



CONFÉDÉRATION SUISSE

OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

 (51) Int. Cl.³: H 01 M 4/58
 H 01 M 10/39
Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein

Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

(12) FASCICULE DU BREVET A5**(11) 642 777****(21)** Numéro de la demande: 2888/80**(22)** Date de dépôt: 15.04.1980**(30)** Priorité(s): 26.04.1979 FR 79 11226**(24)** Brevet délivré le: 30.04.1984**(45)** Fascicule du brevet
publié le: 30.04.1984**(73)** Titulaire(s):
PROGE Groupement d'intérêt Economique, Paris
(FR)**(72)** Inventeur(s):
Frédéric Breda, Pas-de-Calais (FR)
Pierre Jonville, Clermont-Ferrand (FR)
Angelo Bonomi, Onex
Jack Ambert, Grand-Lancy**(74)** Mandataire:
François Hagry, Thônex**(54)** Composition de sels fondus utilisable comme électrolyte anodique dans les accumulateurs à alumine alcaline et électrode négative de métal alcalin.**(57)** Composition de sels alcalins sans hydroxydes fusible aux températures avoisinant ou dépassant 180° utilisable, à l'état fondu, comme électrolyte négatif pour accumulateurs à électrode négative de métal alcalin et à séparateur d'alumine alcaline et contenant un amidure et au moins un halogénure alcalin.

Cette composition contient, en outre, un hydrure alcalin.

REVENDEICATIONS

1. Composition de sels alcalins exempte d'hydroxyde, utilisable, à l'état fondu, comme électrolyte anodique pour accumulateurs à électrode négative de métal alcalin et à séparateur d'alumine alcaline et contenant un amidure et au moins un halogénure alcalin, caractérisée par le fait qu'elle contient, en outre, un hydrure alcalin.

2. Composition suivant la revendication 1, caractérisée par le fait que le métal de l'électrode négative et des sels alcalins est le sodium.

3. Composition suivant la revendication 2, caractérisée par le fait qu'elle comprend, outre le NaNH_2 , 5 à 20% en poids d'un halogénure de sodium choisi parmi NaL et NaBr et 2 à 20% en poids de NaH .

4. Composition suivant la revendication 3, caractérisée par le fait qu'elle contient, en outre, 5 à 15% en poids de $(\text{NH}_2)_3\text{Al}$ par rapport au total de la composition.

5. Procédé pour la préparation de la composition suivant la revendication 4, caractérisé par le fait qu'on ajoute de l'aluminium au mélange à base de NaNH_2 , ledit aluminium réagissant avec l'amidure de manière à donner de l'amidure d'aluminium et du sodium métallique.

6. Accumulateur utilisant un électrolyte conforme à l'une des revendications 1 à 4.

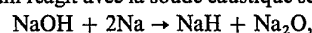
La présente invention concerne le domaine des générateurs électrochimiques et, notamment, celui des accumulateurs à anode de métal alcalin travaillant dans un électrolyte à base de sels alcalins fondus et comprenant, comme séparateur entre les compartiments anodique et cathodique, une paroi d'alumine alcaline. Par le terme d'alumine alcaline, on englobe ici les aluminates alcalins de variété β et β'' ou des mélanges de ces aluminates. L'alumine alcaline de variété β peut être représentée par la formule $\text{ME}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ et l'alumine alcaline β'' peut être représentée par la formule $\text{ME}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$, ME représentant un ou plusieurs métaux alcalins, par exemple Na, K ou Li. Ces aluminates peuvent en outre contenir un ou plusieurs additifs. Plus particulièrement, l'invention concerne une composition de sels alcalins sans hydroxyde fusible aux températures avoisinant ou dépassant 180°C , utilisable, à l'état fondu, comme électrolyte anodique et contenant, notamment, un amidure et au moins un halogénure alcalin.

On sait que, dans les accumulateurs utilisant comme anode un métal alcalin à l'état fondu, si ce métal est en contact direct avec la paroi d'alumine alcaline, il se produit peu à peu, au fur et à mesure des cycles de charge et de décharge, une certaine dégradation de celle-ci. En effet, lors de la recharge, les atomes de métal alcalin, par exemple de sodium, sont formés par réduction électrolytique des ions sodium, à l'interface séparant le métal fondu de l'alumine alcaline. Il peut donc se former dans les pores de celle-ci avoisinant sa surface des dendrites de sodium qui, peu à peu, occasionneront la formation de microfissures pouvant se prolonger tout au travers de l'épaisseur du séparateur et finalement créer des courts-circuits entre les compartiments anodique et cathodique. On a remédié à ces défauts en intercalant un électrolyte liquide entre l'anode proprement dite et le séparateur. Dans ce cas, en effet, la réduction des ions sodium pendant la charge intervient au niveau de l'interface sodium fondu / électrolyte intercalaire et les atomes de sodium formés sont immédiatement absorbés par l'anode, aucun dépôt de sodium métallique ne pouvant se faire au contact de l'alumine alcaline.

Un tel électrolyte intercalaire est signalé dans le brevet français N° 2142695 (C.G.E.), où il est fait usage de mélanges de NaOH avec NaBr ou NaL . De même le brevet belge N° 861315 (B.D.C.) décrit l'utilisation de sels intercalaires constitués par des tri- ou tétraalcoyl-aluminates ou -borates alcalins dont certains mélanges fondent à des

températures inférieures à 100°C déjà. Par ailleurs, le brevet US N° 3472745 (North American Rockwell) décrit des électrolytes à base d'amidures et d'hydroxydes alcalins contenant, pour abaisser le point de fusion du mélange, un cyanure ou un iodure alcalin. De tels mélanges fondent au-dessous de 180°C .

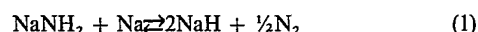
Cependant, on a maintenant découvert, d'une part que les mélanges de sels fondus à base d'aluminates et borates contenant des substituants organiques manquent de stabilité au contact du sodium fondu vers 180°C , et d'autre part que la présence d'hydroxydes alcalins dans un électrolyte intercalaire ne convient pas lorsque l'accumulateur travaille à des températures inférieures à environ 300°C . En effet, le sodium réagit avec la soude caustique selon:



l'oxyde de sodium formé cristallisant dans le mélange au-dessous de 300°C et rendant l'électrolyte impropre à un fonctionnement normal. On a donc dû éliminer les hydroxydes des mélanges de sels alcalins fondus travaillant à des températures de l'ordre de 180 à 200°C et on a constaté que des électrolytes à base d'amidure alcalin, notamment de NaNH_2 , contenant un halogénure alcalin tel que NaCl , NaBr , NaL et leurs mélanges conviennent bien à cette gamme de températures. On a cependant constaté que dans un tel électrolyte, l'amidure alcalin peut se décomposer en présence du métal alcalin fondu en dégageant de l'azote dont la présence est indésirable, car la surpression ainsi créée peut provoquer une rupture du compartiment anodique.

L'invention remédie à ce défaut de la manière suivante.

La composition suivant celle-ci est caractérisée par le fait qu'elle contient, en outre, un hydrure alcalin. En effet, la présence de cet hydrure contraire, par déplacement vers la gauche de l'équilibre réactionnel, la formation d'azote décrite ci-dessus suivant le schéma suivant (cas du sodium):



De préférence, le métal alcalin en jeu est le sodium et l'électrolyte conforme à l'invention est à base de NaNH_2 et d'un halogénure de sodium. La quantité de NaH est de préférence comprise entre 2 et 20%. A titre d'exemple, un mélange contenant NaNH_2 et 10% en poids de NaH fond à 190°C et ce point de fusion peut être encore notablement abaissé (jusque vers environ 180°C ou même plus bas) par adjonction de 5-20% en poids de NaL ou NaBr ou de 2-10% de NaCl . A titre indicatif, NaNH_2 seul fond vers 200°C .

Bien entendu, on peut utiliser simultanément plusieurs des halogénures précités, étant donné que leur total est, de préférence, inférieur à 25-30% en poids de la composition. Il est à remarquer qu'on peut encore améliorer les propriétés du présent électrolyte par adjonction d'amidure d'aluminium (ou plus simplement de poudre d'aluminium) et cela en quantités de 5 à 15% en poids du total de la composition. On a en effet découvert que la présence d' $\text{Al}(\text{NH}_2)_3$ est susceptible de ralentir fortement la tendance que peut avoir l'amidure de sodium à attaquer l'alumine du séparateur selon la réaction



et cela par déplacement vers la gauche de l'équilibre ci-dessus. Par ailleurs, l'addition directe au mélange de poudre d'aluminium fournit rapidement l'amidure désiré suivant la réaction



L'utilisation d'un tel électrolyte intercalaire permet d'obtenir un accumulateur de très longue durée d'utilisation.

Les exemples suivants, pour la compréhension desquels on se référera au dessin annexé, illustrent l'invention.

La fig. 1 représente, schématiquement en coupe, un accumulateur sodium-nickel dans lequel un électrolyte anodique suivant l'invention est utilisé.

La fig. 2 représente, schématiquement, une variante du compartiment anodique d'un tel accumulateur.

L'accumulateur 1 représenté comporte une première enveloppe extérieure de verre 11 abritant le compartiment positif 2 et, à l'inté-

rieur de celle-ci, une seconde enveloppe pour le compartiment négatif 3. Cette seconde enveloppe se compose d'une ampoule de verre 12 et, soudé à celle-ci, d'un tube d'alumine alcaline 13 contenant du sodium 14. Un fil métallique conducteur 15, noyé dans le sodium et soudé au sommet des deux enveloppes par l'intermédiaire de joints verre-métal 16, respectivement 17, constitue le pôle (—) de l'accumulateur. Le compartiment cathodique comprend une électrode positive 18, par exemple un mélange de poudre de nickel et de NiCl_2 , plongée dans un électrolyte liquide 19, par exemple du $\text{Na}[\text{AlCl}_4]$, le pôle positif étant représenté par un fil conducteur 20, dont l'extrémité, en hélice, est noyée dans la masse cathodique 18.

L'accumulateur 1 comprend dans le compartiment négatif 3 un sel intercalaire 21 fondu dont la composition est décrite ci-après. Il est à noter que ce sel intercalaire possède un coefficient de mouillabilité pour l'alumine alcaline bien supérieur à celui du sodium fondu pour cette alumine alcaline. En conséquence, pour des raisons de tension interfaciale, le sodium a tendance à se ramasser au centre du compartiment négatif 3, tandis que le sel intercalaire a tendance à former un film continu entre le sodium et l'alumine alcaline, ce qui est précisément le comportement désiré qui permet d'isoler ce sodium de la matière du séparateur.

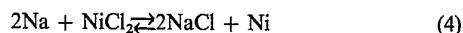
Suivant une autre forme d'exécution (voir fig. 2), on peut disposer, entre le sodium et la paroi du séparateur, une masse poreuse 22 imprégnée du sel intercalaire 21 de manière à créer une barrière mécanique plus rigide entre ces éléments fonctionnels. Comme telle masse poreuse, on peut employer de la fibre ou du tissu en matière céramique isolante (de préférence non siliceuse) telle que zircone, magnésie, alumine, ou une céramique inerte poreuse, par exemple Al_2O_3 .

Exemple 1:

On mélange intimement sous protection d'azote 70 parties en poids de NaNH_2 , 20 parties de NaL et 10 parties de NaH . On introduit une quantité de ce mélange ainsi que du sodium métallique dans un tube d'alumine alcaline 13, scellé à sa partie supérieure à un tube de Pyrex 12 ouvert, les quantités des composants étant choisies pour qu'après fusion le niveau de l'électrolyte N21 dépasse légèrement celui du sodium (N14). On chauffe le tout sous gaz inerte jusqu'à fusion, on introduit une tige de molybdène 15 par le haut du tube de

manière que son extrémité inférieure soit immergée dans le sodium fondu et, à la flamme, on ferme la partie supérieure du tube, la tige conductrice étant simultanément scellée en 16 comme représenté au dessin. Puis on entoure le tube négatif de l'électrode positive 18 et, toujours sous protection d'un gaz inerte, on plonge le tout dans une seconde ampoule 11, ouverte à son sommet, contenant, fondu, l'électrolyte cathodique ($\text{Na}[\text{AlCl}_4]$) 19. Puis on ferme l'ampoule à la flamme tout en scellant dans la partie supérieure de celle-ci les conducteurs négatif 15 et positif 20 comme représenté en 17 et 23 au dessin.

On obtient ainsi un accumulateur dont l'anode comprend une quantité de sodium de 7 g correspondant à une capacité de 6 Ah suivant la réaction globale:



On fait travailler cet accumulateur à 185°C et on le soumet à 122 cycles successifs de charge (1A, 2 h) et de décharge (1A, 2 h). Après ces 122 cycles, on ne constate aucune dégradation appréciable des éléments de l'accumulateur. Le présent accumulateur fait donc preuve d'une stabilité très supérieure à celle des accumulateurs comparables connus utilisant le même type d'électrolyte solide, qui présentent des indices de dégradation après 45 cycles seulement.

Exemple 2:

On prépare un mélange comprenant 70 parties de NaNH_2 , 15 parties de NaL , 5 parties de NaH et 10 parties de poudre d'aluminium, et on utilise ce mélange comme sel intercalaire anodique pour le montage d'un accumulateur conforme à la description de l'exemple précédent. Cet accumulateur contient 7 g de sodium à l'anode et sa capacité théorique est de 6 Ah.

On soumet cet accumulateur à une série de 131 cycles de charge et de décharge dans les conditions suivantes: charge 1A, 2 h; décharge 1A, 2 h. Après 131 cycles on ne constate aucune dégradation appréciable des éléments de l'accumulateur.

Bien entendu, l'invention n'est pas limitée aux exemples de réalisation décrits ci-dessus à partir desquels on peut prévoir d'autres modes et d'autres formes de réalisation sans pour cela sortir du cadre de l'invention. C'est ainsi, par exemple, que les batteries conformes à l'invention peuvent comporter éventuellement chacune plusieurs compartiments négatifs et/ou positifs.

