

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 634 596**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **88 10015**

⑤1 Int Cl⁵ : H 01 M 4/24, 4/75.

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②2 Date de dépôt : 25 juillet 1988.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 4 du 26 janvier 1990.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : *CIPEL et WONDER, Sociétés Anonymes.*
— FR.

⑦2 Inventeur(s) : René Vignaud.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Danièle Laroche, SOSPI.

⑤4 Générateur électrochimique à électrolyte alcalin et à électrode négative de zinc.

⑤7 Générateur électrochimique à électrolyte alcalin et à élec-
trode négative gélifiée contenant de la poudre de zinc
exempte de mercure, de cadmium et de plomb, et 1 à 1000
ppm d'au moins un composé organique de stabilisation choisi
parmi les composés polyfluorés du type fluoroalcool éthoxylé
et les composés du type sulfure d'alcyle et d'alcyl polyé-
thoxylé, ladite électrode étant munie d'un collecteur de courant
négatif immergé dans le gel et connecté à la borne négative.

Ledit collecteur de courant comporte un faisceau de fibres
conductrices solidarisées entre elles à leur extrémité proche de
la borne négative, ces fibres présentant un diamètre compris
entre 0,05 mm et 1 mm, et étant au moins superficiellement
en un métal choisi parmi le zinc pur, le cadmium, le gallium et
l'indium.



FR 2 634 596 - A1

D

Générateur électrochimique à électrolyte alcalin et à électrode négative de zinc

La présente invention concerne les générateurs électrochimiques à électrolyte alcalin et à électrode négative en zinc, et notamment les
5 piles alcalines du type bioxyde de manganèse/zinc, oxyde d'argent/zinc, air/zinc, où l'électrode négative est corrodable par la solution alcaline.

Si de telles piles permettent d'obtenir des énergies élevées, elles présentent, du fait de la corrodabilité de leur électrode négative
10 réactive dans l'électrolyte alcalin, une stabilité assez réduite qui se traduit par une perte de capacité de la pile au cours du stockage résultant d'une solubilisation partielle de l'anode dans l'électrolyte. Il apparaît en outre un dégagement continu et important d'hydrogène gazeux provoquant l'éjection d'électrolyte et même parfois des pressions
15 de gaz provoquant l'éclatement de la valve de sécurité de la pile. L'importance de ces phénomènes nuisibles est accrue en cas d'élévation de température, par exemple en cas de stockage en pays chaud.

Pour éviter ces phénomènes, depuis des décennies, tous les constructeurs de piles amalgament leur électrode de zinc et
20 éventuellement y ajoutent du cadmium et du plomb. En effet, le mercure et le plomb sont des moyens simples et efficaces pour abaisser la surtension de dégagement de l'hydrogène, ou en un mot pour éviter la corrosion du zinc, le cadmium ayant en outre un rôle d'amélioration de la conduction. L'électrode de zinc est donc constituée d'un mélange de
25 poudre de zinc amalgamé contenant du plomb et de la poudre de cadmium, et de solution alcaline de potasse concentrée, que l'on gélifie. Un collecteur de courant constitué d'un cylindre métallique est plongé dans cette électrode.

Les éléments, mercure, cadmium, plomb sont introduits en faible
30 quantité dans chaque pile, mais une abondante et inquiétante littérature relate les dangers entraînés par la dispersion de ces produits dans l'environnement et le risque très grave qu'il y a à les retrouver dans la chaîne alimentaire. En effet, les piles rejetées par les consommateurs subissent deux types de sorts. Soit elles s'accumulent
35 dans les décharges ou épandages ; le boîtier de la pile en protège un

certain temps le contenu puis il se corrode, et les matières actives, dont le mercure, sont lixiviées par les eaux de ruissellement. Soit elles sont traitées par les incinérateurs dans lesquels le mercure distille et se répand avec les fumées dans l'atmosphère, avant de se
5 recondenser aux alentours.

Dans les deux cas, le mercure se retrouve dans l'environnement.

Par ailleurs la récupération des piles usagées contenant du mercure, du cadmium, du plomb, qui est parfois recommandée, ne paraît pas être une solution idéale car elle aboutit à la création d'une
10 concentration de déchets encore plus dangereuse à gérer.

Il est donc impératif, au-delà de la réglementation qui demande de diminuer la teneur de ces métaux dans les piles, de les supprimer totalement. Mais comme une teneur en mercure faible, inférieure à 3 % en poids par rapport au zinc, n'est déjà pas suffisante en elle-même pour
15 la conservation des piles, plusieurs solutions de remplacement ont déjà été essayées.

Les plus efficaces ont été proposées par la demanderesse. Ainsi elle a indiqué dans son brevet français FR-A-2 567 328 un procédé de stabilisation d'une électrode en zinc en incorporant un pourcentage de
20 0,01 % à 1 % en poids par rapport au zinc d'un composé organique polyfluoré du type fluoroalcool éthoxylé. Par ailleurs la demanderesse a proposé dans son brevet français FR-A-2 583 580 un autre composé du type sulfure d'alcoyle et d'alcool polyéthoxylé dans un pourcentage de
25 0,001 % à 1 % en poids. Dans les deux cas précédents, il a été constaté que, si le problème de la corrosion du zinc était résolu, il apparaissait un abaissement du niveau de tension de décharge de la pile, et ceci d'autant plus nettement que la sollicitation était plus dure, c'est-à-dire que le courant était plus élevé.

La présente invention a pour but d'éviter cet inconvénient et de
30 réaliser une pile alcaline à électrode négative de zinc, dite "pile propre", autrement dit ne contenant ni mercure, ni cadmium, ni plomb, mais présentant les mêmes performances que les piles où le zinc est amalgamé à 5 %.

La présente invention a pour objet un générateur électrochimique à
35 électrolyte alcalin et à électrode négative gélifiée contenant de la

poudre de zinc exempte de mercure, de cadmium et de plomb, et 1 à 1000 ppm d'au moins un composé organique de stabilisation choisi parmi les composés polyfluorés du type fluoroalcool éthoxylé et les composés du type sulfure d'alcyle et d'alcool polyéthoxylé, ladite électrode 5 étant munie d'un collecteur de courant négatif immergé dans le gel et connecté à la borne négative, caractérisé par le fait que ledit collecteur de courant comporte un faisceau de fibres conductrices solidarisées entre elles à leur extrémité proche de la borne négative, ces fibres présentant un diamètre compris entre 0,05 mm et 1 mm, et 10 étant au moins superficiellement en un métal choisi parmi le zinc pur, le cadmium, le gallium et l'indium.

Les fibres peuvent être à base d'un matériau choisi parmi le laiton, le cuivre pur, le zinc pur, le cadmium.

La longueur des fibres dépend du module de pile concerné. De 15 préférence leur diamètre est compris entre 0,1 mm et 0,6 mm.

A titre d'exemple le collecteur peut comporter une dizaine de fibres de 0,3 mm de diamètre ou une centaine de fibres de 0,1 mm de diamètre.

Selon un mode de réalisation préférentiel, ladite électrode 20 négative étant surmontée par un bouchon étanche traversé par ledit collecteur de courant, lesdites fibres conductrices sont enserrées dans un fourreau cylindrique situé au niveau de la traversée.

Ce fourreau peut être en un matériau choisi parmi les polymères, le polyéthylène, le polypropylène.

25 Il peut être également en même matériau que les fibres conductrices.

Dans ce cas il est en liaison électrique avec borne négative.

De préférence un composé choisi parmi la résine époxy, le brai, un produit hydrocarboné visqueux est prévu entre les fibres et ledit 30 fourreau et entre ce dernier et les parois correspondantes dudit bouchon.

D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront au cours de la description suivante de modes de réalisation donnés à titre illustratif mais nullement limitatif.

35 Dans le dessin annexé :

- La figure 1 est une vue schématique partiellement coupée d'un collecteur de courant appartenant à une pile selon l'invention.
- La figure 2 est une vue schématique partiellement coupée d'une variante de collecteur de courant appartenant à une pile selon l'invention.
- La figure 3 montre une courbe de décharge d'une pile de l'art antérieur et d'une pile selon l'invention.

On prépare une pile A selon l'art antérieur comportant une électrode négative réalisée de la manière suivante :

- 10 Dans un mélangeur, sont introduits une solution d'électrolyte alcalin, qui est une solution de potasse saturée d'oxyde de zinc, et le gélifiant qui est de la carboxyméthylcellulose ; pendant la rotation du mélangeur, on introduit la poudre de zinc exempte de cadmium, de mercure et de plomb puis le composé organique de stabilisation. Il s'agit par exemple
- 15 d'un composé organique tel que ceux décrits dans les brevets français de la demanderesse FR-A- 2 567 328 et FR-A- 2 583 580 ; on peut prendre 50 ppm de $C_6F_{13}C_2H_4(C_2H_4O)_{14}OH$.
- Après homogénéisation pendant quelques minutes, le gel anodique est prêt.

- 20 Le collecteur de courant négatif connecté à la borne négative est constitué par un "clou", autrement dit un cylindre métallique de laiton ou de cuivre, d'un diamètre de l'ordre du millimètre.

- Une pile de ce genre de module R6 est déchargée dans des conditions sévères sur une résistance de 5 ohms. La courbe A correspondante visible
- 25 dans la figure 3 (V en volts et h en heures) montre des perturbations au cours de la décharge avec une chute ohmique très importante au bout d'une heure. Cette chute ohmique peut être dans certains cas répétée. Elle est soit spontanée, soit occasionnée par un choc.

- On prépare ensuite une pile B selon l'invention. L'électrode
- 30 négative est identique à celle de la pile A, mais le collecteur de courant a la forme du collecteur 1 illustré dans la figure 1. Il est constitué d'une pluralité de fibres 10 en cuivre recouvertes d'indium dont les extrémités 11 sont matricées de manière à définir une zone cylindrique massive reliée à la borne négative 2. Ces fibres ont une
- 35 longueur de quelques centimètres. Leur diamètre est de 0,3 mm et on

prévoit un paquet de dix fibres.

Pour un volume global équivalent à celui du clou de la pile A, le collecteur de la pile B a une surface de contact avec la masse active de l'électrode beaucoup plus importante. La courbe de décharge B visible
5 dans la figure 3 montre que l'on n'observe aucune perte de capacité vis-à-vis des piles à électrode de zinc amalgamé de l'art antérieur, ni aucune perturbation au cours de la décharge.

En outre le collecteur selon l'invention présente une souplesse qui lui permet de diminuer considérablement la sensibilité au choc.
10 Bien entendu, il est possible, pour un même volume occupé dans l'électrode, de prendre 100 fibres de 0,1 mm de diamètre ; mais cette valeur est une valeur limite pour des raisons de résistance mécanique des fibres selon les conditions d'utilisation.

Dans la variante de la figure 2, les fibres 10 conductrices en
15 laiton, en cuivre ou en zinc électrolytique, recouvertes de préférence d'indium, sont retenues à l'une de leurs extrémités 12 dans un fourreau cylindrique métallique 3. Ce dernier est soudé à la borne 2 ; il peut être en laiton ou en cuivre, et de même diamètre que le collecteur en forme de clou de la pile A. Le fourreau 3 traverse un bouchon plastique
20 4 au niveau d'un passage cylindrique 5. L'étanchéité peut être assurée par la mise en oeuvre d'un produit de type résine époxy, brai ou composé hydrocarboné visqueux, entre la paroi du passage 5 et le fourreau 3 et entre celui-ci et les extrémités 12 des fibres.

La courbe de décharge obtenue avec le collecteur de la figure 2 est
25 analogue à celle de la pile B (courbe B).

Selon une autre variante, le fourreau est en matière plastique et ce sont les extrémités 12 elles-mêmes qui sont fixées par soudure à la borne 2.

Bien entendu l'invention n'est pas limitée aux modes de réalisation
30 qui viennent d'être décrits. On pourra, sans sortir du cadre de l'invention remplacer tout moyen par un moyen équivalent.

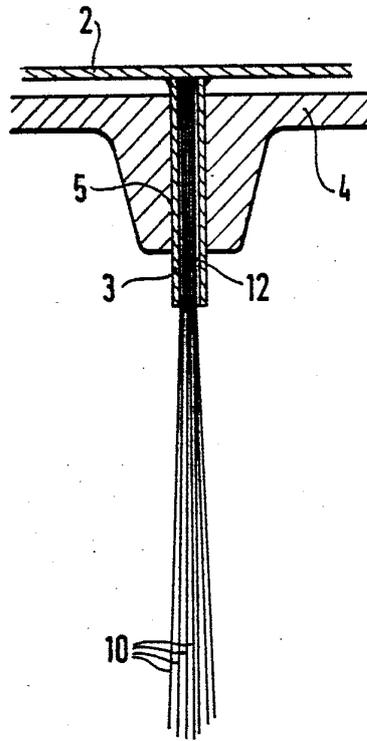
REVENDEICATIONS

- 1/ Générateur électrochimique à électrolyte alcalin et à électrode négative gélifiée contenant de la poudre de zinc exempte de mercure, de cadmium et de plomb, et 1 à 1000 ppm d'au moins un composé organique de stabilisation choisi parmi les composés polyfluorés du type fluorocalcool éthoxylé et les composés du type sulfure d'alcoyle et d'alcool polyéthoxylé, ladite électrode étant munie d'un collecteur de courant négatif immergé dans le gel et connecté à la borne négative, caractérisé par le fait que ledit collecteur de courant comporte un faisceau de 10 fibres conductrices solidarisées entre elles à leur extrémité proche de la borne négative, ces fibres présentant un diamètre compris entre 0,05 mm et 1 mm, et étant au moins superficiellement en un métal choisi parmi le zinc pur, le cadmium, le gallium et l'indium.
- 2/ Générateur électrochimique selon la revendication 1, caractérisé par 15 le fait que lesdites fibres sont à base d'un matériau choisi parmi le laiton, le cuivre pur, le zinc pur, le cadmium.
- 3/ Générateur selon l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait que ladite électrode négative étant surmontée par un bouchon étanche traversé par ledit collecteur de courant, lesdites fibres 20 conductrices sont enserrées dans un fourreau cylindrique situé au niveau de la traversée.
- 4/ Générateur selon la revendication 3, caractérisé par le fait que ledit fourreau est en un matériau choisi parmi les polymères, le polyéthylène, le polypropylène.
- 25 5/ Générateur selon la revendication 3, caractérisé par le fait que ledit fourreau est métallique et en même matériau que lesdites fibres.
- 6/ Générateur selon la revendication 5, caractérisé par le fait que ledit fourreau est en liaison électrique avec ladite borne négative.
- 7/ Générateur selon l'une des revendications 3 à 6, caractérisé par le 30 fait qu'un composé, choisi parmi la résine époxy, le brai, un produit hydrocarboné visqueux, est prévu entre les fibres et ledit fourreau et entre ce dernier et les parois correspondantes dudit bouchon.

FIG. 1



FIG. 2



2/2

