



MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

N° 894.124

Classif. Internat.: H01M

Mis en lecture le: 01-12-1982

Le Ministre des Affaires Économiques,

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

Vu le procès-verbal dressé le 13 août 1982 à 14 h. 06
au greffe du Gouvernement provincial de Liège,

ARRÊTE :

Article 1. — Il est délivré à la Sté dite : MITSUI MINING & SMELTING
CO LTD.
1-1, 2-chome, Nihombashi-Muromachi, Chun-ku, Tokyo (Japon)

repr. par l'Office de Brevets E. Dellicour à Liège,

un brevet d'invention pour: Matière active anodique, éléments alcalins
en contenant et procédé pour leur fabrication,
(Inv. : K. Kagawa et K. Taniyasu)

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 31 août 1982

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE:

Le Directeur

L. SALPÊTEUR

Mémoire descriptif déposé à l'appui d'une demande de

B R E V E T D ' I N V E N T I O N

au nom de :

La Société dite : MITSUI MINING & SMELTING Co. Ltd

pour :

Matière active anodique, éléments alcalins en contenant et
procédé pour leur fabrication.

(Inventeurs : Keiichi KAGAWA et KiYoshi TANIYASU.)

La présente invention concerne une matière anodique pour des batteries, un procédé de fabrication de cette matière anodique, également un élément alcalin faisant usage de la matière anodique, ainsi qu'un procédé de fabrication de l'élément. Plus particulièrement, l'invention se rapporte à une matière active anodique composée de zinc en poudre amalgamé et utilisée pour arrêter le dégagement des gaz dans les éléments alcalins, etc, et a aussi pour objet un procédé de fabrication de la matière active anodique. Elle est relative également à un élément alcalin amélioré faisant usage de cette matière active anodique, ainsi qu'à un procédé de fabrication de l'élément alcalin amélioré.

Dans les éléments alcalins et analogues où du zinc est utilisé comme matière active anodique, ces éléments doivent être du type fermé puisqu'ils font usage d'un électrolyte alcalin fort tel qu'une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium. Le fait que les éléments sont du type fermé est particulièrement important pour leur réalisation dans des dimensions qui les rendent compacts, et conduit, en même temps, au maintien dans ceux-ci du gaz hydrogène produit par suite de la corrosion du zinc pendant l'emmagasinement des éléments. Par conséquent, la pression du gaz dans les éléments augmente au cours de leur emmagasinement à long terme, de sorte qu'un danger possible, à savoir une explosion, peut se produire plus fréquemment et ce, d'autant plus parfaitement que la fermeture de l'élément est effectuée. Comme contre-mesure pour éliminer cette possibilité, on a proposé divers éléments qui sont conçus, quant à la structure, de façon à

évacuer sélectivement à l'extérieur les gaz produits dans les éléments. Toutefois, les éléments ainsi proposés ne sont pas entièrement satisfaisants. Ainsi, des études ont été entreprises dans le but d'essayer d'empêcher la corrosion de la matière active anodique à base de zinc, ce qui diminue le dégagement des gaz à l'intérieur des éléments et, par suite de ces études, du zinc amalgamé, bénéficiant d'une haute surtension de mercure par rapport à l'hydrogène, a été utilisé en prédominance. Néanmoins, la matière active anodique employée dans les éléments alcalins actuellement sur le marché contient du mercure en une quantité de l'ordre d'environ 5 % à 15 % et est à même de mettre en danger la vie humaine et d'autres vies et de provoquer la contamination de l'environnement.

Ainsi, on a également proposé des éléments alcalins dans lesquels est utilisée une électrode de zinc additionnée de plomb (Pb) ou analogues au lieu de mercure, de façon à arrêter le dégagement des gaz. Ces éléments additionnés sont efficaces dans une certaine mesure pour arrêter le dégagement des gaz ; ils ne peuvent pas cependant être un substituant du mercure actuellement, au point de vue de l'efficacité. Au surplus, on a encore proposé un procédé consistant à immerger le zinc en poudre dans une solution de caractère acide contenant des ions de mercure et additionnée de ions de Pb, de Cd et analogues, en vue d'amalgamer le zinc en poudre au moyen d'une cémentation et, en ajoutant simultanément le Pb, le Cd et analogues au zinc en poudre ; toutefois, même les procédés proposés de cette façon ne conduisent pas efficacement à une diminution de la quantité de mercure à utiliser, ni à un arrêt du dégagement de gaz.

Eu égard aux inconvénients des procédés classiques précités, le but de la présente invention consiste à réaliser un élément alcalin dans lequel est utilisée une nouvelle matière active anodique contenant une quantité considérablement diminuée de mercure nécessaire à la cessation du dégagement du gaz hydrogène à partir d'une matière active ano-

dique et permettant d'améliorer le rendement de l'élément.

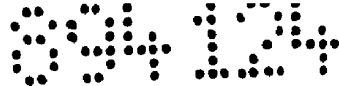
Ce but et d'autres objectifs de l'invention sont précisés dans la description qui suit.

On a donc découvert que, dans le cas d'une matière active anodique se composant de zinc, une utilisation simultanée de mercure et d'indium a pour conséquence non seulement d'exercer un effet de dégagement de gaz hydrogène d'au moins un même niveau qu'antérieurement, ce qui réduit ainsi la teneur en mercure nécessaire de la matière active anodique classique composée principalement de zinc amalgamé, mais aussi d'améliorer le rendement de l'élément. La présente invention est fondée essentiellement sur cette découverte.

On a observé également que le thallium, utilisé avec du mercure, est un autre élément qui exerce, comme l'indium, un effet marqué de réduction du dégagement de gaz hydrogène. Ainsi, conformément à l'invention, il est possible de prévoir des éléments alcalins dans lesquels le niveau de dégagement de gaz hydrogène est substantiellement abaissé, alors qu'une quantité minimale de mercure est présente dans l'anode de zinc.

Les matières actives anodiques classiques, se composant simplement de zinc amalgamé en poudre, ont une teneur en mercure de 5 % à 15 %, tandis que les matières actives anodiques conformes à l'invention ont une teneur en mercure de l'ordre de 1 % ou moins, empêchent le dégagement de gaz au moins dans la même mesure que celle des matières classiques et améliorent encore le rendement de l'élément. Il est possible bien entendu d'augmenter la teneur en mercure de la matière active anodique de l'invention et d'accentuer en conséquence la fonction de la matière active anodique. D'un point de vue pratique, la matière active anodique de l'invention, dont la teneur en mercure est d'environ 5 % ou moins, exerce un effet suffisamment supérieur en comparaison decelui d'une matière classique se composant de zinc amalgamé en poudre d'une teneur en mercure de 5 % à 15 %.

La teneur en indium de la nouvelle matière active



anodique de l'invention varie quelque peu en fonction du procédé selon lequel la matière active est produite ; cette teneur peut être de l'ordre de 0,01 % à 10 %.

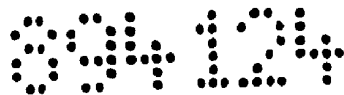
La matière active anodique de l'invention, utilisée telle quelle dans l'élément alcalin de l'invention, peut être produite au moyen de plusieurs procédés typiques parmi lesquels on peut citer :

- 1) le procédé d'amalgamation de zinc-indium en poudre (zinc en poudre cimenté partiellement à l'indium) ;
- 2) le procédé d'amalgamation de zinc en poudre avec un amalgame d'indium ; et
- 3) le procédé d'amalgamation d'un alliage zinc-indium sous la forme d'une poudre.

Il est préférable que la matière active anodique de l'invention soit produite en formant le composé pulvérulent zinc-indium-mercure, en tant que métal amalgamé en poudre, à l'aide de l'un quelconque des trois procédés précités.

Le procédé 1 peut être réalisé, par exemple, en dissolvant l'indium métallique ou un composé d'indium dans un acide, par exemple, de l'acide chlorhydrique, en chauffant l'ensemble pour évaporer la partie plus grande d'acide en excès, comme requis, et en diluant la solution restante à l'eau de manière à préparer une solution aqueuse de sel d'indium d'une concentration en indium prédéterminée (par exemple, 0,1 à 5g/l d'indium). Ensuite, le zinc en poudre est immergé dans la solution ainsi préparée pour faire réagir le zinc et l'indium à une température de 80° C ou moins et ce, pendant une durée de réaction de 1 à 60 minutes, ce qui fixe ainsi l'indium sur la surface du zinc en poudre. Il est possible de varier la quantité d'indium par rapport au zinc en poudre, comme requis, en modifiant la concentration en indium de la solution de sel d'indium, la température de la réaction, sa durée et analogues. L'alliage zinc-indium en poudre résultant, préparé en fixant l'indium sur la surface du zinc en poudre, est lavé à l'eau, séché ou non, puis est amalgamé.

L'amalgamation peut être effectuée selon divers



4

procédés, parmi lesquels les procédés suivants sont préférés.

L'un des procédés préférés consiste à immerger l'alliage zinc-indium en poudre précité dans une solution alcaline telle qu'une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium, à agiter préalablement le mélange résultant pendant 1 à 30 minutes, à permettre au mercure métallique de tomber lentement dans le mélange par de petites ouvertures, à agiter l'ensemble pendant 30 à 120 minutes, à le laver à l'eau et à le sécher à une basse température de 30 ° à 60° pour obtenir ainsi le composé zinc-indium-mercure en poudre. La teneur en indium préférable de ce composé zinc-indium-mercure en poudre ainsi obtenu est de l'ordre de 0,01 % à 1 %.

Un autre procédé consiste à mélanger l'indium avec le mercure pour former un amalgame d'indium et à amalgamer le zinc en poudre avec l'amalgame d'indium ainsi formé. Lorsque le zinc en poudre est amalgamé avec l'amalgame d'indium, l'amalgame est contenu dans le zinc en poudre en même temps que le rapport indium/mercure de l'amalgame d'indium est maintenu inchangé puisque le mercure est capable de former aisément un amalgame non seulement avec le zinc, mais aussi avec l'indium même à la température ambiante. Par conséquent, il est possible de varier les teneurs en indium et en mercure du zinc en poudre en modifiant la teneur en indium de l'amalgame d'indium. L'amalgamation peut se faire selon divers procédés et est de préférence identique à celle mentionnée plus haut. Plus particulièrement, l'amalgamation est réalisée en immergeant l'amalgame d'indium dans une solution alcaline à laquelle le zinc en poudre est ajouté. Il est préférable que la teneur en indium du composé zinc-indium-mercure en poudre, produit selon ce procédé, soit de l'ordre de 0,01 % à 5 %.

Un autre procédé encore consiste à ajouter l'indium au zinc fondu pour préparer l'alliage zinc-indium en poudre et à amalgamer ensuite l'alliage en poudre ainsi préparé pour former le composé zinc-indium-mercure en poudre.

Divers procédés peuvent être mis en oeuvre pour l'amalgamation, parmi lesquels est préféré le même procédé que

celui mentionné ci-dessus, c'est-à-dire un procédé consistant à ajouter le mercure à une solution alcaline contenant l'alliage zinc-indium en poudre. Il est préférable que le composé zinc-indium-mercure en poudre, produit selon ce procédé, ait une teneur en indium de l'ordre de 0,01 à 10 %.

Le procédé précité peut aussi être mis en oeuvre sans aucun inconvénient avec un alliage zinc-plomb en poudre au lieu du zinc en poudre.

La présente invention sera mieux comprise grâce aux exemples ci-après, dans lesquels tous les pourcentages sont en poids, sauf indication différente.

Exemple 1

Un échantillon d'indium métallique de 0,3 g est entièrement dissous dans une quantité excessive d'acide chlorhydrique, est chauffé pour éliminer par évaporation la partie plus grande d'acide chlorhydrique en excès et est ensuite dilué à l'eau purifiée pour préparer une solution de chlorure d'indium de 600 ml d'une concentration en indium de 0,5 g/l. La solution ainsi obtenue est additionnée de 250 g de zinc en poudre (35-100 mailles) disponible dans le commerce et destinée à des piles ou batteries, puis est ensuite agitée à 20°C pendant 30 minutes pour fixer l'indium sur la surface du zinc en poudre. L'alliage zinc-indium en poudre ainsi obtenu est lavé à l'eau purifiée, versé dans un litre de solution d'hydroxyde de potassium à 10 %, agité au préalable à 20° C pendant 5 minutes, puis agité encore à 20° C pendant 60 minutes tout en ajoutant lentement une quantité de mercure métallique telle qu'elle corresponde à la teneur en mercure désirée, ceci ayant lieu goutte à goutte par de petites ouvertures pour effectuer l'amalgamation. A la fin de cette dernière, l'alliage zinc-indium en poudre ainsi amalgamé est lavé à l'eau, puis séché à 45° C pendant 24 heures. Quatre types de composé zinc-indium-mercure d'une teneur en indium de 0,1 % et en mercure de 1, 3, 5 et 7 % respectivement, sont obtenus en réglant la quantité de mercure à ajouter.

Exemple 2

0,56 g d'indium et 5 g de mercure sont mélangés ensemble pour préparer un amalgame d'indium d'une teneur en indium de 10 %. Ensuite, l'amalgame d'indium ainsi préparé est utilisé pour amalgamer du zinc en poudre de la même façon qu'à l'exemple 1, de sorte qu'on dispose d'un composé zinc-indium-mercure en poudre d'une teneur en indium de 0,1 % et en mercure de 1 %. En outre, on prépare aussi un amalgame d'indium d'une teneur en indium de 50 %, puis l'amalgame d'indium ainsi préparé est utilisé pour l'amalgamation du zinc en poudre de la même façon qu'à l'exemple 1, de sorte qu'on dispose d'un composé zinc-indium-mercure en poudre d'une teneur en indium de 1 % et en mercure de 1 %.

Exemple 3

Une pièce d'indium métallique est introduite dans du zinc fondu et la masse fondue est refroidie et finement divisée pour donner un alliage zinc-indium en poudre d'une teneur en indium de 0,1 %. L'alliage zinc-indium en poudre ainsi formé est amalgamé avec du mercure de la même façon qu'à l'exemple 1 pour obtenir un composé zinc-indium-mercure en poudre d'une teneur en indium de 0,1 % et en mercure de 1 %.

En outre, l'indium est ajouté à un alliage zinc-plomb fondu en vue de préparer un alliage zinc-plomb-indium en poudre d'une teneur en plomb de 0,1 % et en indium de 0,1 %. Ensuite, l'alliage en poudre ainsi préparé est amalgamé de la même façon qu'à l'exemple 1, de sorte qu'on dispose d'un composé zinc-plomb-indium-mercure en poudre d'une teneur en plomb de 0,1 %, en indium de 0,1 % et en mercure de 1 %.

Exemple 4

0,56 g de thallium et 5 g de mercure sont mélangés ensemble pour préparer un amalgame de thallium d'une teneur en thallium de 10 %. Ensuite, l'amalgame de thallium ainsi préparé est utilisé pour amalgamer du zinc en poudre de la même façon qu'à l'exemple 1, de sorte qu'on obtient un composé zinc-thallium-mercure en poudre d'une teneur en thallium

de 0,1 % et en mercure de 1 %.

Les composés ainsi obtenus zinc-indium-mercure en poudre, zinc-plomb-indium-mercure en poudre et zinc-thallium-mercure en poudre sont utilisés chacun comme matière active anodique au cours d'un essai de dégagement de gaz hydrogène. Dans un but de comparaison, des échantillons classiques zinc-mercure en poudre, dont les teneurs en mercure sont respectivement de 1, 3, 5 et 7 %, sont utilisés comme matières actives anodiques durant le même essai que celui précité.

Ces essais de dégagement de gaz sont réalisés à 45° C en utilisant 10 g de chacune des matières actives anodiques et 5 ml d'une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium à 40 % en poids, saturée d'oxyde de zinc, comme électrolyte. Les résultats sont donnés au tableau 1.

TABLEAU 1

Teneur (%) Vitesse de dégagement de gaz

	Teneur (%)				Thallium	Mercure	(ml/g.jour)
	Plomb	Indium					
Exemple 1	(a)	-	0,1	-	-	1	1,3 x 10 ⁻³
	(b)	-	0,1	-	-	3	1,2 x 10 ⁻³
	(c)	-	0,1	-	-	5	1,1 x 10 ⁻³
	(d)	-	0,1	-	-	7	1,1 x 10 ⁻³
Exemple 2	(a)	-	0,1	-	-	1	1,1 x 10 ⁻³
	(b)	-	1,0	-	-	1	1,0 x 10 ⁻³
Exemple 3	(a)	-	0,1	-	-	1	1,2 x 10 ⁻³
	(b)	0,1	0,1	-	-	1	1,1 x 10 ⁻³
Exemple 4	(a)	-	-	0,1	-	1	1,1 x 10 ⁻³
Matière active anodique classique.	(a)	-	-	-	-	1	5,0 x 10 ⁻³
	(b)	-	-	-	-	3	4,1 x 10 ⁻³
	(c)	-	-	-	-	5	1,3 x 10 ⁻³
	(d)	-	-	-	-	7	1,3 x 10 ⁻³

Remarque : en ce qui concerne les teneurs précitées, le solde (%) est du zinc, bien que ceci ne soit pas indiqué au tableau.

D'après le tableau 1, on constate que chacune des matières actives anodiques contenant de l'indium amalgamé conforme à l'invention exerce, malgré une teneur en mercure sensiblement réduite en comparaison de la matière active anodique classique, un effet arrêtant le dégagement de gaz hydrogène.

Ensuite, les éléments alcalins du type manganèse, contenant lesdites matières actives respectivement, ont été vérifiées quant à leur rendement. Le mode de construction de l'élément utilisé est le suivant :

- 1) cathode : nonante parties en poids d'un dioxyde de manganèse en poudre, disponible commercialement, sont mélangées avec dix parties en poids de graphite et le mélange résultant est moulé sous pression ;
- 2) anode : chacune desdites matières actives anodiques est déposée sur le mélange cathodique. Un séparateur en feuille est inséré entre les deux électrodes opposées. La quantité de chaque matière active anodique ainsi disposée est de trente-cinq parties en poids ;
- 3) électrolyte : une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium à 40 % en poids, saturée d'oxyde de zinc, est utilisée.

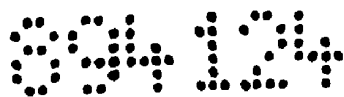
Les éléments d'essai ainsi préparés sont soumis à une décharge (charge de 20 ohms) à 20° C et la durée de la décharge est mesurée à une tension de coupure de 0,9 volt. La durée de la décharge ainsi mesurée est exprimée en un nombre-indice d'une valeur de 100 pour la matière active classique. Les résultats sont repris au tableau 2.

TABEAU 2

		Teneur (%)				Durée de décharge (tension de coupure : 0,9 V)
		Plomb	Indium	Thallium	Mercure	
Matière active anodique de la présente invention.	Exemple 1	(a) -	0,1	-	1	100
		(b) -	0,1	-	3	104
		(c) -	0,1	-	5	104
	Exemple 2	(a) -	0,1	-	1	109
	Exemple 3	(b) 0,1	0,1	-	1	105
	Exemple 4	(c) -	-	0,1	1	103
	Matière active anodique classique	(a) -	-	-	5	100

2

Il est visible, d'après le tableau 2, que les éléments d'essai contenant la matière active anodique (renfermant l'indium amalgamé) conforme à l'invention donnent des rendements de décharge améliorés ou au moins identiques, en comparaison de l'élément d'essai contenant la matière active anodique classique et ce, en dépit du fait que la matière active anodique conforme à l'invention présente une teneur en mercure sensiblement réduite, comparée à la matière active anodique classique.



4

REVENDEICATIONS

1. Matière active anodique se composant de zinc en poudre et d'indium coexistant avec celui-ci, caractérisée en ce que les métaux sont amalgamés.
2. Matière active anodique selon la revendication 1, caractérisée en ce que la teneur en indium est de l'ordre de 0,01 % à 10 % en poids.
3. Matière active anodique selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que la teneur en mercure n'est pas supérieure à 5 % en poids.
4. Matière active anodique selon la revendication 3, caractérisée en ce que la teneur en mercure n'est pas supérieure à 1 % en poids.
5. Matière active anodique selon l'une quelconque des revendications 1, 2 et 4, caractérisée en ce que le zinc en poudre est remplacé par un alliage zinc-plomb en poudre.
6. Matière active anodique selon la revendication 3, caractérisée en ce que le zinc en poudre est remplacé par un alliage zinc-plomb en poudre.
7. Matière active anodique selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que l'indium est remplacé par le thallium.
8. Procédé de fabrication d'une matière active anodique pour des éléments, caractérisé en ce qu'il consiste à fixer de l'indium sur la surface du zinc en poudre en vue de préparer un alliage zinc-indium en poudre et à amalgamer ensuite l'alliage zinc-indium en poudre ainsi préparé pour produire un composé zinc-indium-mercure en poudre.
9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le zinc en poudre est remplacé par un alliage zinc-plomb en poudre.
10. Procédé de fabrication d'une matière active anodique pour des éléments, caractérisé en ce qu'il consiste à amalgamer du zinc en poudre avec un amalgame d'indium pour produire un composé zinc-indium-mercure en poudre.



①

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le zinc en poudre est remplacé par un alliage zinc-plomb en poudre.
12. Procédé de fabrication d'une matière active anodique pour des éléments, caractérisé en ce qu'il consiste à amalgamer un alliage zinc-indium en poudre pour produire un composé zinc-indium-mercure en poudre.
13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le zinc en poudre est remplacé par un alliage zinc-plomb en poudre.
14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 13, caractérisé en ce que l'indium est remplacé par le thallium.
15. Élément alcalin, caractérisé en ce qu'il comprend, comme matière active anodique, au moins un métal amalgamé en poudre choisi dans le groupe comprenant les composés zinc-indium-mercure en poudre et alliage zinc/plomb-indium-mercure en poudre.
16. Élément alcalin selon la revendication 15, caractérisé en ce que la teneur en indium du métal amalgamé en poudre est de l'ordre de 0,01 % à 10 % en poids.
17. Élément alcalin selon la revendication 15, caractérisé en ce que la teneur en mercure du métal amalgamé en poudre se situe à un niveau non supérieur à 1 % en poids.
18. Élément alcalin selon la revendication 17, caractérisé en ce que la teneur en mercure du métal amalgamé en poudre atteint un ordre non supérieur à 1 % en poids.
19. Procédé de fabrication d'un élément alcalin, caractérisé en ce qu'il consiste à fixer de l'indium sur la surface d'un produit choisi dans le groupe comprenant du zinc en poudre et un alliage zinc-plomb en poudre, à amalgamer l'indium fixé résultant en poudre pour obtenir un composé zinc-indium-mercure en poudre ou alliage zinc/plomb-indium-mercure et à utiliser ensuite le métal amalgamé en poudre ainsi obtenu comme matière active anodique pour des éléments.
20. Procédé de fabrication d'un élément alcalin, caracté-



risé en ce qu'il consiste à amalgamer du zinc en poudre avec un amalgame d'indium pour obtenir un composé zinc-indium-mercure comme métal amalgamé en poudre et à utiliser ensuite le métal amalgamé en poudre ainsi obtenu comme matière active anodique pour des éléments.

21. Procédé de fabrication d'un élément alcalin, caractérisé en ce qu'il consiste à amalgamer un alliage zinc-indium en poudre pour obtenir un composé zinc-indium-mercure en poudre comme métal amalgamé en poudre et à utiliser ensuite le métal amalgamé en poudre ainsi obtenu comme matière active anodique pour des éléments.

22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 19 à 21, caractérisé en ce que le zinc en poudre est remplacé par un alliage zinc-plomb en poudre.

23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 19 à 21, caractérisé en ce que l'indium est remplacé par le thallium.

24. Procédé selon la revendication 22, caractérisé en ce que l'indium est remplacé par le thallium.

Liège, le 13 août 1982

P. pou : La Société dite : MITSUI MINING & SMELTING Co. Ltd.