

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 28 décembre 1983.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 27 du 5 juillet 1985.

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

⑦1 Demandeur(s) : Société anonyme dite : SOCIÉTÉ NA-
TIONALE ELF AQUITAINE et Société anonyme dite :
SORAPEC. — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Bernard Bugnet.

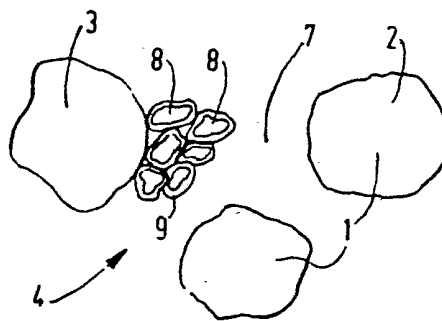
⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : SNEA, Service propriété industrielle.

⑤4 Electrode de fer et son procédé de fabrication.

⑤7 Electrode de fer constituée par une matière active intro-
duite dans un substrat. Cette matière active est constituée par
une poudre fine de fer dont les particules 8 sont, au moins
partiellement, revêtues d'un dépôt de cuivre 9 non étanche. La
matière active 8 est introduite par empâtage dans une struc-
ture conductrice 1, 2, 3 à porosité ouverte.

Application à la réalisation d'accumulateurs électrochimiques.



La présente invention concerne une électrode de fer perfectionnée pour la réalisation d'accumulateurs électrochimiques. Elle concerne en particulier une électrode utilisable dans un accumulateur dont l'électrolyte est une solution alcaline et qui est associée à une électrode positive, par exemple une électrode de nickel.

Le principe des électrodes négatives de fer est connu et réside dans la réaction d'oxydation du fer métallique de façon à former un hydroxyde de fer et à générer des électrons.

De façon à améliorer les performances des électrodes, on a cherché depuis longtemps à favoriser la mise en contact des matières devant réagir entre elles, mais aussi le transfert et la collecte des électrons.

On a ainsi proposé de réaliser des électrodes à partir de substrats microporeux, conducteurs dont les pores contiennent la matière active. Celle-ci peut se trouver sous la forme d'une couche mince déposée à travers toute l'épaisseur du substrat, sur la totalité de sa surface développée comme indiqué dans la demande de brevet européen 80401007.2.

Cependant, tous ces modes de réalisation d'électrodes n'ont pas permis jusqu'à présent d'obtenir des électrodes de fer suffisamment performantes pour conférer aux accumulateurs des caractéristiques satisfaisantes, en particulier en ce qui concerne l'énergie massique, la puissance et le rendement énergétique.

L'invention a donc pour but une nouvelle électrode de fer qui présente de bonnes performances, et en particulier, dans laquelle les phénomènes de transferts électroniques sont grandement favorisés.

Pour cela, l'invention concerne une électrode constituée par une matière active disposée dans les pores d'un substrat poreux conducteur puis soumis à un frittage. Elle est caractérisée en ce que la matière active est constituée par une poudre fine de fer dont les particules, dans leur totalité ou en partie, sont revêtues d'un dépôt poreux non étanche de cuivre, cette matière active étant introduite

par empâtage dans une structure conductrice métallique réticulée tridimensionnellement et à porosité ouverte.

La structure conductrice peut avantageusement être constituée par une structure réticulée telle que
5 décrite dans la demande de brevet européen n° 80401007.2.

L'électrode de fer ainsi réalisée présente donc la particularité d'avoir deux réseaux de conduction électro-
nique. Le premier réseau conducteur est un réseau macro-
scopique constitué par le substrat poreux, et le second réseau
10 est un réseau microscopique constitué par l'enrobage de
cuivre des particules de fer. Le second réseau permet
d'améliorer les rendements de matière active et de réduire
les polarisations en régimes élevés de décharge.

Selon une autre caractéristique de l'invention,
15 l'électrode de fer est cadmiée, c'est-à-dire qu'elle est
partiellement recouverte de cadmium.

De préférence, la granulométrie de la poudre de
fer est comprise entre 1 et 10 microns, de préférence égale
à 4 μ , et le rapport entre la masse de cuivre déposée et la
20 masse de fer est compris entre 5 et 15 %, de préférence égal
à environ 10 %.

Le rapport entre la masse de cadmium et la masse
de fer est compris entre 2 et 8 %, de préférence 5 %.

L'invention concerne aussi un procédé de réalisation
25 d'une électrode de fer par empâtage et frittage d'une poudre
de fer sur un substrat poreux conducteur, et selon lequel
au moins une partie des particules de fer est enrobée de
cuivre microporeux et perméable préalablement à l'opération
d'empâtage, procédé caractérisé en ce que l'enrobage des
30 particules est réalisée par mise en suspension de la poudre
de fer dans une solution acide dont le pH est compris entre
4 et 5 puis par ajout de sulfate de cuivre.

De préférence, la solution acide utilisée est une
solution d'acide borique ou d'acide sulfurique dilué.

35 L'intérêt de cette cémentation réside dans le fait
qu'elle permet l'obtention d'une couche microporeuse de
cuivre constitutive du réseau microscopique perméable aux ions.

Selon une autre caractéristique de l'invention, on constitue une pâte à l'aide de la poudre enrobée, d'un liant tel que la méthyl cellulose, et d'un liquide tel que l'eau ou de l'alcool, le mélange obtenu est introduit dans le substrat poreux, puis séché, compacté et fritté.

De préférence, le compactage a lieu à une pression comprise entre 100 et 1000 bars. Selon une réalisation particulière, le compactage a lieu sous 200 bars. Il permet d'augmenter la durée de vie de l'électrode.

10 L'électrode de fer obtenue est soumise à une autre étape du procédé selon l'invention qui consiste en un traitement thermique sous atmosphère neutre ou réductrice à une température comprise entre 650 et 950°C.

Enfin, l'électrode ainsi réalisée est soumise à
15 une opération de cadmiage par précipitation d'un sel de cadmium, puis réduction électrochimique. Cette opération permet de réduire l'autodécharge de l'électrode en augmentant les rendements faradiques de charge par augmentation de la surtension d'hydrogène.

20 Mais l'invention et ses avantages seront mieux compris à la lecture de la description suivante faite d'une manière nullement limitative en référence aux figures ci-jointes dans lesquelles :

- la figure 1 est une vue en coupe d'une partie d'une
25 électrode réalisée selon l'invention,
- la figure 2 est une vue de face du substrat conducteur,
- les figures 3, 4 et 5 sont des courbes de décharge représentant l'évolution de la tension en fonction du temps pour un accumulateur réalisé avec une électrode
30 selon l'invention.

On a représenté sur la figure 1 une partie d'une électrode de fer réalisée selon l'invention. Elle est constituée par une structure réticulée de cuivre plus spécifiquement représentée figure 2. La structure comporte
35 des brins tels que (1), (2) et (3) qui constituent un réseau alvéolaire (4) à porosité ouverte. La dimension moyenne des mailles (5) est de l'ordre de 0,75 mm. L'épaisseur des brins tels que (1), (2) ou (3) est de l'ordre de 30 microns. Les brins tels que (1), (2), (3) définissent des pores (7).

A l'intérieur des pores (7), le matériau actif se trouve sous la forme de fines particules (8) de fer, de granulométrie d'environ 4 microns. Chaque particule de fer est entourée d'une mince couche de cuivre (9). Ces particules sont partiellement en contact les unes avec les autres par les effets successifs de l'empâtage, du compactage et du frittage. Elles sont en partie revêtues de cadmium.

Pour fabriquer cette électrode, on a procédé de la manière suivante.

10 Le substrat conducteur ou structure réticulée est réalisé selon l'un des procédés décrits dans la demande de brevet européen 800401007.2. La densité surfacique de cette structure est égale, environ, à 50 mg/cm².

D'autre part, on prépare la matière active, en 15 l'occurrence de la poudre de fer, à partir d'une poudre de fer obtenue par réduction de fer carbonyl, cette poudre étant de faible granulométrie et de très grande surface spécifique. La poudre est soumise à une étape de cémentation par le cuivre. A cette fin, elle est mise en suspension dans une solution 20 acide -par exemple de l'acide borique- dont le pH est ajusté entre 4 et 5. On ajoute alors la quantité nécessaire de sulfate de cuivre, cet ajout se faisant progressivement par apport d'une solution de sulfate de cuivre à 100 g/l jusqu'à obtention d'un poids de cuivre déposé d'environ 5 à 15 % par 25 rapport au poids du fer.

Cette étape permet l'obtention d'un film microporeux et discontinu de cuivre perméable aux ions, le poids de cuivre déposé est de 5 à 15 % du poids du fer. La poudre enrobée obtenue est séchée, et l'on fabrique une pâte à 30 l'aide de cette poudre, d'alcool éthylique et de méthylcellulose. L'ensemble est introduit par empâtage dans la structure de cuivre, séché puis compacté sous 200 bars. Le compactage peut être fait à une autre pression, comprise entre 100 et 1000 bars.

35 On obtient ainsi l'électrode de fer qui est ensuite soumise à un traitement thermique de frittage sous une atmosphère neutre ou réductrice, à une température comprise entre 650 et 950°C et préférentiellement à environ 800°C.

Après frittage, l'électrode est plongée dans une solution d'un sel de cadmium dont la concentration devra permettre de fixer environ 5 % en poids de cadmium, dans la porosité de l'électrode, puis séchée et ensuite immergée dans une solution de potasse pour précipiter le cadmium sous forme d'hydroxyde. Le cadmium est réduit électrochimiquement. Le poids de cadmium ajouté est d'environ 6 mg/cm², soit environ 5 % du poids de la matière active. Cette addition permet, en augmentant la surtension d'hydrogène, d'augmenter les rendements de charge à des valeurs voisines de 80 % en régime à C/2 (décharge totale en 2 heures) ou à C/5 (décharge totale en 5 heures).

La méthyl cellulose contenue dans la pâte, qui ne joue qu'un rôle de liant pendant les premières étapes de la fabrication de l'électrode, est éliminée au cours du traitement thermique.

On obtient ainsi une électrode performante dont la capacité massique est de l'ordre de 350 Ah/kg.

Les performances de cette électrode ont été analysées de la manière suivante.

On a réalisé une électrode de 50 cm² qui a été placée entre deux électrodes de nickel. Les électrodes de nickel étaient du type décrit dans la demande de brevet européen n° 80401007.2. L'accumulateur ainsi obtenu avait les propriétés suivantes :

- densité surfacique du support de cuivre : 50 mg/cm²
- poids de matière active : 100 mg/cm²
- capacité en régime à C/5 : 2,3 Ampère heure (Ah) à 25°C.

On a relevé les courbes d'évolution de la tension au cours du temps de décharge de cet accumulateur à 25°C et pour trois régimes de décharges : 0,5 A (environ C/5) figure 3, 1 A (environ 0,4 C) figure 4 et 2 A (environ C) figure 5.

Ces courbes permettent la mise en évidence d'une tension quasi constante d'environ 1,3 V durant 80 % de la décharge, et ceci pour les trois régimes de décharge illustrés.

L'énergie massique d'un tel accumulateur varie de 75 Wh/kg à 25°C à 45 Wh/kg à -25°C en passant par 60 Wh/kg à 0°C, ces mesures étant effectuées pour un régime de décharge de C/5.

- 5 Pour les demandes de puissance élevées et de courte durée, les essais ont montré que les courants pouvaient atteindre, pour 50 cm² de surface d'électrode, 20 Ampères à 25°C, 10 Ampères à 0°C et 7,5 Ampères à -25°C.

- 10 L'invention n'est pas limitée aux modes de réalisation décrits. Elle en englobe au contraire toutes les variantes.

REVENDICATIONS

- 1 - Electrode de fer constituée par une matière active
introduite dans un substrat, caractérisée en ce que la
5 matière active est constituée par une poudre fine de
fer dont les particules (8), dans leur totalité ou pour
une partie d'entre elles, sont revêtues d'un dépôt
poreux non étanche de cuivre (9), cette matière active
étant introduite par empâtage dans une structure conduc-
10 trice métallique réticulée tridimensionnellement et à
porosité ouverte (1, 2, 3).
- 2 - Electrode de fer, selon la revendication 1, caractérisée
en ce qu'elle est partiellement recouverte de cadmium.
- 3 - Electrode de fer selon la revendication 1, caractérisée
15 en ce que le rapport entre la masse de cuivre déposé
en couche poreuse et la masse de fer pulvérulent est
compris entre 5 et 15 %, de préférence voisin de 10 %.
- 4 - Electrode de fer selon les revendications 1 et 2,
caractérisée en ce que le rapport entre la masse de
20 cadmium et la masse de fer est compris entre 2 et 8 %,
de préférence voisin de 5 %.
- 5 - Electrode de fer selon la revendication 1, caractérisée
en ce qu'elle est compactée et/ou frittée.
- 6 - Procédé de réalisation d'une électrode de fer par
25 empâtage d'une poudre de fer dans un substrat, caractérisé
en ce que l'on réalise par cémentation dans une solution
acide de pH compris entre 4 et 5 avec ajout progressif
de sel de cuivre, un dépôt poreux non étanche de cuivre
sur la totalité ou une partie des particules d'une
30 poudre fine de fer constituant la matière active de
l'électrode, cette poudre étant ensuite introduite par
empâtage dans une structure métallique collectrice
réticulée tridimensionnellement et à porosité ouverte,
la poudre étant ensuite séchée, compactée et frittée au
35 sein de ladite structure.
- 7 - Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que
pour introduire ladite poudre dans la structure métallique,
on réalise après l'étape de cémentation, une pâte

composée des particules de fer, d'un liant tel que de la méthyl cellulose, d'un liquide tel que de l'eau ou un alcool.

- 5 8 - Procédé selon l'une des revendications 6 ou 7, caractérisé en ce que le compactage est réalisé sous une pression comprise entre 100 et 1000 bars, de préférence égale à environ 200 bars.
- 10 9 - Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'électrode est soumise à un traitement thermique de frittage, sous atmosphère neutre ou réductrice, à une température comprise entre 650 et 950°C.
- 15 10 - Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'électrode est soumise, après le frittage, à une étape de traitement destinée à opérer un dépôt non étanche de cadmium, par précipitation de cadmium à partir d'un sel de cadmium.

1/4

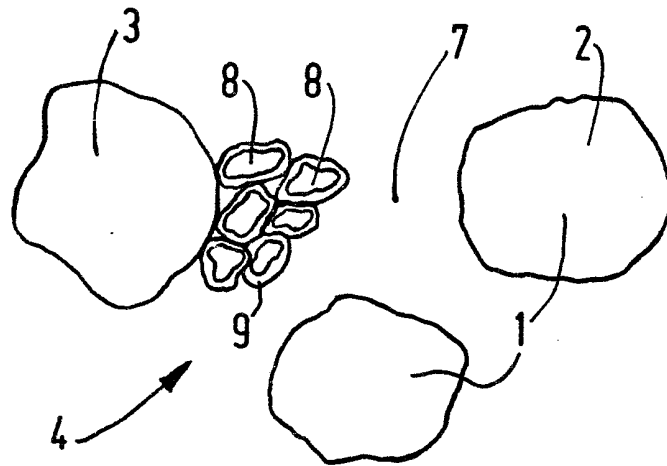


FIG. 1

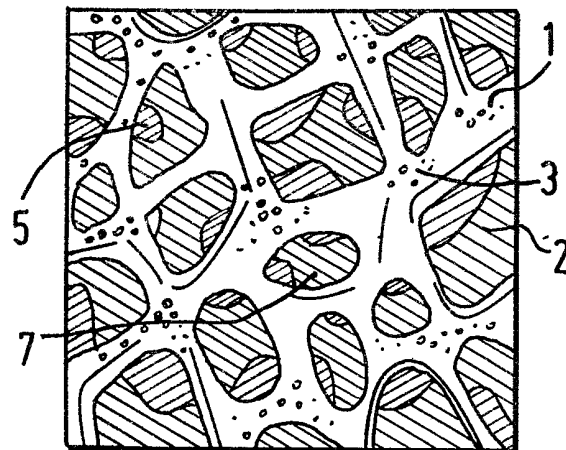
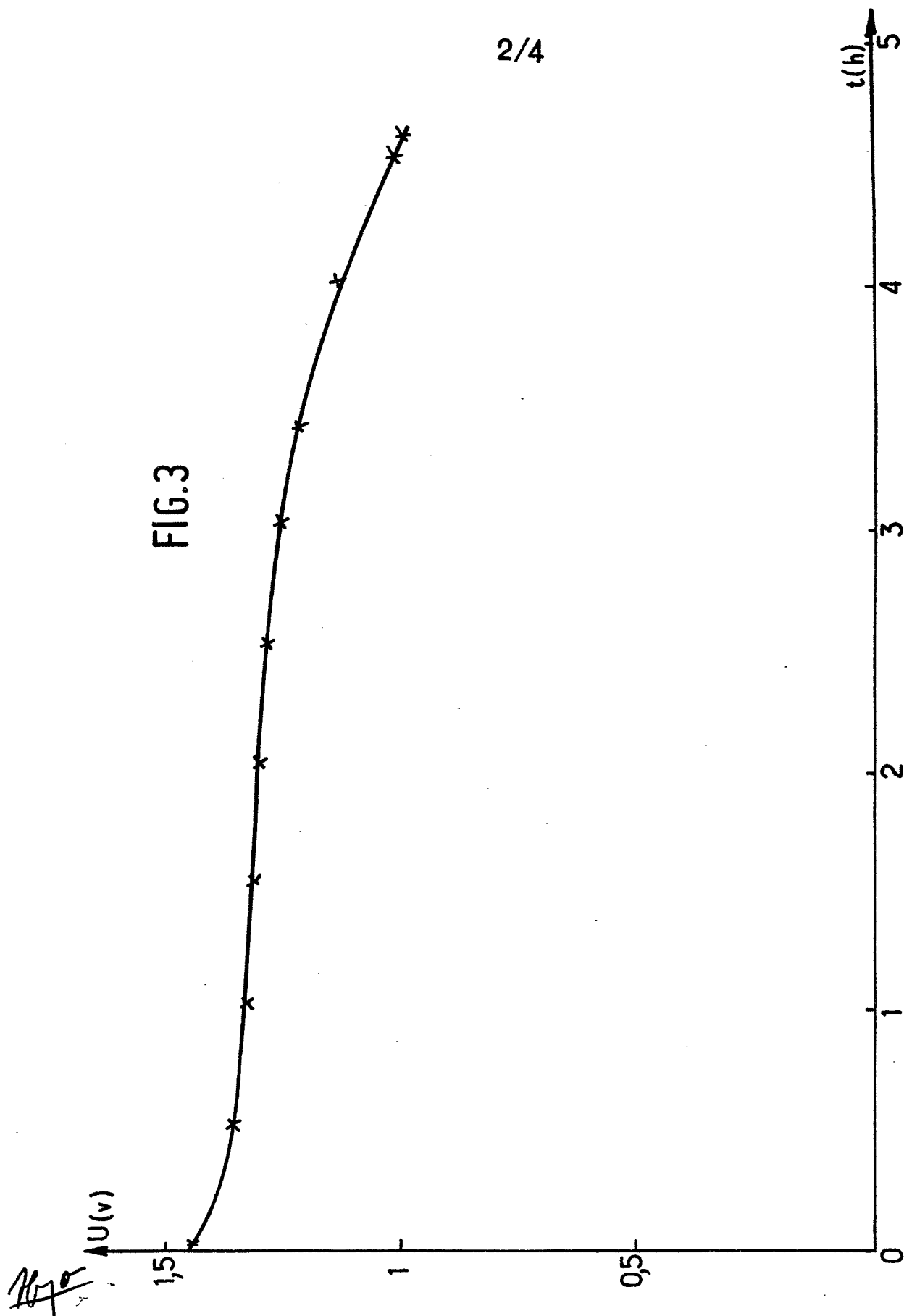


FIG. 2

1/4

2/4

FIG. 3



3/4

FIG. 4

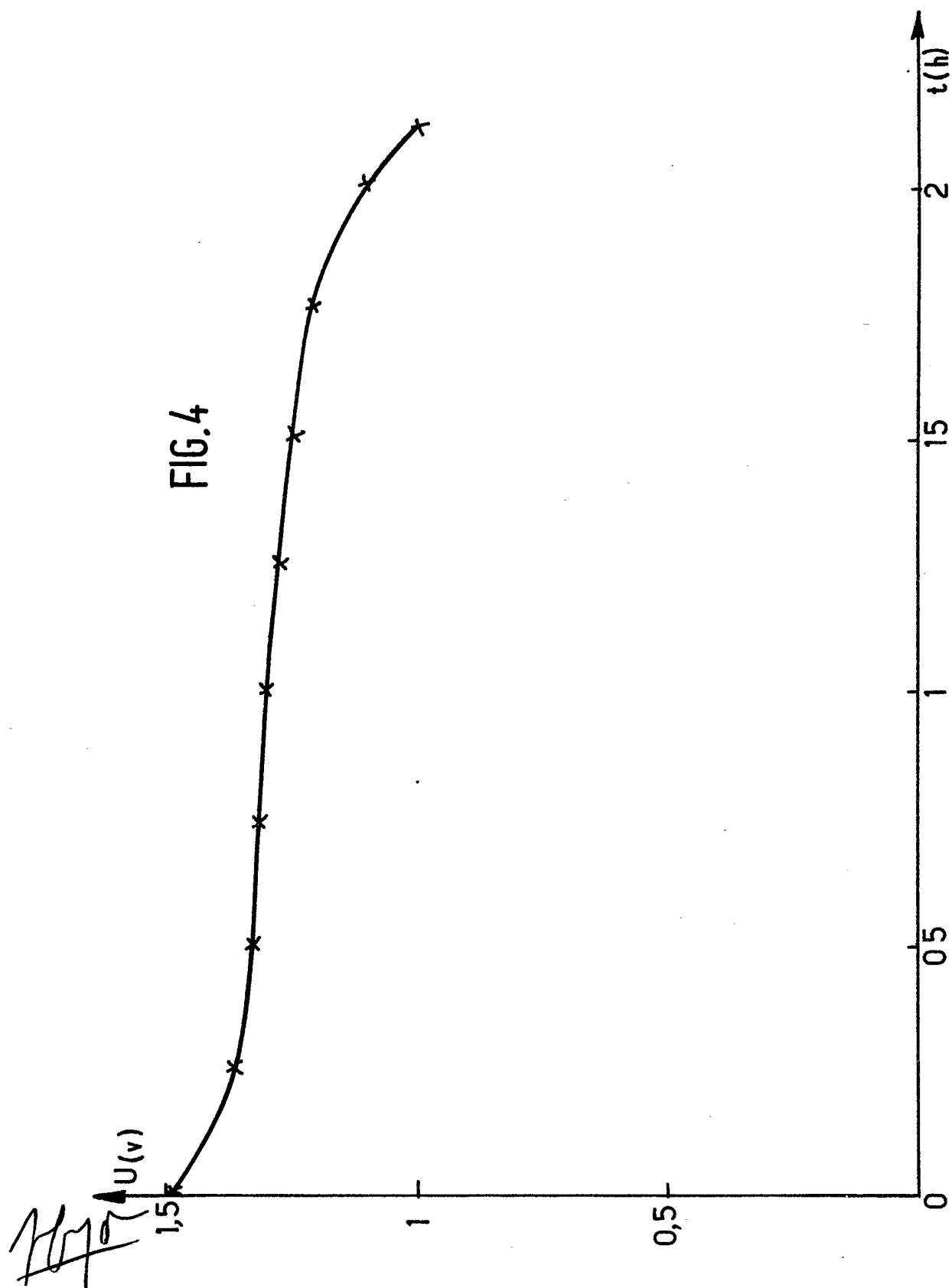


FIG. 5

