde de plomb et du plomb métallique se déposent pendant la charge, sous la forme d'enduits, à partir de l'électrolyte, sur l'anode et la cathode, respectivement, à partir desquelles ils se re-dissolvent pendant la décharge. Par "anode" on entend, dans l'ensemble de la présente description, l'électrode qui constitue le pôle positif pendant la décharge. Dans les batteries connues considérées, l'anode consiste en une résine artificielle poreuse chargée de graphite, qui présente une porosité de 20-70% et qui contient 50-80 % en poids de graphite.

La présente invention a pour objectif d'éta-

blir une batterie électrique aux sels de plomb, batterie qui comprend des électrodes " du premier ordre" et un corps d'anode contenant du graphite, de manière à éviter complètement le développement de gaz, même à titre transitoire, à l'intérieur de la cellule ou pile ou de chaque pile de la batterie, tout en réalisant simultanément une compacité de la structure, une stabilité mécanique, électrique et chimique élevée et une capacité élevée en ampères-heures par rapport au volume et au poids.

Suivant l'invention, une batterie aux sels de plomb du type décrit est caractérisé par la combinaison des particularités suivantes :

a) le corps d'anode actif consiste en une matière textile graphitisé à une température d'au moins 2500°C,

b) le corps d'anode actif est solidaire d'un élément d'obturation de la pile, imperméable à l'électrolyte et conducteur d'électricité, élément constitué en résine artificielle moulée, à laquelle on a incorporé de moulage des fibres de graphite courtes, uniformément réparties, également graphitisées à une température d'au moins 2500°C,

c) la liaison entre le corps d'anode actif et l'élément d'obturation de la pile est établie soit par collage à l'aide d'un adhésif constitué par une résine artificielle, à laquelle sont mélangées des fibres de graphite courtes, également graphitisées à une température d'au moins 2500°C, soit par incrustation de fibres à la surface du corps d'anode actif,

SECRET

dans la résine artificielle de l'élément d'obturation de la pile, en ramollissant temporairement la surface de cette résine artificielle par la chaleur ou par l'emploi d'un solvant volatil,

d) l'électrolyte consiste en silicofluorure de plomb (PbSiF_6) et/ou en méthanesulfonate de plomb ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$), dissous dans l'eau.

On a constaté qu'en utilisant la combinaison d'éléments de construction et d'électrolytes mentionnée plus haut, on empêche complètement le développement de gaz dans la pile et l'on obtient une stabilité chimique élevée. Un facteur important, qui contribue à atteindre ce résultat, réside dans le fait que la seule matière conductrice d'électricité à laquelle l'électrolyte a accès sur le côté anode de la cellule est le graphite, qui avait été graphitisé à une température d'au moins 2500°C .

Une matière textile graphitisée se distingue par le fait qu'elle présente une grande porosité, de 85 % environ, par exemple, tandis que la structure textile assure une porosité de surface particulièrement élevée comparativement à la porosité d'ensemble. Cette surface est constituée par du carbone pur sous la forme de graphite, par opposition à la surface de carbone et de résine artificielle combinés, qui est celle de l'anode dans les batteries connues aux sels de plomb, mentionnées plus haut. Ceci contribue à l'obtention d'une capacité élevée en ampères-heures pour un volume donné et un poids donné d'une pile de batterie. En dépit de sa grande porosité, une matière textile graphitisée possède

une rigidité mécanique satisfaisante. Des matières textiles graphitisées existent dans le commerce, elles servent, par exemple, au renforcement des résines artificielles. Un exemple d'une matière textile graphitisée est constitué par le produit vendu sous la Marque de Fabrique SIGRATEX par la forme Sigri Electrographit GmbH. Ce produit est disponible en différents types, indiqués par l'adjonction de chiffres qui désignent la structure tissée et la température de graphitisation, laquelle varie de 1000°C à 2600°C. Ainsi qu'il a été mentionné plus haut, on doit employer, aux fins de la présente invention, une matière graphitisée à une température d'au moins 2500°C. Une matière vendue sous la dénomination SIGRATEX GDS 8-30 a été employée pour la construction de batteries suivant l'invention avec de bons résultats. Cette matière a été constituée en graphitisant une matière textile consistant en polyacrylonitrile. Il est possible de créer d'autres matières textiles graphitisées, qui conviennent particulièrement en tant que matières d'anode, à condition que la température critique minimum de 2500°C soit respectée pour la graphitisation. La porosité de la matière textile graphitisée représente avantageusement 40-70 % du volume total de l'électrode. Au besoin, le corps d'anode peut être constitué par plus d'une couche de matière textile graphitisée. A titre d'exemple, le produit commercial mentionné plus haut est disponible en une couche d'une épaisseur de 0,9 mm, et l'on a constaté qu'en faisant appel à cette matière il convenait d'employer plus d'une couche -trois couches, par exemple - de celle-ci

SECRET

dans une batterie suivant l'invention. Lorsqu'on emploie deux ou plusieurs couches de matière textile graphitisée, celles-ci peuvent être réunies convenablement les unes aux autres par piquage, de préférence à l'aide d'un fil de graphite. On obtient de cette façon une liaison électrique très intime entre les diverses couches de matière textile graphitisée. Une autre possibilité consiste à piquer entre elles plusieurs couches de matière textile préalablement à la graphitisation, de façon que le fil servant au piquage soit graphitisé ensemble avec ces couches, ou bien en appliquant des méthodes de tissage spéciales, on peut reproduire une matière qui consiste en un certain nombre de couches entrelacées, qui sont ensuite graphitisée comme un tout. On peut aussi utiliser un tissu velouté.

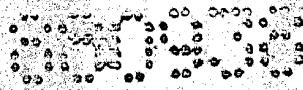
Lorsqu'on emploie un certain nombre de couches de matière textile graphitisée, une autre méthode possible permettant de réunir ces couches entre elles consiste à les coller les unes aux autres par points à l'aide d'une colle ou d'un adhésif conducteurs d'électricité et qui doivent dans ce cas satisfaire aux mêmes conditions que celles qui seront spécifiées dans la suite en ce qui concerne le collage du corps d'anode à l'élément d'obturation de la pile. Ceci constitue une méthode simple, mais qui entraîne une certaine réduction de la capacité et un certain accroissement de la résistance de contact entre les différentes couches.

Des exemples de résines artificielles convenant pour le moulage des éléments d'obturation des piles sont

le polyéthylène, le polypropylène ou le polystyrène, auxquels on mélange des fibres de graphite préalablement au moulage. D'autres résines artificielles peuvent également être utilisées, à condition, bien entendu, que ces matières ne donnent pas lieu par elles-mêmes à un développement de gaz dans les conditions existant dans la pile, ce qui peut être aisément déterminé par des essais. Les fibres de graphite sont désignées ci-dessus par le terme de "fibres courtes". Une manière de produire de tels fibres de graphite consiste à broyer une matière textile graphitisée, comme celle utilisée pour le corps d'anode. Il est cependant avantageux que les particules ainsi produites présentent néanmoins la forme de fibres oblongues, car ceci contribue à améliorer la conductibilité de l'élément d'obturation de la pile. La teneur en graphite peut s'élever à 30 % environ, par exemple.

Il n'est pas essentiel, aux fins de la présente invention, que l'élément dénommé plus haut "élément d'obturation de la pile" possède lui-même une rigidité mécanique suffisante en tant qu'élément de construction. Sa fonction consiste à obturer la pile du point de vue chimique sur le côté anode, fonction qu'il pourrait remplir même s'il était constitué par un film ou enduit imperméable à l'électrolyte, appliqué sur une plaque d'une rigidité mécanique plus élevée.

Des exemples des colles ou adhésifs, constitués par des résines artificielles, qui conviennent pour unir le corps d'anode actif à l'élément d'obturation de la pile, sont une solution de polyisobutylène et une solution.



terminée au moyen de bagues d'espacement d'une hauteur de 2 mm, réparties sur la section du tube 20.

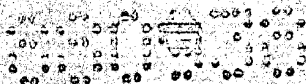
L'électrolyte est injecté à travers des trous percés dans la paroi du tube 20, ces trous étant ensuite obturés au moyen de bouchons en caoutchouc silicone. L'électrolyte est une solution aqueuse, qui est 1,8 molaire en ce qui concerne le silicofluorure de plomb et 1,2 molaire sous le rapport du méthanesulfonate de plomb. De plus, il y a un léger excès de 0,15 mole, des acides correspondants.

Les résultats suivants ont été obtenus lors des essais :

Lorsqu'elle est chargée sous 4,5 A, la batterie absorbe 6,2 Ah. Lorsqu'elle est déchargée sous 3,15 A, elle fournit 5,8 Ah pendant 110 minutes cependant que la tension aux pôles tombe de 12,6 V à 9,8 V. La tension moyenne au cours de la décharge est de 11,8 V et la quantité d'énergie spécifique est de 50 Wh/kg.

Exemple 4 : Batterie de 60 piles (Figures 3, 4 et 5)

On établit cinquante-neuf capsules 41 identiques, en moulant, avec application de la chaleur et de la pression, un mélange de 11 parties en poids de polystyrène et de 10 parties en poids de fibres de graphites broyées. Les capsules ont une épaisseur de 0,5 mm, présentent la forme de carrés d'une longueur de côté de 550 mm et sont pourvues d'une portion en saillie formant rebord. Une capsule supérieure 42 est établie à partir du même mélange polystyrène/fibres de graphite; elle possède une épaisseur de 1,5 mm. En outre,



on établit un couvercle supérieur 43 en aluminium, par moulage par injection, sous la forme d'une plaque carrée dont la face supérieure est munie de nervures de renforcement 53 et d'un rebord montant 54. Un bouchon circulaire 52 en acier est inséré à pression, par sertissage, dans un orifice du couvercle supérieur 43. La face supérieure du bouchon 52 est étamée. Ce bouchon sert à la connexion, au moyen d'un électro-aimant, d'un conducteur d'alimentation extérieur. Le couvercle supérieur 43 en aluminium est étamé sur sa face inférieure. Un filet 44, en fil d'acier étamé, est fixé à ce couvercle par une multitude de points de soudure. Le couvercle supérieur en aluminium est inséré à pression dans la capsule supérieure 42, avec application de la chaleur.

Une capsule inférieure 45, qui présente une épaisseur de 1,5 mm, est constituée à partir du même mélange polystyrène/fibres de graphite. Un couvercle inférieur 46, constitué ^{par une plaque} d'acier, qui est muni d'un rebord 55 et d'un flasque 56, est ajusté dans la capsule inférieure. Le flasque 56 s'étend au-delà du gabarit de la capsule inférieure et est muni de trous 47 pour la fixation de la batterie d'une manière assurant la conduction d'électricité. La tôle d'acier est étamée sur sa face supérieure. Un filet en fil d'acier étamé est fixé à la plaque d'acier par une multitude de points de soudure. Le couvercle inférieur 46 est inséré à pression dans la capsule inférieure 45, avec application de la chaleur. Un corps d'anode 48 - qui possède une épaisseur de 3,6 mm, est constitué en une matière textile poreuse graphitisée à 2500°C et

présentant une porosité de 85 % - est soudé dans chacune des cinquante-neuf capsules 51 au moyen de vapeur de chloroforme. Les capsules sont introduites dans un tube en chlorure de polyvinyle 49 de section carrée et sont collées à celui-ci dans l'ordre suivant, en partant du bas 45, 41,.....,41;42. Immédiatement en-dessous de chaque corps d'anode 48 est disposée une feuille de papier au polypropylène 50, perméable aux liquides, disposée à une distance de 3,3 mm de la capsule 45, 41,.....,41 immédiatement inférieure, distance maintenue au moyen de petits anneaux d'espacement (non représentés) répartis sur toute la section transversale et présentant une hauteur de 3,3 mm.

L'électrolyte est injecté à travers un trou percé pour chaque pile dans la paroi du tube 49, après quoi on obture les trous au moyen de bouchons en caoutchouc silicone. L'électrolyte est une solution aqueuse 2N en ce qui concerne le silicofluorure de plomb et molaire sous le rapport du méthanesulfonate de plomb. De plus, il y a un léger excès des acides correspondants, excès qui correspond à la molarité 0,15.

Les valeurs suivantes ont été calculées pour cette batterie :

Lorsqu'on la charge sous 70 A, la batterie absorbe 136 Ah.

Lorsqu'on la décharge sous 62,5 A, la batterie débite 125 Ah pendant 120 minutes, cependant que la tension aux pôles tombe de 110 V à 84 V.

La tension moyenne pendant la décharge est de 102,5 V et la quantité d'énergie spécifique est de 52 Wh/kg.

Le terme "résines artificielles" employé dans la description et les revendications de la présente demande doit être interprété dans son sens le plus large, c'est-à-dire comme étant synonyme, d'une manière générale, de "matières plastiques" (en allemand : "Kunststoffe").

REVENUDICATIONS

1. Batterie d'accumulateurs électriques aux sels de plomb, munie d'électrodes dites "du premier ordre" comportant un corps d'anode actif qui comprend du graphite, caractérisé par la combinaison des particularités suivantes :

a) le corps d'anode actif (4, 19, 48) consiste en une matière textile graphitisée à une température d'au moins 2500°C,

b) le corps d'anode actif (4, 19, 48) est solidaire d'un élément d'obturation de la pile (1, 11, 12, 41, 42), imperméable à l'électrolyte et conducteur d'électricité, élément constitué en résine artificielle moulée, à laquelle on a incorporé de moulage des fibres de graphite courtes, uniformément réparties, également graphitisées à une température d'au moins 2500°C,

c) la liaison entre le corps d'anode actif (4, 19, 48) et l'élément d'obturation de la pile (1, 11, 12, 41, 42) est établie soit par collage à l'aide d'un adhésif (5) constitué par une résine artificielle, à laquelle sont mélangées des fibres de graphite courtes, également graphitisées à une température d'au moins 2500°C, soit par incrustation de fibres à la surface du



corps d'anode actif, dans la résine artificielle de l'élément d'obturation de la pile, en ramollissant temporairement la surface de cette résine artificielle par la chaleur ou par l'emploi d'un solvant volatil;

d) l'électrolyte consiste en silicofluorure de plomb (PbSiF_6) et/ou en méthanesulfonate de plomb ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$) dissous dans l'eau.

2. Batterie électrique aux sels de plomb suivant la revendication 1, caractérisée en ce que la pile ou chaque pile de la batterie est hermétiquement close d'une manière permanente et, au moins pendant la charge, est disposée de manière que les électrodes soient orientées horizontalement, l'anode étant en position supérieure.

3. Batterie électrique aux sels de plomb suivant la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que l'électrolyte est une solution aqueuse qui est environ 1,8 molaire à l'égard du PbSiF_6 et environ 1,2 molaire à l'égard du $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$.

4. Batterie électrique aux sels de plomb suivant la revendication 3, caractérisée en ce que l'électrolyte contient un faible excès, environ 0,15 molaire, des acides correspondants.

Bruxelles, le 28 DEC. 1979

PPON. : MM. Peter Olaf HENK et Peter Axel FISCHER

PPON. : Cabinet BEDE, R. van Schoonbeek



Messieurs Peter Olaf HENK et Peter Axel FISCHER

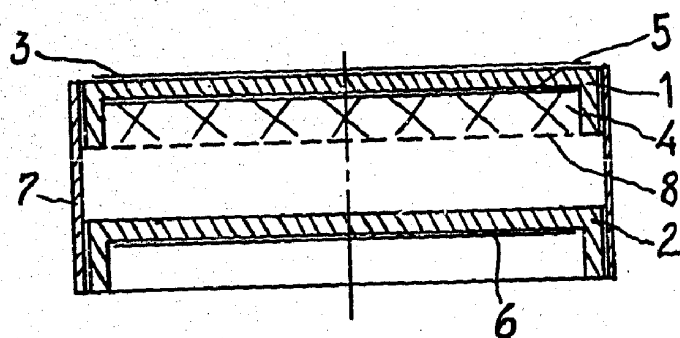


FIG. 1

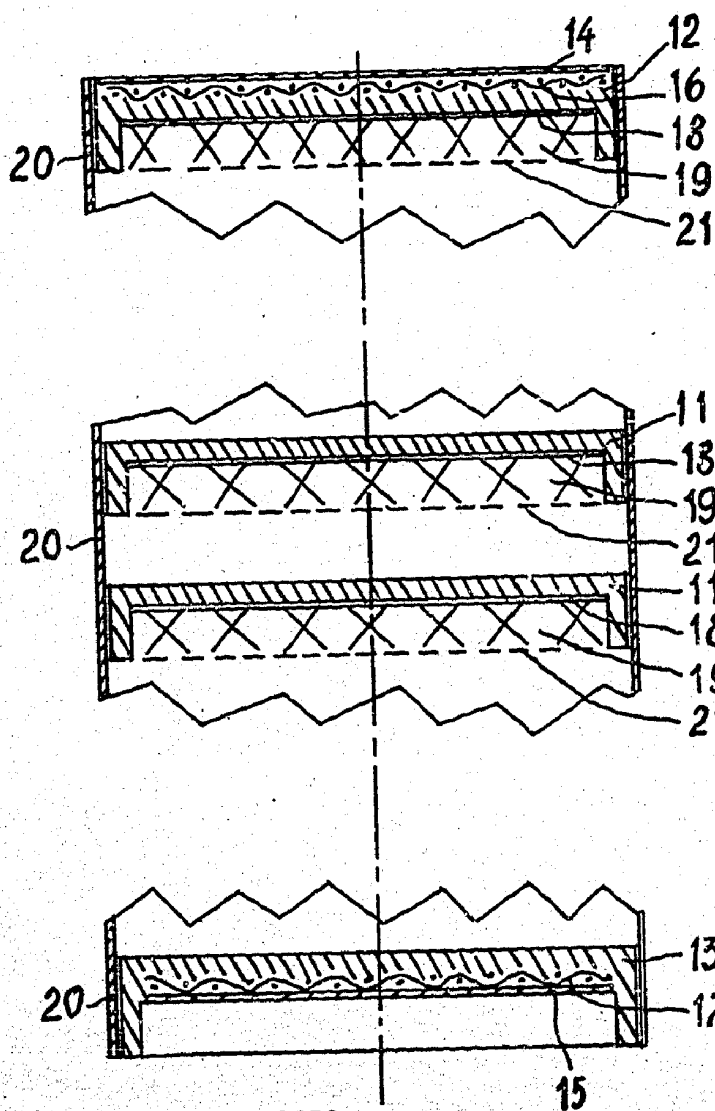


FIG. 2

Bruxelles, le 28 décembre 1979
 PPON. : Messieurs Peter Olaf HENK et Peter Axel FISCHER
 PPON. : Cabinet BEDE, R. van Schoonbeek

P. Henken

880938

Messieurs Peter Olaf HENK et Peter Axel FISCHER

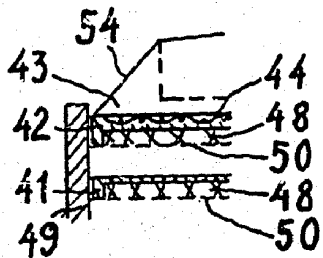


FIG. 4

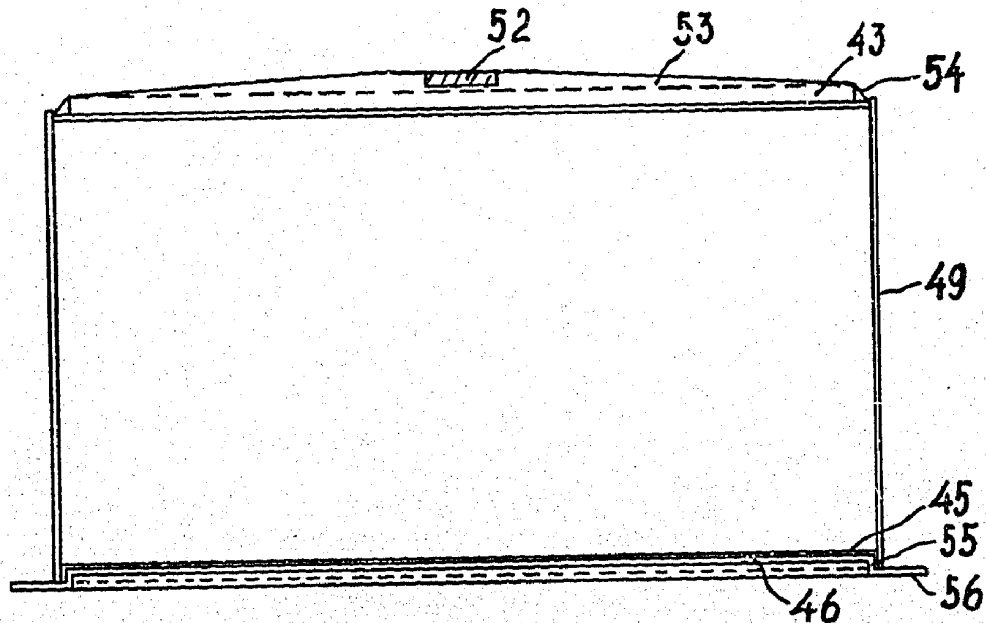


FIG. 3

Bruxelles, le 28 décembre 1979
 PPON. : Messieurs Peter Olaf HENK et Peter Axel FISCHER
 PPON. : Cabinet BEDE, R. van Schoonbeek

J. Henkens

391938

Messieurs Peter Olaf HENK et Peter Axel FISCHER

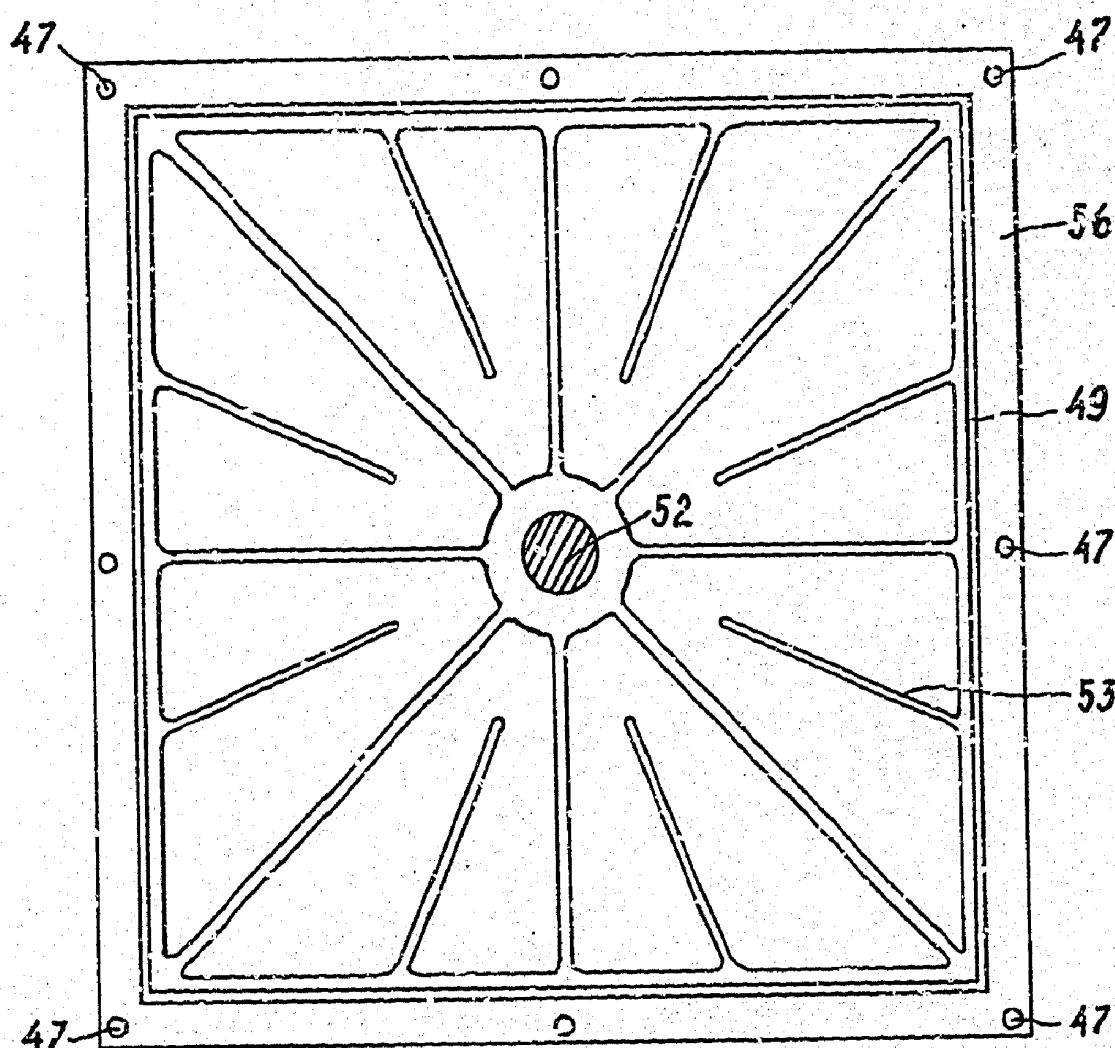


FIG. 5

Bruxelles, le 28 décembre 1979

P.FON. : Messieurs Peter Olaf HENK et Peter Axel FISCHER

P.FON. : Cabinet BEDE, R. van Schoonbeek

S. Hombelen