

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 82 13770**

---

(54) Alliage de zinc utilisable pour la confection d'électrodes.

(51) Classification internationale (Int. Cl.<sup>3</sup>). C 22 C 18/00; C 23 F 13/00; H 01 M 4/42.

(22) Date de dépôt..... 6 août 1982.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : JP, 11 août 1981, n° Sho 56-124743.

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 7 du 18-2-1983.

---

(71) Déposant : Société dite : TOHO AEN KABUSHIKI KAISHA. — JP.

(72) Invention de : Kenta Kuwayama, Junzo Nakagawa, Keishi Tommi et Kenji Hagimori.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Boettcher,  
23, rue La Boétie, 75008 Paris.

L'invention a pour objet un alliage de zinc contenant du gallium et de l'indium et utilisable pour la fabrication d'électrodes.

Le zinc a été jusqu'à présent utilisé couramment  
5 comme matière pour la fabrication des électrodes, par exemple dans les piles électriques, dans les cuves à électrolyse, pour la protection cathodique, parce que le zinc, bien qu'étant un métal de type base, fournit une surtension associée à la libération d'hydrogène relativement élevée  
10 et possède une excellente résistance à la corrosion avec, en plus, une grande disponibilité à faible coût.

La matière servant à la confection d'une électrode (cathode) dans une pile sèche, par exemple, doit satisfaire aux conditions requises pour ne provoquer aucune  
15 déformation du récipient constituant la pile ni aucune fuite de liquide due à une corrosion locale ou faisant suite à un dégagement d'hydrogène gazeux. Toutefois, quand le zinc courant est utilisé seul sous forme métallique il ne satisfait pas toujours à ces conditions en raison, partiellement,  
20 de la présence d'impuretés.

Une mesure typique prise en général à ce sujet pour améliorer le zinc dans son emploi comme électrode a consisté à réaliser un amalgame de zinc, c'est-à-dire à amalgamer la paroi intérieure d'un récipient en zinc  
25 (en contact avec un électrolyte) dans une pile sèche au manganèse ou à amalgamer du zinc en poudre (en mélange avec de l'électrolyte) dans une pile sèche du type alcalin - manganèse. Un tel amalgame peut élever effectivement la surtension associée à l'hydrogène de l'électrode en zinc, améliorer sa résistance à la corrosion pendant la conservation de la pile et supprimer la formation d'hydrogène gazeux. Bien que l'usage du mercure pour la réalisation de l'amalgame contribue beaucoup à l'amélioration de la pile sèche, la substitution du mercure par d'autres matières et la recherche de procédés différents de l'amalgame ont, en fait, été  
30 demandées au cours des récentes années afin de prévenir la pollution de l'environnement. Bien que l'on ait tenté

d'ajouter au zinc du plomb, du cadmium, de l'indium, etc., aucun de ces corps n'a surmonté complètement la difficulté de la corrosion locale et de la production de gaz si bien que, en conséquence, l'emploi du mercure est encore  
5 inévitable actuellement.

Le brevet japonais n° 3204/1958 (Sho 33-3204) fait connaître que la résistance du zinc à la corrosion par l'électrolyte d'une pile sèche peut être améliorée par l'addition au zinc de 0,0001 - 2 % d'indium. Toutefois, une  
10 étude sur la surtension associée à la libération d'hydrogène ayant un rapport direct avec le dégagement d'hydrogène gazeux pendant la décharge de la pile a montré que l'addition d'indium au zinc électrolytique à 99,99 % de pureté a quelque efficacité mais seulement dans une gamme  
15 allant de 0,01 à 0,03 %, que le résultat à l'intérieur de cette gamme n'est pas si remarquable et que l'addition de l'indium en dehors de cette gamme donne même naissance à un effet adverse (la raison n'en est pas claire à présent mais on peut considérer que le gain obtenu par la seule addition  
20 de l'indium est instable en raison de sa sensibilité à l'influence d'autres impuretés).

Il a déjà été constaté qu'un alliage de zinc à base de zinc électrolytique contenant plus de 0,5 %, de préférence plus de 1 % de gallium, peut améliorer la  
25 surtension associée à l'hydrogène et peut être substitué au zinc amalgamé. Toutefois, comme le gallium est un métal plutôt rare et coûteux, on a cherché d'autres produits d'addition capables d'être substitués au gallium ou d'être utilisés en combinaison avec lui afin d'en diminuer la  
30 quantité ; ainsi a été découvert un nouvel alliage capable d'augmenter de manière significative la surtension associée à l'hydrogène et de diminuer remarquablement la quantité produite de gaz au contact avec l'électrolyte, par addition au zinc d'une moindre quantité de gallium et d'indium.

35 L'invention a donc pour objet un alliage de zinc utilisable pour la fabrication d'une électrode, par exemple dans une pile sèche, comprenant plus de 0,01 % de gallium et plus de 0,01 % d'indium, qui ne contient pas de mercure, qui

fournit une surtension élevée associée à la libération de l'hydrogène, qui produit moins d'hydrogène gazeux et qui est hautement résistant à la corrosion.

On donnera maintenant une description plus  
5 détaillée de l'invention en se reportant aux dessins annexés dans lesquels :

- les figures 1 à 3 sont des courbes de la surtension associée à l'hydrogène montrant respectivement les effets avantageux d'un alliage conforme à l'invention.

10 La figure 1 est un graphique de la courbe de surtension de la cathode (hydrogène) qui montre les effets d'un alliage gallium-indium-zinc conforme à l'invention en comparaison du zinc électrolytique et du zinc recouvert de mercure. Sur ce graphique les ordonnées indiquent la densité  
15 du courant et les abscisses indiquent le potentiel.

Le potentiel a été mesuré à l'aide d'une électrode à sulfate de mercure servant d'électrode de référence et d'une solution aqueuse 0,1 N d'acide sulfurique servant d'électrolyte, à une température du liquide de 38°C et dans  
20 une gamme de potentiel allant de -1,4 V à -1,8 V avec une vitesse de transfert de potentiel de 5 mV par seconde.

Sur le graphique de la figure 1, la courbe 1 est une courbe obtenue avec du zinc électrolytique à 99,99 % de pureté, la courbe 2 est celle obtenue avec du zinc recouvert de mercure préparé par un recouvrement de zinc électrolytique par une quantité de 0,2 mg/cm<sup>2</sup> qui correspond à la concentration usuelle de la couche d'amalgame à la surface d'un récipient en zinc, les courbes 3, 4, 5 et 6  
25 montrent le comportement d'alliages de zinc auxquels on a ajouté de l'indium, à un pourcentage de 0 %, 0,005 %, 0,015 % et 0,02 % respectivement avec une teneur en gallium maintenue à une valeur constante de 0,01 %. A mesure que la densité du courant s'accroît, le potentiel d'équilibre à la cathode se déplace du côté de la base, autrement dit, accroît la  
35 surtension de la cathode (hydrogène).

Sur le graphique, la matière dont la courbe est la plus proche des abscisses a une plus grande surtension associée à l'hydrogène. Comme on le voit sur la figure,

les effets de l'addition au zinc électrolytique sont observés dans tous les cas et une courbe qui correspond à celle du zinc recouvert de mercure est obtenue par l'adjonction de plus de 0,01 % d'indium à une teneur en gallium de 0,01 %.

5 La figure 2 est un graphique similaire à celui de la figure 1, sauf qu'il représente les courbes de surtension associée à l'hydrogène d'alliages de zinc contenant 0,02 % de gallium et de l'indium, les courbes 7, 8, 9 et 10 étant celles d'alliages de zinc contenant 10 0,02 % de gallium et de l'indium à proportion de 0 %, 0,005 %, 0,015 % et 0,02 % respectivement.

Bien que l'alliage ne contenant pas d'indium présente un comportement similaire à celui du zinc électrolytique, l'alliage contenant 0,02 % de gallium et de 15 l'indium ajouté à un pourcentage supérieur à 0,005 %, a un comportement similaire à celui du zinc recouvert de mercure.

La figure 3 est un graphique similaire à celui de la figure 1 à l'exception qu'il représente les courbes 20 de surtension pour des alliages de zinc contenant 0,02 % de gallium en combinaison avec de l'indium, les courbes 11, 12 et 13 représentant des alliages de zinc à 0,05 % de gallium et à 0,01 %, 0,015 % et 0,02 % d'indium respectivement.

Sur la figure 3 la différence de potentiel 25 s'accroît remarquablement même avec une faible augmentation de la densité du courant avec l'un quelconque des alliages. Plus exactement, la surtension associée à la libération de l'hydrogène est accrue significativement jusqu'à présenter des effets supérieurs même en comparaison de ceux du zinc 30 recouvert de mercure.

Il est connu que la résistance à la corrosion d'une électrode est améliorée et que la production de gaz dans un électrolyte est supprimée par l'élévation de la surtension associée à l'hydrogène de l'électrode. On a 35 préparé une poudre de zinc et une poudre d'alliage de zinc, par un procédé d'atomisation, et après contrôle de la répartition de la dimension des particules, on a immergé

la poudre dans un électrolyte pour l'utiliser dans une pile sèche de type alcalin-manganèse comprenant de l'hydroxyde de potassium 8 N saturé avec de l'oxyde de zinc à 45°C afin d'examiner la quantité de gaz produite. Les résultats sont reportés sur le tableau qui suit.

Tableau 1

N°	Spécimen (ingrédient %)					Quantité de gaz produite ml/g jour
	Ga	In	Pb	Cd	Ez	
1	-	-	-	-	solde	plus de 0,8 (hors d'échelle)
2	-	-	0,15	0,05	"	" "
3	-	0,02	"	"	"	0,8
4	0,01	"	"	"	"	0,3
5	"	0,03	"	"	"	0,08
6	0,1	0,02	"	"	"	0,005
7	"	0,03	"	"	"	0,08
8	0,7	0,01	"	"	"	0,002
9	Hg 5,0				"	0,003

Ez représente le zinc électrolytique à 99,99 % de pureté.

Comme le montre ce tableau, la quantité de gaz produite à partir des alliages de zinc contenant du gallium et de l'indium est extrêmement faible en comparaison de celle produite par le zinc électrolytique ou par le zinc contenant du plomb et du cadmium (composition qui correspond à celle des récipients classiques en zinc) qui montre des effets similaires ou supérieurs à ceux de la poudre habituelle à l'amalgame de zinc.

Bien que les effets de l'addition du gallium et de l'indium soient similaires entre ceux d'une part du zinc

électrolytique et du zinc au plomb et au cadmium et d'autre part ceux du zinc à 5 % de mercure, ce dernier semble avoir un effet quelque peu supérieur. Alors que le tableau montre seulement des exemples pour une teneur en plomb de 5 0,15 % et de 0,02 % pour le cadmium, ces deux métaux, particulièrement le plomb, montrent une amélioration additionnelle quand ils sont incorporés en quantité à l'intérieur d'une certaine gamme à l'alliage de l'invention ; ceci démontre l'aptitude du présent alliage à être utilisé comme 10 zinc métal pour le récipient d'une pile sèche au manganèse et comme poudre de zinc pour une pile sèche du type alcalin-manganèse.

Bien que l'alliage de l'invention soit destiné à éliminer l'emploi du mercure, on peut aussi l'utiliser 15 dans les conditions où le mercure se trouve à un faible pourcentage.

L'effet du gallium dans l'alliage de l'invention est significatif et, bien que l'on considère que l'addition de gallium apporte un effet principal, l'effet de l'utilisa- 20 tion combinée de l'indium est apparent aussi, ce que l'on ne pourrait pas espérer à partir de leur addition individuelle. La raison d'un tel effet de synergie n'est pas claire. On considère que l'indium pourrait être remplacé par les métaux comme le bismuth et le tallium qui montrent des 25 propriétés semblables aux siennes.

Comme on l'a expliqué plus particulièrement ci-dessus, l'alliage de l'invention permet d'élever la surtension associée à la libération de l'hydrogène dans l'électrolyte et de supprimer la formation de gaz, ce qui 30 procure des effets suffisants à l'utilisation comme électrode dans les piles sèches. Comme il est connu que l'élévation de la surtension associée à l'hydrogène peut améliorer la résistance à la corrosion, supprimer les effets des impuretés dans le zinc et contrôler la corrosion locale et la production 35 de gaz en résultant, l'alliage de zinc de l'invention peut servir aussi comme électrodes dans d'autres emplois comme ceux de la protection contre la corrosion et de l'électrolyse réductrice.

REVENDEICATIONS

1. Alliage de zinc utilisable comme électrode caractérisé en ce qu'il comprend plus de 0,01 % de gallium et plus de 0,01 % d'indium.
- 5           2. Alliage selon la revendication 1 caractérisé en ce que le gallium et l'indium sont ajoutés à du zinc électrolytique.
- 10           3. Alliage selon la revendication 1 caractérisé en ce que le gallium et l'indium sont ajoutés à du zinc contenant du plomb et du cadmium.
4. Alliage selon la revendication 3 caractérisé en ce que le zinc contient 0,15 % de plomb et 0,05 % de cadmium.

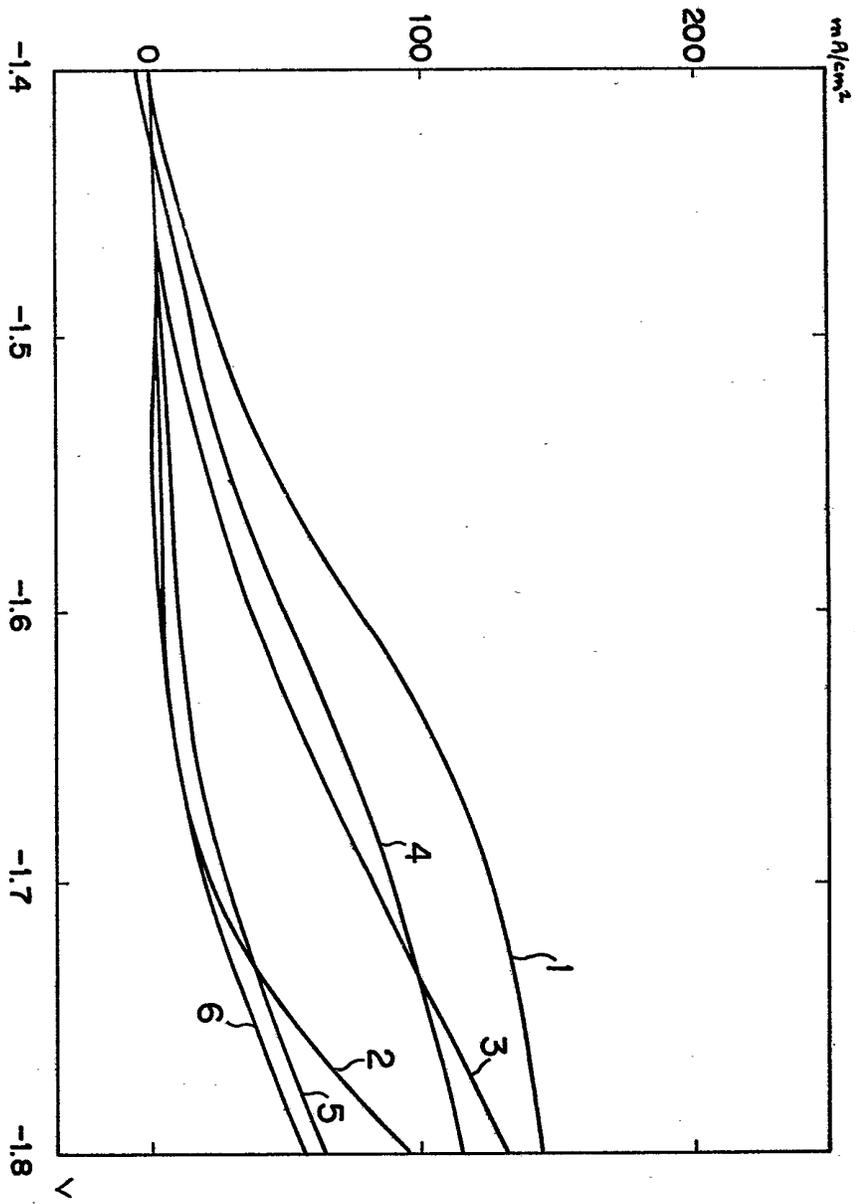


FIG. 1

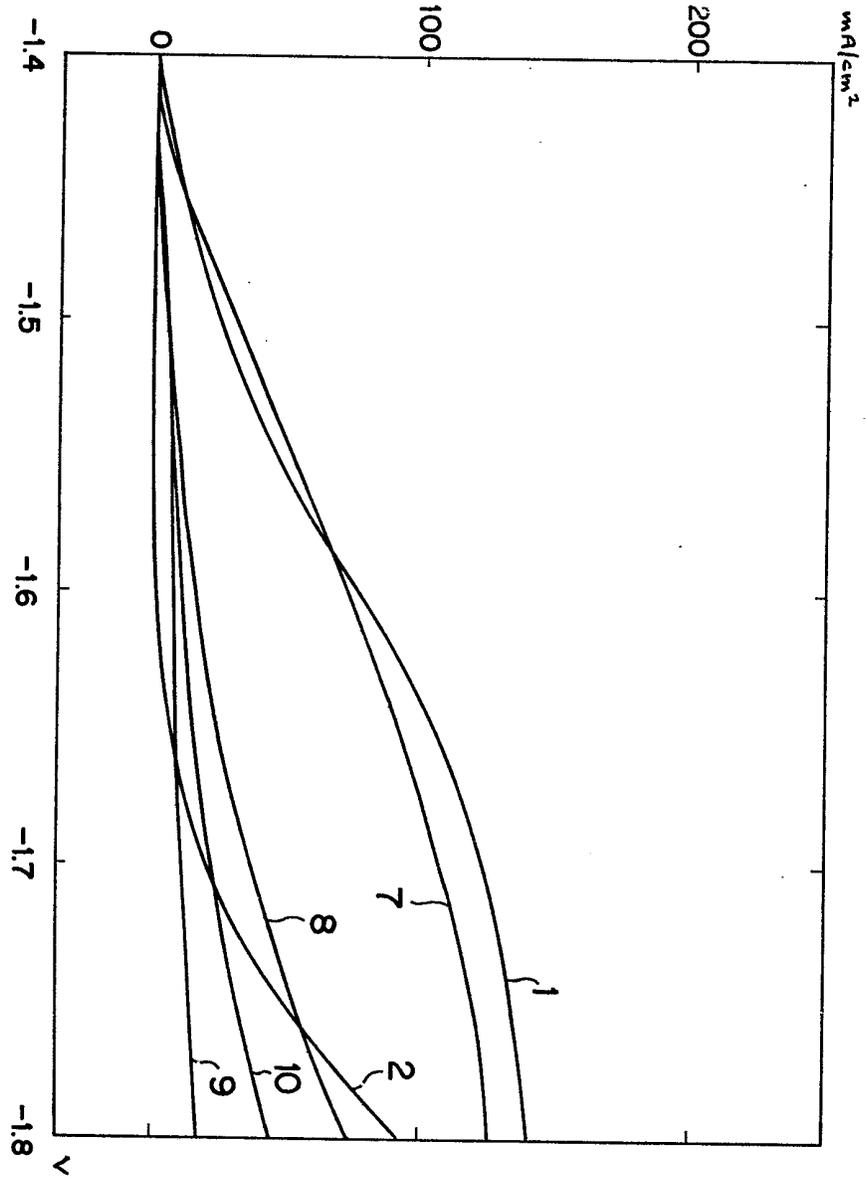


FIG. 2

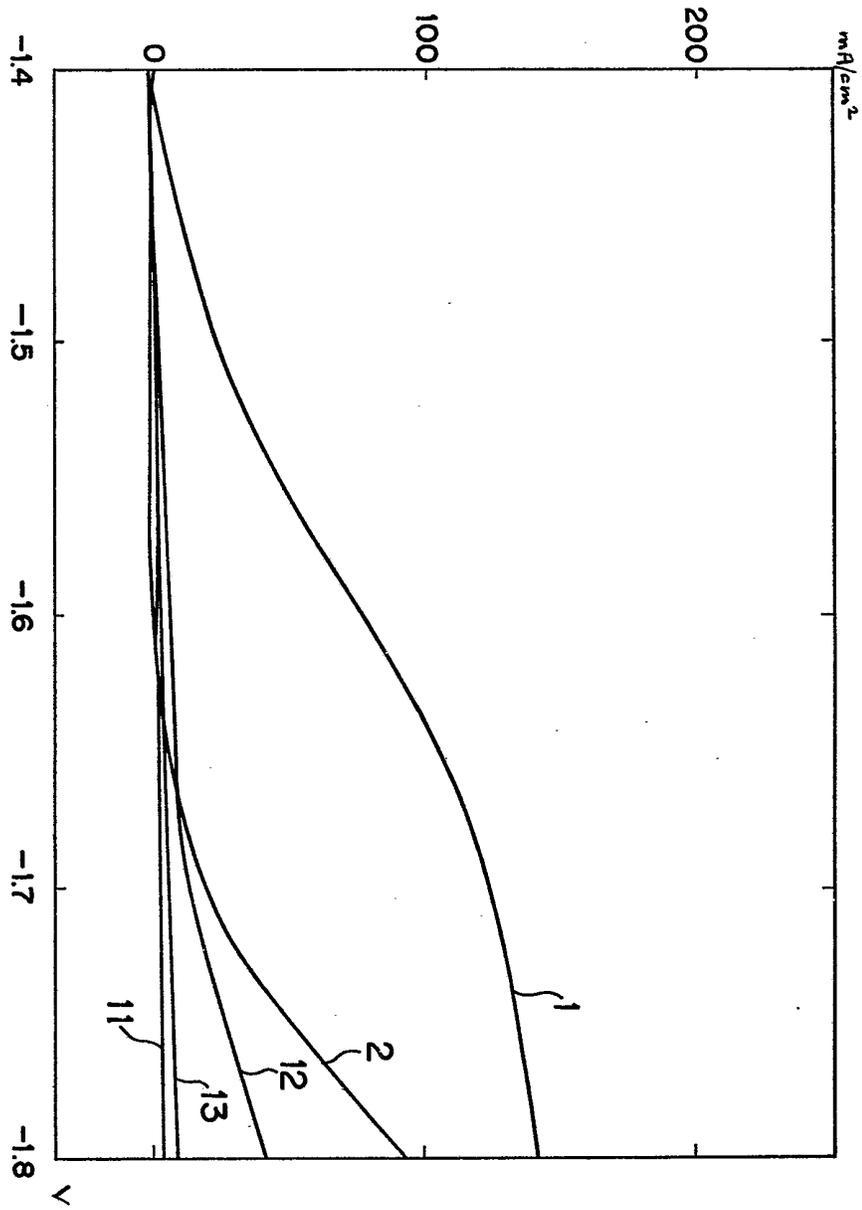


FIG. 3