

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 497 675 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
04.09.1996 Bulletin 1996/36

(51) Int Cl.⁶: **C25C 5/02**

(21) Numéro de dépôt: **92400200.9**

(22) Date de dépôt: **27.01.1992**

(54) **Procédé d'obtention d'une poudre fine de cadmium dendritique et poudre obtenue par le procédé**

Verfahren zur Herstellung eines feinen dendritischen Pulvers und nach diesem Verfahren erzeugtes Pulver

Process for manufacturing a fine dendritic cadmium powder and powder obtained by this process

(84) Etats contractants désignés:
BE CH DE ES FR GB IT LI LU NL SE

(30) Priorité: **28.01.1991 FR 9100922**

(43) Date de publication de la demande:
05.08.1992 Bulletin 1992/32

(73) Titulaire: **METALEUROP S.A.**
F-94126 Fontenay-sous-Bois Cédex (FR)

(72) Inventeur: **Albert, Luc**
F-78990 Elancourt (FR)

(74) Mandataire: **Martin, Jean-Jacques**
Cabinet REGIMBEAU
26, Avenue Kléber
75116 Paris (FR)

(56) Documents cités:
FR-A- 2 194 792 **US-A- 3 326 721**
US-A- 3 400 056

- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 385 27 Septembre 1991 & JP-A-3153892**
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 4, no. 121 (E-23)(603) 27 Août 1980 & JP-A-55076569**

EP 0 497 675 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

La présente invention concerne un procédé d'élaboration d'une poudre dendritique de cadmium, ainsi qu'une poudre obtenue par le procédé.

Dans le cadre général du développement des accumulateurs nickel/cadmium, on tend constamment à rechercher une amélioration des performances. Ainsi les structures d'électrodes sont particulièrement étudiées afin de pouvoir contenir une charge de matière active la plus élevée possible (Nombre d'Ampères.heure maximal) et la plus disponible possible (intensité maximale).

Un aspect particulier de ces recherches a consisté à élaborer de nouvelles techniques de fabrication d'électrodes qui mettent en oeuvre des quantités plus faibles de ces matières.

Ainsi, notamment dans le domaine des accumulateurs portables, la structure d'électrode négative, habituellement en nickel fritté, a été remplacée par une structure dite PBT dans laquelle un mélange d'oxyde de cadmium et de poudre métallique est enduit sur une bande. Dans cette technique connue, le rôle de la poudre conductrice est de distribuer de façon homogène le courant d'électrons dans le volume de la masse active d'hydroxyde de cadmium.

On utilise classiquement un certain nombre de types de poudres métalliques, soit de cadmium, soit de nickel. Souvent sphériques ou sphéroïdes, ces poudres connues sont ajoutées en des proportions importantes, typiquement de l'ordre de 20% en poids, pour atteindre la résistivité requise pour l'électrode.

La demande de brevet japonais publiée sous le No. 55-76569 le 9.6.80 enseigne l'élaboration d'une telle poudre et son incorporation dans l'électrode dans de telles proportions.

La présente invention est basée sur la constatation suivant laquelle, avec une poudre qui s'écarte de la forme sphérique (en d'autres termes avec un facteur de forme qui est très supérieur à 1), et en particulier avec une poudre dendritique, les performances électriques sont grandement améliorées, et en particulier l'énergie volumique est accrue. Cela signifie que, pour obtenir les mêmes performances qu'avec une électrode de l'art antérieur, une poudre dendritique est ajoutée à la pâte de l'électrode en une quantité sensiblement plus faible qu'une poudre sphérique, d'où un gain de poids.

Le document FR-A-2 194 792 enseigne un procédé d'élaboration d'une électrode poreuse à partir d'une poudre de cadmium de nature aciculaire ou dendritique. Cette poudre, obtenue par dépôt sur une électrode puis grattage à sec, est ensuite comprimée pour former l'électrode, et n'a aucune vocation à être utilisée comme agent de répartition du courant comme évoqué ci-dessus. Plus précisément, les conditions opératoires décrites dans ce documents sont telles que la poudre ne présente pas la finesse requise. En outre, le principe d'électrolyse décrit dans ce brevet oblige à travailler avec

des quantités d'électricité faibles, avec des grattages extrêmement fréquents.

La présente invention vise ainsi à proposer un procédé électrolytique d'obtention d'une poudre dendritique de cadmium, qui permette d'obtenir par un contrôle approprié de paramètres simples une poudre de qualité et de caractéristiques particulièrement appropriées, notamment en matière de finesse, pour une incorporation dans une électrode négative d'accumulateur nickel/cadmium. Elle propose également un procédé pouvant être mis en oeuvre avec des quantités d'électricité importantes, pour obtenir avant réduction en poudre une épaisseur d'électrode pouvant atteindre plusieurs centimètres sans souffrir de défauts d'homogénéité.

Elle concerne à cet effet un procédé d'obtention d'une poudre fine de cadmium dendritique ayant les particularités de la revendication 1.

L'invention concerne également une poudre de cadmium dendritique telle que définie dans la revendication 8.

Un avantage du procédé selon l'invention réside en ce qu'il offre la possibilité de constituer une matrice métallique dont les caractéristiques physiques peuvent être choisies sans avoir à subir la contrainte forte de la distribution granulométrique. Ainsi les inventeurs ont pu déterminer les conditions d'obtention par dépôt électrolytique d'une structure dendritique ou bien d'une structure en éponge. La transition d'une forme de structure à l'autre découle du mode de cristallisation. Ainsi la structure dendritique évolue vers l'éponge lorsque la section des cristaux orientés dans le champ diminue et que la germination bidimensionnelle se poursuit sur les dendrites pré-existantes.

Il se crée ainsi, par enchevêtrement, des dendrites polymorphes constituant une véritable structure poreuse qui se caractérise par une densité volumique en cadmium très faible (de l'ordre de 0,1 kg/dm³). On a également observé que les conditions de génération de l'éponge pouvaient être réglées pour obtenir un rendement faradique élevé, typiquement supérieur à 70%, en rendant le procédé particulièrement économique sur le plan énergétique.

La constitution de l'éponge par dépôt sur la cathode ne pose pas de difficulté de démarrage particulière. On peut utiliser des substrats par exemple en acier inoxydable ou en titane. Il est indifférent que la surface soit vierge ou qu'il y subsiste un résidu de cadmium de l'opération précédente.

Grâce au procédé selon l'invention, on peut réaliser des éponges de cadmium d'épaisseurs très importantes (typiquement de 3 à 6 cm) qui se caractérisent par:

- une bonne homogénéité de structure sur toute l'épaisseur;
- un développement en épaisseur également homogène (absence de protubérances ou de creux sur la surface libre);
- une bonne adhérence de l'éponge sur son substrat,

permettant d'extraire l'électrode de la cellule d'électrolyse dans risque de séparation ou de chute de l'éponge.

La séparation de l'éponge de son substrat (débâtissage) s'effectue par des moyens mécaniques légers de type classique.

L'éponge séparée est alors lavée afin de récupérer l'électrolyte qui l'imprègne encore. Ici encore, la structure particulière de l'éponge permet un lavage très efficace avec une quantité d'eau très faible.

Une fois lavée, l'éponge s'avère parfaitement stable chimiquement, que ce soit vis-à-vis d'une dissolution par attaque acide ou par oxydation à l'air.

La seconde opération du procédé consiste à effectuer une dilacération de l'éponge. Elle est réalisée dans des appareils de délitage à cuve munis de mobiles d'agitation particuliers, fonctionnant en continu ou en discontinu. Afin de favoriser une libération complète des particules de l'éponge, il est ici préférable de travailler avec un taux de pulpe quine dépasse pas 200 g de matière sèche par litre. Comme on le verra plus loin, la vitesse périphérique du mobile d'agitation est un facteur important pour obtenir une granulométrie appropriée.

Après l'opération de délitage, on prévoit avantageusement, mais facultativement, une opération de tamisage destinée à éliminer les particules grossières, et préférentiellement les particules de taille supérieure à 125 µm.

Une autre caractéristique importante de la présente invention réside en ce que l'étape de délitage libère des particules dont la taille et la solidité sont déterminées essentiellement par les conditions opératoires de l'étape électrolytique de constitution de l'éponge, et ne sont que très faiblement influencées par un temps de séjour trop long de la matière dans l'appareil de délitage et par le choix de la géométrie des mobiles d'agitation. Ainsi plusieurs types de mobiles de dilacération ont été testés, avec ou sans contre-pales, sans que soient modifiées de façon notable la morphologie et la granulométrie de la poudre. En outre on n'a observé aucun surbroyage de la poudre.

On a constaté par ailleurs que la granulométrie de la poudre obtenue, évaluée par le taux de refus à l'étape de tamisage, n'était influencée que par la vitesse périphérique des mobiles de dilacération.

La bonne tenue mécanique des particules constituant la pulpe autorise un stockage à l'état décanté sans modification de la distribution granulométrique. En outre, la pulpe obtenue en sortie du délitage peut être pompée, par exemple par une pompe centrifuge à vortex, sans subir d'altération granulométrique.

Comme on le verra en détail plus loin, la morphologie de la poudre obtenue est caractéristique du procédé selon l'invention. Les particules ont la forme de fougères constituées d'une colonne centrale de laquelle partent, avec un angle de l'ordre de 60°, des fougères secondaires. La forme globale est généralement aciculaire,

forme bien adaptée à l'application visée.

On va maintenant décrire plus en détail la mise en oeuvre concrète du procédé selon l'invention.

La cellule d'électrolyse peut être alimentée indifféremment par une solution pure de cadmium ou par du cadmium métallique de pureté appropriée.

Dans le cas d'une solution de cadmium, on choisit de préférence une solution concentrée. L'anion associé est avantageusement le sulfate. L'acidité de la solution peut varier par exemple entre 5 et 80 g/l d'acide sulfurique. Pour l'obtention d'une poudre de cadmium de pureté compatible avec l'application visée, la teneur totale en impuretés métalliques de la solution, exprimée par rapport au cadmium, doit être inférieure à 100 g/t.

Dans le cas où la cellule d'électrolyse est alimentée par du cadmium métal, il peut prendre toute forme appropriée, avec de préférence une pureté de 99,99% ou mieux. On peut utiliser une anode coulée ou alimentée en boules ou baguettes de métal. Les essais ont permis de constater que, quel que soit le type d'alimentation, la réaction anodique ne limite en rien le processus d'obtention de l'éponge de cadmium à la cathode.

L'électrolyte est composé de sulfate de cadmium et d'acide sulfurique. La teneur en acide est conditionnée par la recherche d'une bonne conductivité ionique de l'électrolyte. Cette teneur est avantageusement comprise entre 5 et 100 g/l, une valeur proche de 50 g/l étant particulièrement intéressante car elle confère une très bonne conductivité tout en limitant la corrosion acide de l'éponge.

Le choix de la concentration en cadmium est étroitement lié au choix de la densité de courant cathodique. Des essais effectués par la Demanderesse ont permis de découvrir que, dans la gamme de densités de courant allant d'environ 700 à environ 1500 A/m², il est avantageux que la concentration en cadmium réponde à la relation suivante:

$$100 \text{ A.m/kg} \leq J/(CD) \leq 200 \text{ A.m/kg}$$

où

J est la densité de courant exprimée en A/m²;
(CD) est la concentration en cadmium exprimée en kg/m³.

Ainsi, pour une densité de courant comprise entre 900 et 1200 A/m², la concentration en cadmium est de préférence comprise entre 4 et 15 g/l, plus préférentiellement entre 7 et 11 g/l.

La température de fonctionnement est maintenue de préférence dans un intervalle compris entre 20 et 35°C, plus préférentiellement entre 25 et 30°C.

Comme on l'a indiqué, le substrat cathodique est de préférence de l'acier inoxydable ou du titane. On a constaté qu'une bonne adhérence de l'éponge était obtenue avec une rugosité de surface correspondant à l'état brut de laminage.

La circulation de l'électrolyte est assurée soit natu-

rellement quant l'oxygène est dégagé, pour une cellule à anodes insolubles, soit de façon provoquée. Le choix du type de circulation n'a pratiquement aucune influence sur la morphologie de l'éponge.

La durée d'électrolyse entre deux débatissages est de préférence comprise entre 4 et 8 heures. Dans les conditions optimisées de densité de courant et de concentration en cadmium telle que mentionnées plus haut, une durée de l'ordre de 6 heures convient tout particulièrement.

La conception concrète des cellules d'électrolyse est de type classique, et ne sera pas décrite en détail. On peut faire appel par exemple à des cellules du type utilisé dans l'industrie du zinc ou du cuivre.

Dans le cas d'un processus d'électrolyse à anodes solubles, on observe que la composition de l'électrolyte ne reste pas stable. En effet, la réaction à la cathode, où les protons sont réduits et de l'hydrogène est engendré, constitue une réaction parasite qui provoque une décroissance de l'acidité du milieu, à laquelle est associé un accroissement de la concentration en cadmium.

Selon un aspect particulier de la présente invention, pour ne pas avoir à purger le système en cadmium et à ajouter de l'acide, on prévoit de combiner le processus d'électrolyse à anodes solubles avec un processus d'électrolyse à anodes insolubles, travaillant sur le même électrolyte. Par simple ajustement de la surface cathodique du processus fonctionnant avec anodes insolubles, de telle sorte que cette surface constitue un pourcentage déterminé de la surface cathodique totale, pourcentage égal au rendement faradique cathodique de dégagement d'hydrogène, on compense alors précisément l'excès de dissolution anodique précité. On engendre également sur les anodes insolubles l'acidité consommée par la réaction parasite sus-mentionnée. Le système est donc globalement équilibré et peut fonctionner dans des conditions stables pratiquement sans nécessiter d'ajout ou de purge, ce qui garantit pour l'éponge formée, et par suite pour la poudre, une qualité constante.

Après électrolyse puis débatissage et lavage de l'éponge comme indiqué plus haut, l'éponge est soumise à l'opération de délitage. L'action de dilacération est réalisée par un mobile d'agitation n'ayant pas de fonction de pompage ou de cisaillement importante. On recherche en effet principalement un effet de choc sur les parties périphériques du mobile qui ont une surface active faible.

Comme évoqué plus haut, le paramètre essentiel est la vitesse périphérique du mobile. Elle est de préférence située entre 20 et 50 m/s pour des diamètres de mobiles d'agitation variant entre 83 et 380 mm. Pour des vitesses inférieures à cette gamme, on observe un accroissement rapide du taux de particules refusées au tamisage. Concrètement, on a constaté que, pour un mobile d'un diamètre de 380 mm, une vitesse périphérique de 30 m/s était suffisante pour atteindre un taux de refus au tamisage à 125 µm inférieur à 0,5%.

Le temps de séjour des éponges dans l'appareil de délitage est par exemple compris entre 3 et 5 minutes. On a cependant constaté qu'un excès de temps de séjour de 100 à 200% par rapport à ces durées n'entraînait aucune conséquence sur la distribution granulométrique.

Le taux de pulpe est fixé à une valeur compatible à la fois avec les impératifs de productivité du procédé et avec l'impératif de conservation de la distribution granulométrique. Concrètement une quantité de matière sèche par litre de solution de mise en pulpe comprise entre 50 et 200 g/l s'avère appropriée. Au delà de la limite supérieure, la distribution granulométrique devient plus grossière.

Après l'opération de délitage, la pulpe est tamisée, comme indiqué plus haut, par exemple à l'aide d'un tamis vibrant, pour éliminer les particules d'une taille supérieure à une taille limite déterminée, de préférence d'environ 125 µm. La pulpe est ensuite décantée et conditionnée. On a constaté dans des conditions de stockage humide un taux d'oxydation inférieur à 1% par mois.

On a illustré sur les vues au microscope des figures 1 et 2 l'aspect de la poudre de cadmium obtenue. Les grossissements utilisés étaient respectivement de 200 et de 800. On observe une poudre dendritique dont les particules sont en forme de fougères caractérisées par une âme centrale, d'une section transversale comprise entre environ 4 et environ 20 µm², sur laquelle se sont développées des dendrites secondaires orientées obliquement par rapport à la direction de l'âme, avec une inclinaison moyenne d'environ 60°. L'aire spécifique de la poudre, mesurée selon la méthode BET, est comprise entre 1 et 3 m²/g. Le diamètre moyen, déterminé par granulométrie au laser, est d'environ 20 µm, une répartition granulométrique typique étant la suivante:

$$d_{98} \approx 64 \text{ } \mu\text{m}$$

$$d_{90} \approx 37 \text{ } \mu\text{m}$$

$$d_{10} \approx 7 \text{ } \mu\text{m}$$

Par ailleurs, le procédé de l'invention garantit un titre très élevé en cadmium métallique par rapport au cadmium total. Ainsi on constate que, malgré une surface spécifique très élevée, le produit final est très peu oxydé.

Une composition typique est la suivante:

Cadmium total $\geq 99\%$
 Cadmium métal $\geq 95\%$
 Zn $\leq 50 \text{ g/t}$
 Pb $\leq 30 \text{ g/t}$
 Ni $\leq 10 \text{ g/t}$
 Cu $\leq 10 \text{ g/t}$
 Fe $\leq 30 \text{ g/t}$
 SO₄ $\leq 50 \text{ g/t}$

Revendications

1. Procédé d'obtention d'une poudre fine de cadmium dendritique, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

(a) production électrolytique de cadmium métal sur une électrode, avec une densité de courant comprise entre 700 et 1500 A/m², une concentration en cadmium dans l'électrolyte déterminée par la relation :

$$100 \text{ A.m/kg} \leq J/(CD) \leq 200 \text{ A.m/kg}$$

où

J est la densité de courant exprimée en A/m² ;
(CD) est la concentration en cadmium exprimée en kg/m³, et avec une solution électrolytique composée de sulfate de cadmium et d'acide sulfurique, la teneur en acide sulfurique étant comprise entre 5 et 100 g/l, pour former une éponge constituée de dendrites polymorphes enchevêtrées,

(b) débatissage et lavage de l'éponge,

(c) délitage de l'éponge en milieu pulpeux pour libérer les dendrites et obtenir une poudre dendritique de granulométrie essentiellement inférieure à une limite déterminée.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'étape (a) est conduite à une température comprise entre 20 et 35°C, de préférence entre 25 et 30°C.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'étape (c) est effectuée dans une cuve de délitage avec un taux de pulpe compris entre 50 et 200 g de cadmium par litre de solution de mise en pulpe et avec un mobile d'agitation dont la surface active vis-à-vis de la pulpe est faible et dont la vitesse périphérique est comprise entre 20 et 50 m/s.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'étape (c) est conduite pendant une durée supérieure à trois minutes.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'étape (a) est réalisée en alimentant un appareil d'électrolyse avec du cadmium métal et en ce que l'appareil comprend au moins une cellule fonctionnant avec anodes solubles et au moins une cellule fonctionnant avec anodes insolubles, la surface cathodique de la ou des cellules fonctionnant avec anodes insolubles étant choisie de manière à constituer un pourcentage de la surface cathodique totale égal au rendement faradique cathodique de dégagement d'hydrogène.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'étape (c) est suivie d'une étape (d) de tamisage de la pulpe pour éliminer les particules solides d'une taille supérieure à une taille limite déterminée.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'étape (d) élimine les particules d'une taille supérieure à environ 125 µm.

8. Poudre de cadmium dendritique pour la réalisation d'une électrode d'accumulateur cadmium/nickel, caractérisée en ce que ses particules présentent la forme de fougères comportant une âme centrale de laquelle partent en oblique des dendrites secondaires, en ce que la section de l'âme centrale est comprise entre environ 4 et environ 20 µm², et en ce qu'elle présente une surface spécifique, mesurée selon la méthode BET, comprise entre environ 1 et environ 3 m²/g.

9. Poudre selon la revendication 8, caractérisée en ce qu'elle présente une granulométrie inférieure à 125 µm.

10. Poudre selon la revendication 9, caractérisée en ce qu'elle présente un d₉₀ de l'ordre de 35 µm et un d₁₀ de l'ordre de 7 µm.

11. Poudre selon l'une des revendications 8 à 10, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins 95% de cadmium métal.

12. Poudre selon l'une des revendications 8 à 11, caractérisée en ce que l'angle moyen des dendrites secondaires par rapport à l'âme centrale est de l'ordre de 60°.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines feinen dendritischen Cadmiumpulvers, dadurch gekennzeichnet, daß es die folgenden Stufen umfaßt:

(a) elektrolytische Bildung von metallischem Cadmium auf einer Elektrode bei einer Stromdichte zwischen 700 und 1500 A/m² und einer Cadmium-Konzentration in dem Elektrolyten, bestimmt durch die Gleichung:

$$100 \text{ A.m/kg} \leq J/(CD) \leq 200 \text{ A.m/kg}$$

worin J für die Stromdichte, ausgedrückt in A/m², und (CD) für die Cadmium-Konzentration, ausgedrückt in kg/m³, stehen, und mit einer Elektrolytlösung, die besteht aus Cadmiumsulfat und Schwefelsäure, deren Schwefelsäuregehalt zwischen 5 und 100 g/l

- liegt, unter Bildung eines Schwammes, der aus fein verwachsenen (eingesprengten) polymorphen Dendriten besteht,
- (b) Abtrennen (Ablösen) und Waschen des Schwammes,
- (c) Zerkleinern des Schwammes in einem Pulpen-Medium, um die Dendrite freizusetzen und um ein Dendrit-Pulver mit einer Teilchengröße, die im wesentlichen unterhalb eines vorgegebenen Grenzwertes liegt, zu erhalten.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Stufe (a) bei einer Temperatur zwischen 20 und 35°C, vorzugsweise zwischen 25 und 30°C, durchgeführt wird.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Stufe (c) in einem Zerkleinerungs-Behälter mit einem Pulpen-Gehalt zwischen 50 und 200 g Cadmium pro Liter Lösung der eingesetzten Pulpe und mit einem beweglichen Rührkörper, dessen gegenüber der Pulpe aktive Oberfläche klein ist und dessen Umfangsgeschwindigkeit zwischen 20 und 50 m/s liegt, durchgeführt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Stufe (c) für eine Zeitdauer von mehr als 3 min durchgeführt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Stufe (a) durchgeführt wird durch Einführen von metallischem Cadmium in eine Elektrolyse-Vorrichtung und daß die Vorrichtung umfaßt mindestens eine Zelle, die mit löslichen Anoden arbeitet, und mindestens eine Zelle, die mit unlöslichen Anoden arbeitet, wobei die Kathodenoberfläche der mit unlöslichen Anoden arbeitenden Zelle(n) so ausgewählt wird, daß sie einen Prozentsatz der Kathodengesamtoberfläche darstellt, der gleich der kathodischen Faraday-Ausbeute an freigesetztem Wasserstoff ist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß auf die Stufe (c) eine Stufe (d) folgt, in der die Pulpe gesiebt wird, um die Feststoffteilchen mit einer Größe oberhalb eines vorgegebenen Grenzwertes zu eliminieren.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß in der Stufe (d) die Teilchen mit einer Teilchengröße oberhalb etwa 125 µm eliminiert werden.
8. Dendritisches Cadmumpulver zur Herstellung einer Cadmium/Nickel-Akkumulator-Elektrode, dadurch gekennzeichnet, daß seine Teilchen die Form von Farnen haben, die umfassen eine zentrale Seele, von der Sekundärdendrite schräg abzweigen, wobei der Querschnitt der zentralen Seele zwischen etwa 4 und etwa 20 µm² liegt und diese eine spezifische Oberflächengröße, bestimmt nach dem BET-Verfahren, zwischen etwa 1 und etwa 3 m²/g hat.
9. Pulver nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Teilchengröße unterhalb 125 µm aufweist.
10. Pulver nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß es einen d₉₀ in der Größenordnung von 35 µm und einen d₁₀ in der Größenordnung von 7 µm aufweist.
11. Pulver nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens 95 % metallisches Cadmium enthält.
12. Pulver nach einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der mittlere Winkel der Sekundärdendrite, bezogen auf die zentrale Seele, in der Größenordnung von 60° liegt.

Claims

1. Process for obtaining a fine powder of dendritic cadmium, characterised in that it comprises the following steps:

(a) electrolytic production of cadmium metal on an electrode, with a current density between 700 and 1500 A/m², a cadmium concentration in the electrolyte specified by the relationship:

$$100 \text{ A.m/kg} \leq J/(CD) \leq 200 \text{ A.m/kg}$$

where J is the current density expressed in A/m² and (CD) is the cadmium concentration expressed in kg/m³, and with an electrolytic solution composed of cadmium sulphate and sulphuric acid, the sulphuric acid content being between 5 and 100 g/l, in order to form a sponge consisting of tangled polymorphic dendrites,

(b) removal and washing of the sponge,

(c) disintegration of the sponge in a pulpy medium in order to release the dendrites and obtain a dendritic powder of particle size essentially less than a specified limit.

2. Process according to Claim 1, characterised in that step (a) is carried out at a temperature between 20 and 35°C, preferably between 25 and 30°C.
3. Process according to either of Claims 1 and 2, characterised in that step (c) is effected in a disintegration tank with an amount of pulp between 50 and

200 g of cadmium per litre of pulping solution and with a motory agitation device whose active surface exposed to the pulp is low and whose peripheral velocity is between 20 and 50 m/s.

5

4. Process according to Claim 3, characterised in that step (c) is carried out over a period of more than three minutes. 5

5. Process according to one of Claims 1 to 4, characterised in that step (a) is carried out by supplying an electrolysis apparatus with cadmium metal and in that the apparatus comprises at least one cell operating with soluble anodes and at least one cell operating with insoluble anodes, the cathodic surface of the cell or cells operating with insoluble anodes being chosen in such a manner as to constitute a percentage of the total cathodic surface equal to the cathodic coulombic efficiency for hydrogen evolution. 10
15
20

6. Process according to one of Claims 1 to 5, characterised in that step (c) is followed by a step (d) for sieving the pulp in order to eliminate the solid particles of a size greater than a specified limiting size. 25

7. Process according to Claim 6, characterised in that step (d) eliminates the particles of a size greater than approximately 125 μm . 30

8. Dendritic cadmium powder for producing an electrode of a nickel/cadmium accumulator, characterised in that its particles have the shape of ferns comprising a central stem from which secondary dendrites branch off obliquely, in that the cross-section of the central stem is between approximately 4 and approximately 20 μm^2 , and in that it has a specific surface area, measured according to the BET method, between approximately 1 and approximately 3 m^2/g . 35
40

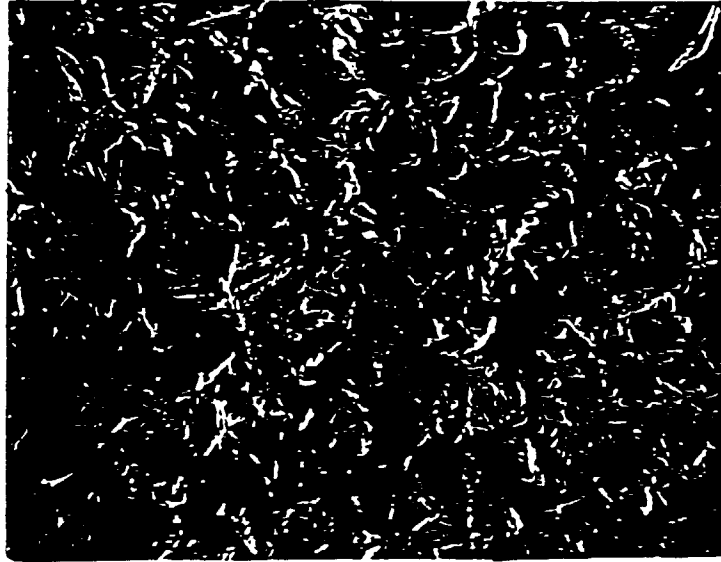
9. Powder according to Claim 8, characterised in that it has a particle size less than 125 μm .

10. Powder according to Claim 9, characterised in that it has a d_{90} of the order of 35 μm and a d_{10} of the order of 7 μm . 45

11. Powder according to one of Claims 8 to 10, characterised in that it comprises at least 95% of cadmium metal. 50

12. Powder according to one of Claims 8 to 11, characterised in that the average angle of the secondary dendrites in relation to the central stem is of the order of 60°. 55

FIG. 1



G - 200

FIG. 2



G - 800