

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

**N° 83 07131**

- 
- ⑭ Procédé et dispositif pour la recombinaison de l'hydrogène et de l'oxygène dégagés dans des batteries électriques à électrolyte aqueux.
- ⑮ Classification internationale (Int. Cl.<sup>3</sup>). H 01 M 10/52.
- ⑯ Date de dépôt..... 29 avril 1983.
- ⑰ ⑱ ⑲ Priorité revendiquée : DE, 3 mai 1982, n° P 32 16 434.3.

- ⑳ Date de la mise à la disposition du public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 44 du 4-11-1983.

- 
- ㉑ Déposant : DEUTSCHE AUTOMOBILGESELLSCHAFT MIT BESCHRANKTER HAFTUNG. — DE.

- ㉒ Invention de : Heinz G. Plust, Friedrich Haschka et Wolfgang Warthmann.

- ㉓ Titulaire :

- ㉔ Mandataire : Cabinet Regimbeau, Corre, Martin, Schrimpf, Warcoin et Ahner.  
26, av. Kléber, 75116 Paris.

La présente invention concerne une unité de recombinaison pour éléments électrochimiques et accumulateurs à électrolyte aqueux, qui est protégée contre une surchauffe par un refroidissement de l'électrolyte.

5 Dans des batteries rechargeables, il se produit, par électrolyse d'eau sous forme d'hydrogène et d'oxygène sous l'effet d'une auto-décharge, des réactions secondaires en cours de charge et, principalement par suite d'une surcharge, une perte d'eau qui fait  
10 baisser le niveau de l'électrolyte. Si on n'effectue pas dans une batterie un apport complémentaire régulier en eau, il peut se produire un endommagement de la batterie.

15 On sait assurer une recombinaison de l'hydrogène et de l'oxygène dégagés par corrosion et par électrolyse sous forme d'eau sur un catalyseur et renvoyer l'eau formée dans l'électrolyte.

La réaction chimique de recombinaison de l'hydrogène et de l'oxygène sous forme d'eau est associée au dégagement d'une grande quantité de chaleur de  
20 sorte que le catalyseur peut s'échauffer au-dessus du point d'ébullition de l'eau et que l'eau recombinaison. Du fait que la quantité de chaleur dégagée sur  
25 le catalyseur dans le cas d'une forte production de gaz dans la batterie est très grande et que d'autre part la vapeur d'eau formée à partir du catalyseur n'évacue pas une quantité suffisante de chaleur, on doit  
30 veiller, dans tous les éléments de recombinaison de ce type, à ce que le catalyseur ne soit pas surchauffé et détruit thermiquement. Lorsque le catalyseur est incorporé à un support en matière plastique, il peut se produire, dans le cas d'une évacuation insuffisante de la chaleur, également un endommagement thermique de la  
35 matière plastique. Fréquemment il se produit une surchauffe

fe partielle du catalyseur, ce qui entraîne entre autres une inflammation ou une explosion des gaz et par conséquent une destruction de la batterie.

5 Pour remédier à ces inconvénients, on a proposé dans le brevet allemand DE 22 13 219 de placer la matière du catalyseur sur un corps ayant une bonne conductibilité thermique, de préférence du cuivre, pour assurer une répartition uniforme de température dans l'élément de recombinaison et éviter ainsi une sur-  
10 chauffe partielle. Il est également connu de limiter la quantité de gaz de réaction amenés sur le catalyseur à l'aide d'une fritte ayant une perméabilité aux gaz limitée, par un clapet d'étranglement ou par d'autres moyens (demande de brevet allemand DE -OS 29 04 842,  
15 brevet anglais GB- 14 92 970). Dans la demande de brevet allemand DE-AS 12 22 154, on décrit un procédé qui utilise la forte augmentation de température de l'élément de recombinaison, indépendante de la température ambiante, pendant la recombinaison des gaz pour limiter  
20 ou arrêter le courant de charge et par conséquent l'électrolyse de l'électrolyte. De cette manière, la température du catalyseur peut être maintenue en dessous de la température d'inflammation du mélange gazeux. Un autre procédé d'évacuation de la chaleur a été décrit  
25 dans la demande de brevet allemand DE-OS 23 26 169, qui fait intervenir des éléments de recombinaison qui ont été rendus hydrophobes et qui flottent sur l'électrolyte.

30 Ces solutions présentent l'inconvénient d'être d'une construction assez compliquée ou bien de nécessiter un très haut degré de régulation. La réduction de l'écoulement des gaz de réaction vers le catalyseur diminue considérablement le rendement de recombinaison hydrogène-oxygène lorsqu'on a affaire à des systèmes  
35 ouverts. Dans le cas de batteries étanches aux gaz, il

se produit obligatoirement une forte augmentation de pression qui se traduit par des impératifs sévères en ce qui concerne la matière et le dimensionnement du carter de batterie. Une forte diminution du courant de charge en fonction de la température du catalyseur n'est pas recommandée dans le cas de batteries de traction. Des batteries de traction sont chargées avec un facteur de charge de 1,2 à 1,3 de sorte que, dans le cas d'une forte diminution du courant de charge, la disponibilité de l'énergie emmagasinée est considérablement limitée. Pour obtenir une protection contre une surchauffe, il faudrait en outre contrôler chaque élément d'accumulateur individuel, ce qui nécessiterait une dépense de régulation non envisageable. Egalement une amélioration de l'évacuation de la chaleur à l'aide d'éléments de recombinaison flottant sur l'électrolyte introduit plusieurs inconvénients. Dans le cas d'une forte production de gaz dans l'élément d'accumulateur, une grande quantité de gaz arrive sur le catalyseur sans recombinaison ou bien les éléments de recombinaison flottent sur un matelas de gaz au-dessus de l'électrolyte de sorte que l'évacuation de chaleur par l'électrolyte est interrompue. Du fait de la libre mobilité des corps flottants, il peut se former des canaux qui soustraient une grande proportion du gaz de la recombinaison.

L'invention a en conséquence pour but de créer un procédé de recombinaison de gaz permettant d'éliminer les moyens compliqués du point de vue de la construction et des techniques de régulation et avec lequel on élimine le risque d'une surchauffe du catalyseur, avec les conséquences perturbatrices en résultant, comme indiqué ci-dessus. Egalement le rendement obtenu avec le procédé doit être élevé, c'est-à-dire qu'autant que possible la totalité de l'hydrogène et de l'oxygène produits en cours de charge et de surcharge doivent

être recombines en eau et être à nouveau recyclés complètement dans l'électrolyte.

Ce problème est résolu conformément à l'invention en ce que la couche de catalyseur supporté  
5 rendue hydrophobe est submergée au moins pendant la phase de recombinaison par l'électrolyte de l'élément d'accumulateur et en ce que le mélange gazeux à recombinaison est canalisé au travers de la couche de catalyseur submergée. Par cette submersion du catalyseur avec  
10 l'électrolyte, on obtient une très bonne évacuation de la chaleur et une absorption immédiate de l'eau formée dans l'électrolyte. La couche de catalyseur supporté, qui est fixée dans l'élément par un support approprié ou un carter, peut se composer de particules individuelles qui sont réunies entre des parois appropriées  
15 sous forme d'une masse poreuse de catalyseur, elle peut former un corps cohérent de forme déterminée ou bien elle peut être composée de plusieurs corps de forme déterminée de ce genre. Des exemples de la matière de support de tels catalyseurs supportés sont constitués  
20 par une poudre métallique ou bien une poudre céramique, dont la granulométrie est choisie de préférence plus grande que les pores de la paroi afin que la poudre ne puisse pas s'échapper du carter, des feutres en fibres,  
25 des mèches, des corps frittés, des mousses de métaux et de matières plastiques ou bien des empilages de plusieurs corps en feutre ou en mousse.

Le catalyseur proprement dit est déposé sur la matière de support par un procédé connu. Il s'est  
30 avéré particulièrement avantageux d'obtenir une homogénéité aussi élevée que possible du support de catalyseur. Notamment les pores doivent présenter une gamme étroite de diamètres de pore. On évite ainsi que le gaz passe préférentiellement dans un nombre restreint de  
35 pores de volume important et n'entre pas ainsi en con-

tact fréquent avec des zones actives du catalyseur.

Le support de catalyseur doit être agencé avec une surface aussi grande que possible pour obliger le gaz à suivre un parcours aussi long que possible et très tortueux où il entre souvent en contact avec des zones actives du catalyseur, en vue d'obtenir un grand rendement de recombinaison. Il s'est avéré approprié d'utiliser des supports ayant une porosité d'au moins 60 %, de préférence de 80 à 95 %, et comportant des diamètres de pores de 0,02 à 1 mm, de préférence de 0,03 à 0,2 mm, ainsi qu'un "point de bulle" conforme aux normes DIN 12741 ou ASTM E 128-61, de  $0,002 \times 10^5$  Pa à  $0,1 \times 10^5$  Pa, de préférence de  $0,01 \times 10^5$  Pa à  $0,06 \times 10^5$  Pa; on entend par l'expression "point de bulle" la pression à laquelle la première bulle d'un gaz inerte passe au travers du support. En outre il est nécessaire que le support chargé du catalyseur soit fortement hydrophobe pour permettre un bon déroulement de la réaction du mélange gazeux sur le catalyseur. Le traitement d'établissement d'hydrophobie peut être réalisé d'une manière classique, par exemple en faisant intervenir une dispersion de polytetrafluoréthylène (PTFE) ou bien par d'autres méthodes connues.

L'avantage de l'invention consiste en ce qu'on évite une séparation coûteuse de l'électrolyte et du mélange gazeux. Egalement on ne doit prendre aucune mesure particulière, comme une séparation gaz-liquide par exemple par des frittes ou des moyens semblables, destinés à empêcher que des gouttelettes d'électrolyte endommagent la matière de support de catalyseur ou bien assurent la désactivation du catalyseur. L'électrolyte balayant constamment la couche de catalyseur assure simultanément un refroidissement efficace de sorte qu'on peut exclure une surchauffe du dispositif de recombinaison et des dommages en résultant; en

outre l'eau formée pendant la conversion chimique est recyclée directement dans l'électrolyte.

Comme matières avantageuses de support du catalyseur, on peut citer des matières plastiques résistant aux électrolytes et se présentant sous la forme de feutres ou de fibres et/ou un métal résistant aux électrolytes, par exemple de la poudre de nickel et/ou une autre matière minérale résistante. Il est particulièrement approprié d'utiliser comme matières plastiques résistantes aux électrolytes des homopolymères ou des copolymères de polyéthylène (PE), de polypropylène (PP), de polytétrafluoréthylène (PTFE), entre autres.

Comme catalyseurs, on peut faire intervenir les catalyseurs classiquement utilisés pour la recombinaison, en premier lieu les métaux du groupe du platine, qui sont déposés sur le support sous une forme finement divisée par les procédés connus. Lorsqu'on utilise des fibres organiques comme supports, il s'est avéré particulièrement avantageux de revêtir les fibres, avant le dépôt du catalyseur, d'une couche d'un métal inactif et inerte par rapport à l'électrolyte, par exemple de nickel. Par ce moyen, on améliore la transmission de chaleur du corps porteur et on obtient une meilleure adhérence du catalyseur sur le support.

La fabrication de l'ensemble formé par le catalyseur et son support en matière plastique peut être réalisée par exemple de la manière suivante : on pourvoit des fibres de PTFE en vrac lâche (longueur de fibres d'environ 3 à 8 mm, diamètre de fibres d'environ 0,1 mm), par un procédé connu, d'un revêtement de nickel correspondant à environ 10 mg de nickel par g de fibre de PTFE. On dépose ensuite sur le mélange nickel/PTFE le catalyseur par imprégnation avec des solutions de sel métallique. Comme catalyseur, on utilise un mélange de platine et palladium dans une proportion pon-

dérale de 1 : 3; la quantité de métal de catalyseur par gramme de PTFE est de préférence comprise entre 2 à 6 mg de mélange. Il s'est avéré avantageux d'effectuer un traitement additionnel d'établissement d'hydrophobie des centres actifs, résultant de l'action d'hydrophobie du PTFE, en vue d'une protection contre une action corrosive de l'électrolyte, par imprégnation avec une dispersion de PTFE et par séchage. La masse de catalyseur en vrac présente une densité apparente de 0,7 à 0,8 g/cm<sup>3</sup> et une porosité de 60 à 70 %.

Il s'est également avéré efficace de déposer un catalyseur sur un support en nickel, la fabrication étant réalisée de la manière suivante :

On dépose sur de la poudre de nickel, à partir d'une solution saline acide, le catalyseur formé de platine et de palladium (2 à 6 mg par g de poudre de nickel) et on revêt la matière brute d'une couche poreuse et fortement hydrofuge. La masse de catalyseur prête à l'emploi présente une densité de 0,5 à 0,7 g/cm<sup>3</sup> et une porosité de 90 %. On a constaté qu'il était avantageux d'avoir des diamètres de pores compris entre 0,03 et 0,2 mm.

Un dispositif approprié pour une recombinaison de l'hydrogène dégagé (unité de recombinaison) se compose d'un carter étanche aux gaz qui est pourvu d'un ou plusieurs orifices d'admission de gaz dans sa partie inférieure et le cas échéant d'un ou plusieurs orifices dans sa partie supérieure, un catalyseur supporté qui a été rendu hydrophobe étant placé dans le carter pour assurer la catalyse de la réaction de formation d'eau, et, conformément à l'invention, l'intérieur du carter est rempli, au moins pendant la réaction de recombinaison, avec l'électrolyte jusqu'au niveau de la couche de catalyseur. Grâce à cette submersion, on obtient une bonne évacuation de la chaleur à partir du catalyseur.

Cette submersion est normalement obtenue par le fait que les orifices d'entrée de gaz sont placés en dessous du niveau d'électrolyte mais au-dessus des plaques d'accumulateur. Les orifices d'entrée de gaz sont alors évidemment disposés de manière que les gaz produits puissent arriver au catalyseur. Ce processus peut être amélioré par incorporation de dispositifs de canalisation de gaz, comme des parois inclinées. En cas de propulsion de l'électrolyte, par exemple à l'aide d'une pompe de circulation, le dispositif est placé dans le trajet d'écoulement de l'électrolyte. Le côté d'entrée de gaz du dispositif est alors le côté où le mélange gaz/électrolyte pénètre dans le dispositif.

D'autres avantages et caractéristiques de l'invention seront mis en évidence dans la suite de la description, donnée à titre d'exemple non limitatif, en référence aux dessins annexés dans lesquels :

les fig. 1 à 3 montrent différentes formes de réalisation de l'unité de recombinaison selon l'invention,

la fig. 4 montre un agencement de l'unité de recombinaison selon l'invention dans une batterie avec circulation d'électrolyte (circulation forcée).

Sur la fig. 1, on a représenté schématiquement une cellule électrochimique comportant l'unité de recombinaison conforme à l'invention. Dans le carter 1 de la cellule sont disposées d'une manière classique les électrodes 2 de polarités différentes ainsi que les conducteurs de sortie 3, 4. Par l'intermédiaire des bornes 5, 6, qui traversent de façon étanche aux gaz le couvercle de l'élément d'accumulateur, cet élément peut être relié à un appareil de consommation ou un appareil de charge. Entre les conducteurs de sortie 3, 4 et les bornes 5, 6, se trouve l'unité de recombinaison 7 qui est agencée sous forme d'une chambre. Elle

est délimitée par les parois latérales 10 qui sont imperméables à l'électrolyte et aux gaz, par le couvercle 13 et par la plaque de fond 11 poreuse ou perforée de manière à laisser passer l'électrolyte (orifices d'entrée de gaz). Le catalyseur supporté 8 repose sur la plaque de fond 11 et il est maintenu à l'épaisseur nécessaire par une seconde plaque poreuse ou perforée 12 de sorte que la masse de remplissage en vrac 8 présente un "point de bulle" de  $0,002 \times 10^5$  Pa à  $0,1 \times 10^5$  Pa, de préférence de  $0,01 \times 10^5$  Pa à  $0,06 \times 10^5$  Pa pour les gaz de réaction. Les plaques 11 et 12 empêchent simultanément la fuite de la masse de catalyseur en vrac 8 dans la pile d'électrodes ou vers l'extérieur. La plaque 12 divise en outre la chambre de recombinaison 7 en un volume destiné à contenir la masse de catalyseur en vrac 8 et un volume vide 14 qui sert à l'équilibrage de pression ou d'électrolyte.

Sous l'effet des bulles de gaz montant en cours de charge, de l'électrolyte est refoulé dans la cellule de sorte qu'il se produit un décalage du niveau d'électrolyte 15, qui est compensé ou absorbé par le volume vide 14. Les gaz dégagés se rassemblent d'abord dans le volume 16 au-dessus des plaques et refoulent l'électrolyte dans le volume 14 jusqu'au niveau 17. Le niveau d'électrolyte 15 dans le volume de cellule baisse alors au niveau 15a, de sorte que les gaz parviennent au travers de la plaque perforée 11 dans la masse de catalyseur en vrac 8. Il s'effectue dans cette zone une recombinaison en eau avec refroidissement par l'électrolyte. L'ouverture 18 sert à l'équilibrage de pression.

Les figures 2 et 3 représentent d'autres modes de réalisation de l'invention qui présentent l'avantage que, grâce aux traversées latérales des bornes 205, 206, le volume situé au-dessus de la pile de pla-

ques peut être adapté de façon intentionnelle à l'unité de recombinaison. On a indiqué le niveau de l'électrolyte en cours de charge. Sur la paroi imperméable aux gaz et en forme de toit 219 de la fig. 2, les bulles de gaz ascendantes sont collectées de manière à s'écouler le long de cette paroi et à pénétrer, au travers de la plaque perforée 211 (ouverture d'entrée de gaz), dans la masse de catalyseur en vrac 208 maintenue cohérente par la plaque extérieure perforée 212, masse dans laquelle les gaz sont recombinaison sous forme d'eau avec refroidissement par l'électrolyte.

Sur la fig. 3, on a représenté un autre mode de réalisation du dispositif conforme à l'invention. Les gaz engendrés en cours de charge se rassemblent sur la paroi imperméable aux gaz 319 et pénètrent, au travers de la plaque poreuse ou perforée 311, dans la masse de catalyseur en vrac où les gaz sont recombinaison. Le dispositif de recombinaison est constamment rempli d'électrolyte du fait de la position du niveau d'électrolyte 315. La délimitation inférieure du dispositif de recombinaison est constituée par une plaque 319 qui est perforée sur une partie de surface 311 et qui remplit la totalité de la section de l'élément d'accumulateur. La surface partielle perforée peut occuper jusqu'à un quart de la section de cellule.

Une plaque 320, parallèle à la plaque 319 et comportant une surface perforée correspondante 312, délimite supérieurement le support de catalyseur 308, qui se présente sous la forme d'une masse de poudre en vrac. Les surfaces perforées 311 et 312 sont décalées l'une par rapport à l'autre de telle sorte que le trajet du gaz au travers du catalyseur soit augmenté au maximum. La plaque perforée 312 ainsi que l'ouverture 316 servent à l'équilibrage de pression. L'avantage de cet agencement consiste dans la faible hauteur de construc-

tion du dispositif de recombinaison et dans le long trajet (de 311 à 312) que doivent suivre les gaz au travers de la masse de catalyseur pour pouvoir ainsi être recombinaisonés avec un haut rendement.

5 Le principe de l'invention peut également être appliqué à des dispositifs de recombinaison placés à l'extérieur des éléments d'accumulateur et il permet ainsi de faire fonctionner un grand nombre d'éléments avec un dispositif de recombinaison commun. Ainsi l'électrolyte des éléments est mis en circulation de telle sorte qu'il traverse la chambre de recombinaison et assure un refroidissement dans celle-ci. La fig. 4 montre cette variante. La batterie 420 se compose des éléments individuels 421, qui sont reliés entre eux électrolytiquement par des canaux de distribution d'électrolyte 10 423 et des canaux collecteurs d'électrolyte 424. La circulation de l'électrolyte est assurée par la pompe 425. Le gaz engendré en cours de charge ou de surcharge des éléments 421 est canalisé en même temps que l'électrolyte dans les canaux collecteurs 424 jusque dans la chambre de recombinaison 407. La masse de catalyseur en vrac 408 a la composition décrite dans les exemples 1 ou 2 et elle est protégée contre une dispersion par des plaques poreuses ou perforées 411 et 412. La chaleur dégagée en cours de réaction et l'eau formée sont évacuées de l'électrolyte de sorte qu'il ne peut se produire une surchauffe et un endommagement de la masse de catalyseur. L'électrolyte est refroidi de son côté, si nécessaire, dans un échangeur de chaleur 428 et il 25 est recyclé par pompage dans les éléments. 30

- REVENDEICATIONS -

1 - Procédé pour la recombinaison de l'hydrogène et de l'oxygène, dégagés dans des accumulateurs électriques contenant un électrolyte aqueux, notamment alcalin, sur une couche de catalyseur supporté et rendu hydrophobe, caractérisé en ce que la couche de catalyseur supporté (8) est submergée au moins pendant la phase de recombinaison par l'électrolyte (15) et en ce que le mélange gazeux à recombinaison est canalisé au travers de la couche de catalyseur supporté (8) qui est submergée.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'au moins pendant le processus de charge, un écoulement d'électrolyte est produit au travers de la couche de catalyseur supporté (8).

3 - Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'on utilise, comme support de la couche de catalyseur supporté (8), un support ayant une structure de nature fibreuse.

4 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'on utilise comme support des homopolymères ou des copolymères de polytétrafluoréthylène, de polyéthylène, de polypropylène ou du nickel.

5 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la couche de catalyseur a un point de bulle compris entre  $0,002 \times 10^5$  Pa et  $0,1 \times 10^5$  Pa, de préférence entre  $0,01 \times 10^5$  Pa et  $0,06 \times 10^5$  Pa.

6 - Dispositif pour la recombinaison catalytique de l'hydrogène et de l'oxygène, dégagés dans des accumulateurs électriques contenant un électrolyte aqueux, sous forme d'eau, ce dispositif se composant d'un carter (1) étanche aux gaz comportant une ou plusieurs ouvertures d'entrée de gaz dans une partie infé-

rieure (11) et le cas échéant une ou plusieurs ouvertures de ventilation dans une partie supérieure (13), ainsi qu'un catalyseur supporté (8) qui a été rendu hydrophobe et qui est placé dans le carter pour assurer la catalyse de formation d'eau, caractérisé en ce que l'intérieur du carter est submergé par l'électrolyte (15), au moins jusqu'à la hauteur de la couche de catalyseur, pendant la réaction de recombinaison.

7 - Dispositif selon la revendication 6, caractérisé en ce que les ouvertures d'entrée de gaz (11) sont disposées en dessous du niveau de l'électrolyte et au-dessus des plaques d'accumulateur.

8 - Dispositif selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'il est placé, en cas de circulation forcée de l'électrolyte, dans le trajet d'écoulement de l'électrolyte.

Fig.1

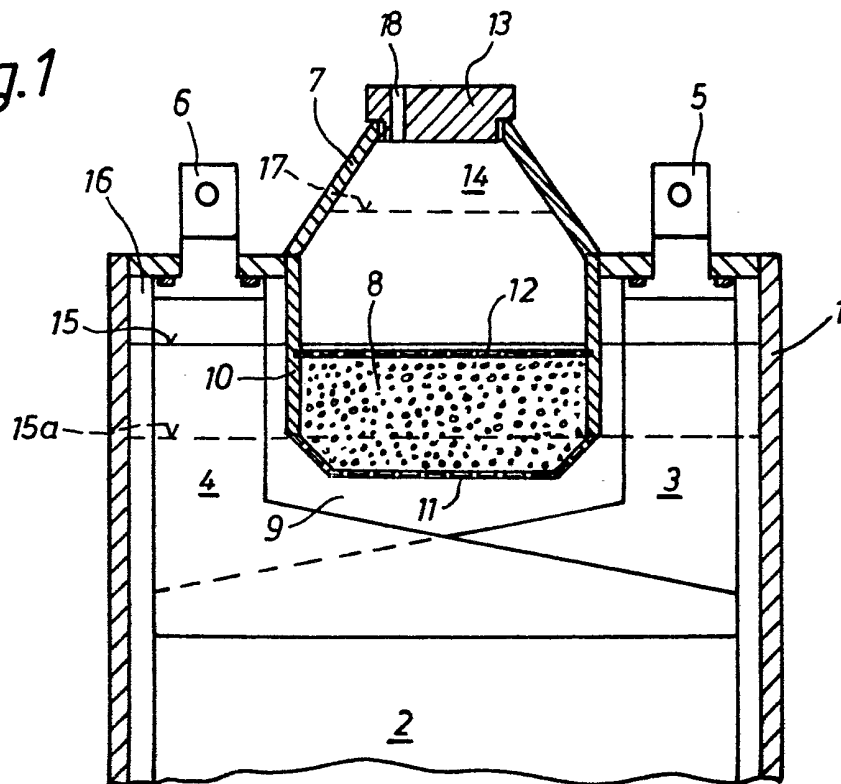


Fig.2

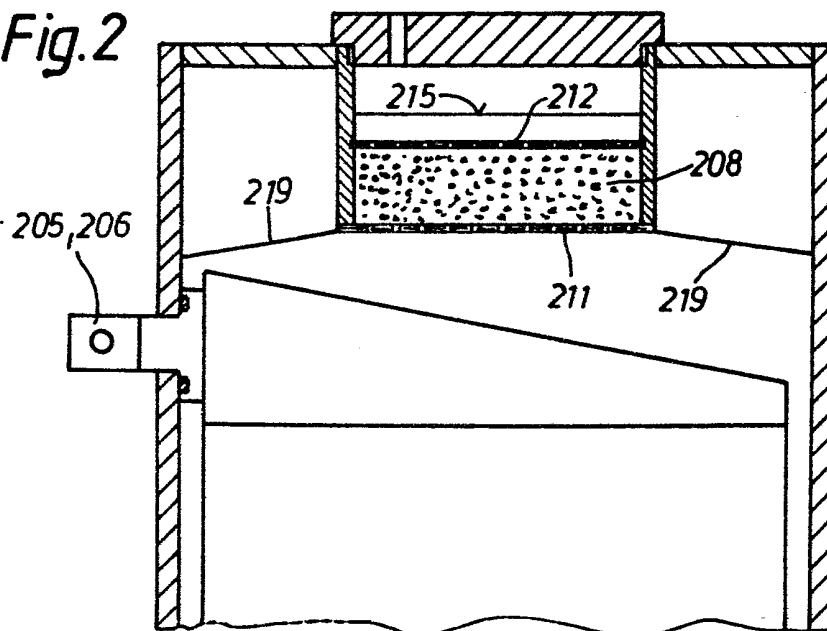


Fig.3

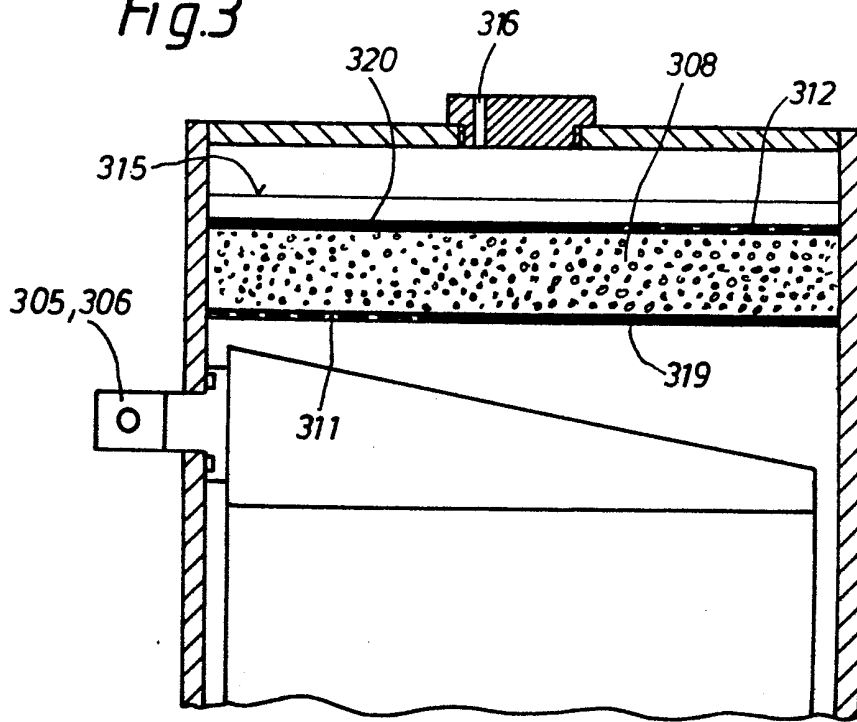


Fig.4

