

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication : **2 899 018**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **06 02446**

⑤① Int Cl⁸ : H 01 M 4/62 (2006.01), H 01 M 4/24

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 21.03.06.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la demande : 28.09.07 Bulletin 07/39.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦① Demandeur(s) : SAFT — FR.

⑦② Inventeur(s) : BERNARD PATRICK, GOUBAULT LIONEL et LEROY NICOLAS.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : CABINET HIRSCH POCHART ET ASSOCIES.

⑤④ ELECTRODE PLASTIFIEE POUR ACCUMULATEUR ALCALIN.

⑤⑦ Une électrode comprenant un support conducteur métallique et une pâte comprenant une matière électrochimiquement active et un liant; ce liant comprenant:

a) un composé de type silane, et

b) un polymère comportant au moins un monomère acrylique, et représentant au moins environ 0,15 % du poids de ladite pâte.

L'utilisation de ce liant améliore la durée de vie calendaire ou en cyclage de l'accumulateur à une température supérieure ou égale à 25°C, de préférence à une température supérieure ou égale à 40°C.

Un accumulateur à électrolyte alcalin comprenant une telle électrode.

FR 2 899 018 - A1



ELECTRODE PLASTIFIEE POUR ACCUMULATEUR ALCALINDOMAINE TECHNIQUE

La présente invention concerne une électrode
5 plastifiée pour un accumulateur à électrolyte alcalin,
comme par exemple un accumulateur nickel-cadmium ou
nickel-métal hydrure. Elle s'étend en outre à
l'accumulateur contenant une telle électrode.

10 ETAT DE LA TECHNIQUE

Il existe plusieurs types d'électrodes susceptibles
d'être utilisées dans un accumulateur à électrolyte
alcalin, tels que les électrodes frittées et les
électrodes non frittées. Par rapport aux autres types
15 d'électrodes, une électrode non frittée contient une plus
grande quantité de matière, sa capacité volumique est
donc augmentée, et son coût de fabrication est plus
faible.

Une électrode non-frittée se compose d'un support
20 servant de collecteur de courant sur lequel on enduit une
pâte contenant la matière active et un liant, à laquelle
on ajoute le plus souvent un matériau conducteur. Une
fois la pâte déposée sur ou dans le support, l'ensemble
est comprimé et séché pour obtenir une électrode de la
25 densité et de l'épaisseur souhaitée.

Parmi les électrodes non-frittées, on distingue
l'électrode de type mousse de nickel qui possède un
support tridimensionnel, et l'électrode plastifiée qui
possède un support sous forme d'une feuille de métal
30 perforé ou de métal déployé.

Une analyse des coûts par composants d'un
accumulateur NiMH conventionnel fait apparaître que le
substrat de l'électrode positive, de type mousse de
nickel, donc tridimensionnel, représente plus de 50% du
35 coût de l'électrode actuelle. Or, la généralisation de la
technologie NiMH dans des applications telles que le
véhicule électrique hybride nécessite des réductions de
coût importantes des accumulateurs.

C'est pourquoi, l'utilisation d'un support bidimensionnel est parfois préférée à celle d'un conducteur tridimensionnel.

5 Cependant, la tenue mécanique de la matière active et son adhésion au support bidimensionnel sont généralement insuffisantes.

Afin d'améliorer la tenue mécanique et l'adhésion de la matière active au support tridimensionnel, le document EP-A-0 865 090 propose une électrode comprenant comme
10 liant un fluoroplastique tel que le polytétrafluoroéthylène (PTFE) et un agent de couplage de type silane.

Des électrodes positives de technologie plastifiée comportant un liant à base de styrène-acrylate ont été
15 développées. L'article paru dans Journal of The Electrochemical Society (152 (5) A905-A912 (2005)) divulgue en effet une électrode positive d'accumulateur nickel métal hydrure comprenant un feuillard d'acier nickelé tridimensionnel et un liant de type styrène-
20 acrylate. Cependant la durée de vie de cet accumulateur est de 1000 cycles à 25°C et de seulement 180 cycles à 45°C en raison de la décomposition du styrène-acrylate.

On cherche donc un accumulateur alcalin présentant une durée de vie en cyclage et/ou une durée de vie
25 calendaire améliorée (la vie calendaire correspond à la situation d'un accumulateur en stockage, non en fonctionnement), pour une température supérieure ou égale à 25°C, de préférence supérieure ou égale à 40°C.

30 RESUME DE L'INVENTION

L'invention concerne une électrode comprenant un support conducteur métallique et une pâte comprenant une matière électrochimiquement active et un liant ; ce liant comprenant :

- 35 a) un composé de type silane
b) un polymère comportant au moins un monomère acrylique, et représentant au moins environ 0,15% du poids de ladite pâte.

L'utilisation de silane améliore la durée de vie de l'accumulateur en cyclage et/ou la durée de vie calendaire pour une température supérieure ou égale à 25°C, de préférence supérieure ou égale à 40°C.

5 L'invention s'étend à un accumulateur à électrolyte alcalin comprenant une telle électrode.

EXPOSE DETAILLE DE MODES DE REALISATION DE L'INVENTION

L'article paru dans Journal of The Electrochemical Society (152 (5) A905-A912 (2005)) explique qu'un liant
10 d'électrode constitué de styrène-acrylate se dégrade rapidement lorsqu'il est utilisé dans les électrodes d'un accumulateur fonctionnant en cyclage à une température supérieure à 20°C. Ceci a pour conséquence de réduire la
15 durée de vie en cyclage de cet accumulateur. L'invention résout ce problème en substituant une partie du styrène-acrylate, par un composé de type silane. Pour que l'électrode conserve une bonne flexibilité, la substitution du polymère par le composé de type silane
20 doit néanmoins être limitée. Selon l'invention, le pourcentage massique du polymère comprenant un monomère acrylique doit être au moins environ 0,15%, de préférence au moins environ 0,30% et de préférence encore au moins environ 0,45 % du poids de la pâte.

25 Le composé de type silane mis en œuvre dans l'invention, est représenté par la formule : $X_p-Si(R)_{4-p}$ dans laquelle :

X est choisi dans le groupe comprenant un alkyle, substitué ou non par un halogène, un alcényle, un aryle,
30 un alkylaryle, un arylalkyle, un alcénylaryle, un arylalcényle, un époxy, une amine, une styrylamine, un méthacrylate.

R est choisi dans le groupe comprenant H, un halogène, un groupement hydroxy, alkoxy, acyloxy, un
35 alkyle cyclique, un aryle ou $-NR_2$ dans lequel R est H ou un alkyle.

p est 1, 2 ou 3.

Selon un mode de réalisation préféré, le composé de type silane est le glycidyloxypropyltrimethoxy-silane.

Le polymère comprenant au moins un monomère acrylique peut être choisi parmi le styrène-acrylate, le poly(méth)acrylate, le styrène-anhydride-maléique hydrolysé.

Les proportions massiques entre le polymère et le composé de type silane varient entre 95 % / 5% et 50 % / 50 %. Cela permet ainsi d'assurer des propriétés mécaniques adéquates à l'électrode (élasticité, cohésion intergrains et adhérence sur le collecteur de courant), tout en améliorant la résistance chimique du liant.

De préférence, la proportion massique du liant ajouté est comprise entre 0,16 et 3 % du poids de la pâte.

L'invention s'applique aux électrodes positives comme aux électrodes négatives d'un accumulateur alcalin.

La pâte déposée sur le collecteur de courant comprend généralement la matière électrochimiquement active, un ou plusieurs épaississants, le liant et généralement un ou plusieurs éléments conducteurs électroniques.

La matière électrochimiquement active de l'électrode positive peut être un hydroxyde de nickel contenant au moins un élément choisi parmi Zn, Cd ou Mg et au moins un élément choisi parmi Co, Mn, Al, Y, Ca, Sr, Zr, Cu. De préférence, cet hydroxyde possède une forme sphéroïdale et présente une granulométrie comprise entre 7 et 20 μm . L'hydroxyde de nickel peut être de façon préférentielle recouvert par un revêtement à base d'hydroxyde de cobalt éventuellement partiellement oxydé, ou associé à un composé conducteur, constitué principalement de $\text{Co}(\text{OH})_2$. D'autres composés tels que Co, CoO, LiCoO_2 , poudres métalliques, carbones, ZnO, Y_2O_3 , Yb_2O_3 , Nb_2O_3 peuvent être ajoutés à la matière active.

La matière électrochimiquement active de l'électrode négative peut être :

- un alliage hydrurable pouvant être du type AB_5 , A_2B_7 ou A_5B_{19} ,

- un composé à base de cadmium tel que CdO ou $Cd(OH)_2$.

5 L'électrode peut également comprendre un polymère cellulosique tel que la carboxyméthylcellulose (CMC), l'hydroxypropylmethylcellulose (HPMC), l'hydroxypropylcellulose (HPC), ou l'hydroxymethylcellulose (HEC), ou un polymère de type
10 Polyacideacrylique (PAAC).

Selon un mode de réalisation, des fibres conductrices ou non conductrices peuvent être ajoutées à l'électrode. De préférence, la quantité de fibres ajoutées est inférieure à 1,5 % du poids de la pâte. De
15 préférence, il s'agira de fibres de polymères de polypropylène par exemple, de diamètre compris entre 10 et 35 μm et de longueur inférieure à 2 mm.

Le support de l'électrode est un conducteur métallique. Il peut être un support bidimensionnel, par
20 exemple en nickel de type déployé ou un feuillard en acier nickelé, d'épaisseur comprise entre 20 μm et 100 μm ou un feuillard en acier nickelé mis en forme tridimensionnelle, d'épaisseur totale comprise entre 100 et 700 μm .

25 L'invention est aussi un accumulateur alcalin de type Nickel Cadmium ou Nickel Métal Hydrure par exemple, utilisant au moins une électrode plastifiée décrite ci-dessus (positive, négative ou les deux) et contenant un électrolyte à base de KOH et/ou NaOH et/ou LiOH et un
30 séparateur à base de fibres de polyoléfines non traitées, ou traitées par l'acide acrylique ou sulfonées ou à base de fibres de polyamide.

L'accumulateur peut être de type cylindrique ou prismatique, ouvert ou étanche (valve regulated), pour
35 des applications portables ou industrielles (automobile et éclairage de sécurité notamment).

L'invention concerne aussi l'utilisation d'une composition comprenant :

- a) un composé de type silane, et
 b) un polymère comportant au moins un monomère acrylique

dans la fabrication d'une électrode d'accumulateur afin
 5 d'améliorer la durée de vie calendaire et/ou la durée de
 vie en cyclage de cet accumulateur, à une température
 supérieure ou égale à 25°C, de préférence supérieure ou
 égale à 40°C.

10 EXEMPLES

Une première électrode positive de référence (P1)
 est réalisée avec une pâte ayant comme composition
 pondérale:

	Matière électrochimiquement active	88,2%
15	Matériau conducteur Co(OH)_2	10%
	Liant PTFE	1%
	Polymère cellulosique CMC	0,3%
	Y_2O_3	0,5%

La matière électrochimiquement active pulvérulente
 20 est constituée d'un hydroxyde à base de nickel, et
 contenant les substituants suivants : cobalt et zinc. La
 viscosité de la pâte est ajustée avec de l'eau. La pâte
 est introduite dans un support conducteur tridimensionnel
 qui est une mousse de nickel de porosité d'environ 95%.
 25 Une fois la pâte introduite dans le support, l'ensemble
 est séché afin d'en éliminer l'eau, laminé puis découpé
 pour obtenir l'électrode aux dimensions désirées.
 L'électrode finie, présente une porosité de 30% et un
 grammage de 16g/dm².

30

Une électrode positive plastifiée de référence (P2)
 est réalisée avec une pâte ayant pour composition
 pondérale :

	Matière électrochimiquement active	85,2%
35	Matériau conducteur Co(OH)_2	10%
	Liant PTFE	3%
	Polymère cellulosique CMC	0,3%
	Fibre polymère polypropylène	1,0%

Y₂O₃ 0,5%

La matière électrochimiquement active pulvérulente est constituée d'un hydroxyde à base de nickel, et contenant les substituants suivants : cobalt et zinc. La viscosité de la pâte est ajustée avec de l'eau. La pâte est déposée simultanément sur les deux faces d'un support métallique bidimensionnel (acier nickelé perforé d'épaisseur 75µm) de manière homogène. L'ensemble est ensuite séché afin d'en éliminer l'eau, puis laminé à l'épaisseur désirée et découpée pour obtenir une électrode positive. L'électrode finie, présente une porosité de 35% et un grammage de 16g/dm².

Une électrode positive plastifiée de référence (P3) est réalisée avec une pâte ayant pour composition pondérale :

Matière électrochimiquement active	87,2%
Matériau conducteur Co(OH) ₂	10%
Liant styrène-acrylate	1%
Polymère cellulosique CMC	0,3%
Fibre polymère polypropylène	1,0%
Y ₂ O ₃	0,5%

La matière électrochimiquement active pulvérulente est constituée d'un hydroxyde à base de nickel, et contenant les substituants suivants : cobalt et zinc. La viscosité de la pâte est ajustée avec de l'eau. La pâte est déposée simultanément sur les deux faces d'un support métallique bidimensionnel (acier nickelé perforé d'épaisseur 75µm) de manière homogène. L'ensemble est ensuite séché afin d'en éliminer l'eau, puis laminé à l'épaisseur désirée et découpée pour obtenir une électrode positive. L'électrode finie, présente une porosité de 35% et un grammage de 16g/dm².

Une électrode positive de l'invention (P4) est réalisée avec une pâte ayant pour composition pondérale :

Matière électrochimiquement active	87,2%
Matériau conducteur Co(OH) ₂	10%

	Liant styrène-acrylate	0,7%
	Glycidoxypropyltrimethoxy-Silane	0,3%
	Polymère cellulosique CMC	0,3%
	Fibre polymère polypropylène	1,0%
5	Y ₂ O ₃	0,5%

La matière électrochimiquement active pulvérulente est constituée d'un hydroxyde à base de nickel, et contenant les substituants suivants : cobalt et zinc. La viscosité de la pâte est ajustée avec de l'eau. La pâte est déposée simultanément sur les deux faces d'un support métallique bidimensionnel (acier nickelé perforé d'épaisseur 75µm) de manière homogène. L'ensemble est ensuite séché afin d'en éliminer l'eau, puis laminé à l'épaisseur désirée et découpé pour obtenir une électrode positive. L'électrode finie, présente une porosité de 35% et un grammage de 16g/dm².

Une électrode positive plastifiée de référence(P5) est réalisée avec une pâte ayant pour composition pondérale :

	Matière électrochimiquement active	88,1%
	Matériau conducteur Co(OH) ₂	10%
	Liant styrène-acrylate	0,10%
	Glycidoxypropyltrimethoxy-Silane	0,03%
25	Polymère cellulosique CMC	0,3%
	Fibre polymère polypropylène	1,0%
	Y ₂ O ₃	0,5%

La matière électrochimiquement active pulvérulente est constituée d'un hydroxyde à base de nickel, et contenant les substituants suivants : cobalt et zinc. La viscosité de la pâte est ajustée avec de l'eau. La pâte est déposée simultanément sur les deux faces d'un support métallique bidimensionnel (acier nickelé perforé d'épaisseur 75µm) de manière homogène. L'ensemble est ensuite séché afin d'en éliminer l'eau, puis laminé à l'épaisseur désirée et découpée pour obtenir une électrode positive. L'électrode finie, présente une porosité de 35% et un grammage de 16g/dm².

Une électrode positive de l'invention (P6) est réalisée avec une pâte ayant pour composition pondérale :

	Matière électrochimiquement active	87,2%
5	Matériau conducteur $\text{Co}(\text{OH})_2$	10%
	Liant Polyacrylate	0,7%
	Glycidoxypropyltriméthoxy-Silane	0,3%
	Polymère cellulosique CMC	0,3%
	Fibre polymère polypropylène	1,0%
10	Y_2O_3	0,5%

La matière électrochimiquement active pulvérulente est constituée d'un hydroxyde à base de nickel, et contenant les substituants suivants : cobalt et zinc. La viscosité de la pâte est ajustée avec de l'eau. La pâte est déposée simultanément sur les deux faces d'un support métallique bidimensionnel (acier nickelé perforé d'épaisseur 75 μm) de manière homogène. L'ensemble est ensuite séché afin d'en éliminer l'eau, puis laminé à l'épaisseur désirée et découpée pour obtenir une électrode positive. L'électrode finie, présente une porosité de 35% et un grammage de 16g/dm².

Une électrode négative de référence (N1) est réalisée avec une pâte ayant pour composition pondérale :

25	Matière électrochimiquement active	97,4%
	Liant Styrène-acrylate	1,0%
	Carbone	0,5%
	Polymère cellulosique CMC	0,3%
	Fibre polymère polypropylène	0,8%

La matière électrochimiquement active pulvérulente est un composé intermétallique de type AB_5 capable de former un hydrure, une fois chargé. La viscosité de la pâte est ajustée avec de l'eau. La pâte est déposée simultanément sur les deux faces d'un support métallique bidimensionnel (acier nickelé perforé d'épaisseur 50 μm) de manière homogène. L'ensemble est ensuite séché afin d'en éliminer l'eau, puis laminé à l'épaisseur désirée et découpée pour obtenir une électrode positive. L'électrode

finie, présente une porosité de 25% et un grammage de 19g/dm².

Une électrode négative de l'invention (N2) est
5 réalisée avec une pâte ayant pour composition pondérale :

Matière électrochimiquement active	97,4%
Liant Styrène-acrylate	0,7%
Glycidoxypropyltrimethoxy-Silane	0,3%
Carbone	0,5%
10 Polymère cellulosique CMC	0,3%
Fibre polymère polypropylène	0,8%

La matière électrochimiquement active pulvérulente est un composé intermétallique de type AB₅ capable de former un hydrure, une fois chargé. La viscosité de la
15 pâte est ajustée avec de l'eau. La pâte est déposée simultanément sur les deux faces d'un support métallique bidimensionnel (acier nickelé perforé d'épaisseur 50µm) de manière homogène. L'ensemble est ensuite séché afin d'en éliminer l'eau, puis laminé à l'épaisseur désirée et
20 découpée pour obtenir une électrode positive. L'électrode finie, présente une porosité de 25% et un grammage de 19g/dm².

Un test de tenue mécanique des électrodes ainsi
25 fabriquées est réalisé de la façon suivante : Chaque électrode est pesée, puis lachée d'une hauteur de 50 cm sur une surface plane. La chute est répétée 10 fois. Puis l'électrode est pesée de nouveau. Le résultat du test est exprimé comme le ratio de la masse initiale moins la
30 masse finale rapportée à la masse initiale. Une électrode sera d'autant plus solide que ce ratio sera faible et la tenue mécanique de l'électrode est considérée comme satisfaisante lorsque ce ratio est inférieur à 0,5%.

35 Les résultats du test mécanique sont indiqués dans le tableau 1 :

Tableau 1

Electrode	P1	P2	P3	P4	P5	P6	N1	N2
Support	Mousse	feuillard	feuillard	feuillard	feuillard	feuillard	feuillard	feuillard
PTFE	1%	3%	-	-	-	-	-	-
Styrène- acrylate	-	-	1%	0,7%	0,10%	-	1%	0,7%
Polyacrylate	-	-	-	-	-	0,7%	-	-
Silane	-	-	-	0,3%	0,03%	0,3%	-	0,3%
Test (%)	0,21	13	0,32	0,38	15	0,43	0,23	0,29

L'électrode P1 comprend un support tridimensionnel, qui est une mousse de nickel, et du PTFE comme liant. P1 présente une stabilité mécanique satisfaisante.

5 L'électrode P2 comprend un support bidimensionnel, qui est un feuillard et 3% de PTFE comme liant. P2 présente une stabilité mécanique médiocre qui ne permet pas d'effectuer un montage en accumulateur cylindrique.

10 L'électrode P3 comprend un support bidimensionnel, qui est un feuillard, et 1% de styrène-acrylate comme liant.

Dans l'électrode P4, en comparaison avec l'électrode P3, une fraction du liant de styrène-acrylate a été remplacée par du silane dont le pourcentage massique représente 0,3% du poids de la pâte. La perte de masse de matière active mesurée au cours du test passe de 0,32 % à 15 0,38 % ce qui correspond à une dégradation de la tenue mécanique d'environ 20%. Toutefois, la dégradation de la tenue mécanique reste dans les limites acceptables car la perte de masse reste inférieure à 0,5 %.

20 L'électrode P5 qui est hors du domaine de l'invention présente un taux de liant global de 0,13% dont 0,03% de silane. Dans ce cas, la tenue mécanique de l'électrode est insuffisante pour effectuer un montage en accumulateur cylindrique.

25 En comparant les résultats obtenus avec les électrodes négatives N1 et N2, on constate que la substitution d'une partie du styrène-acrylate par du silane a pour effet d'augmenter la perte de masse de matière active ; celle-ci passe de 0,23 % à 0,29 %, soit 30 une augmentation de 26 %. Toutefois, cette dégradation de la tenue mécanique reste acceptable car la perte de masse reste inférieure à 0,5 %.

L'augmentation de la perte de masse provoquée par le remplacement d'une partie du styrène-acrylate par du 35 silane n'entraîne pas de baisse de la durée de vie d'un accumulateur possédant au moins une électrode selon l'invention. Au contraire, la durée de vie d'un accumulateur possédant au moins une électrode selon

l'invention, présente une durée de vie élevée en cyclage à 40°C. Ceci est démontré par les tests électriques suivants :

Un générateur électrochimique secondaire étanche NiMH de format AA, dont l'électrode positive est l'électrode à capacité limitante, et dont la capacité nominale est de 1200 mAh, est constitué des électrodes positive et négative décrites ci-dessus. Une électrode positive est accolée à une électrode négative dont elle est isolée par un séparateur non-tissé de polypropylène pour former le faisceau électrochimique. Le faisceau ainsi spiralé est inséré dans un godet métallique et imprégné d'un électrolyte alcalin qui est une solution alcaline aqueuse constituée d'un mélange d'hydroxyde de potassium KOH 7,5N, d'hydroxyde de sodium NaOH 0,4N et d'hydroxyde de lithium LiOH 0,5N pour constituer les accumulateurs A, B, C, D et E. La composition de chacun des accumulateurs est décrite dans le tableau 2.

Référence	A	B	C	D	E
Electrode Positive	P1	P3	P4	P6	P4
Electrode Négative	N1	N1	N1	N1	N2

20

Tableau 2

La composition de liant selon l'invention confère aux électrodes une bonne flexibilité. Elle permet d'effectuer un enroulement spiralé de ces électrodes dans un accumulateur de format cylindrique.

Performances électrochimiques :

Après un repos de 48 heures à température ambiante, une formation électrique des accumulateurs est effectuée dans les conditions suivantes :

Cycle 1 :

Repos pendant 2 h à 85°C

Charge à $0,025I_c$ pendant 8h à 80°C, où I_c est le courant nécessaire pour décharger la capacité nominale C du générateur en 1 h.

5 Repos pendant 2 h à 20°C

Charge de 3 h au courant de $0,33I_c$

Décharge à $0,2I_c$ jusqu'à une tension de 1V

Cycles 2 à 10 :

Charge de 16 h au courant de $0,1I_c$

10 Décharge à $0,2I_c$ jusqu'à une tension de 1V

Cycle 11 :

Charge de 72 minutes au courant de I_c

Décharge à I_c jusqu'à une tension de 1V

15 Après les 11 cycles initiaux, la moitié des accumulateurs subit le test de cyclage 1 et l'autre moitié le test de cyclage 2.

Test de cyclage 1 :

20 T=20°C

Conditions de cyclage :

Charge pendant 66 minutes au courant de C à 20°C

Décharge à I_c à 20°C jusqu'à une tension de 1V

25 Test de cyclage 2 :

T=40°C

Conditions de cyclage :

Charge pendant 66 minutes au courant de C à 40°C

Décharge à I_c à 40°C jusqu'à une tension de 1V

30

La durée de vie des accumulateurs est déterminée par le nombre de cycles réalisé jusqu'à ce que la capacité de l'accumulateur devienne inférieure à 80% de la capacité nominale. Les résultats des tests électriques sont

35 indiqués dans le tableau 3 :

Référence	A	B	C	D	E
Electrode Positive	P1	P3	P4	P6	P4
Electrode Négative	N1	N1	N1	N1	N2
Rendement de l'électrode positive Au cycle 10 (mAh/g)	253	254	253	254	253
Rendement de l'électrode positive Au cycle 11 (mAh/g)	244	243	243	242	245
Durée de vie (cycles) au Test 1 à 20°C	730	715	725	718	740
Durée de vie (cycles) au Test 2 à 40°C	512	146	488	492	685

Tableau 3

Les accumulateurs C, D et E comprennent une électrode positive selon l'invention. La durée de vie de ces accumulateurs à l'issue du test 2 est élevée car elle est de 488, 492 et 685 cycles respectivement, en comparaison avec 146 cycles obtenus pour l'accumulateur B.

L'accumulateur E comprend une électrode positive et une électrode négative selon l'invention. Sa durée de vie à 40°C est la plus élevée : elle est de 685 cycles.

On comprend donc que la substitution, dans l'électrode positive ou négative, d'une fraction du polymère comprenant le monomère acrylique par un silane, permet d'améliorer la durée de vie de l'accumulateur en test de cyclage à 40°C. Elle ne dégrade ni le rendement de l'électrode, ni la durée de vie de l'accumulateur en cyclage à 20°C.

On peut donc en déduire que dans le cas d'un liant comprenant un polymère comprenant un monomère acrylique, et un composé de type silane, la bonne tenue mécanique de l'électrode n'est pas le seul facteur permettant
5 d'obtenir une durée de vie élevée de l'accumulateur. En effet, on a montré dans le Tableau 1 que la substitution d'une fraction du polymère de styrène-acrylate par du silane dégradait la tenue mécanique de l'électrode (comparaison de l'électrode P4 avec l'électrode P3 et de
10 l'électrode N2 avec l'électrode N1). Néanmoins, les essais de durée de vie d'un accumulateur comprenant une électrode dans laquelle une fraction du polymère comprenant un monomère acrylique a été substituée par du silane, ont montré que la durée de vie de l'accumulateur
15 était élevée même pour une température de cyclage de 40°C.

REVENDEICATIONS

1. Electrode comprenant un support conducteur métallique et une pâte comprenant une matière électrochimiquement active et un liant ; ce liant comprenant :
- 5 a) un composé de type silane, et
b) un polymère comportant au moins un monomère acrylique, et représentant au moins environ 0,15% du poids de ladite pâte.
- 10 2. Electrode selon la revendication 1, dans laquelle le polymère représente au moins environ 0,3%, de préférence au moins environ 0,45% du poids de ladite pâte.
- 15 3. Electrode selon l'une des revendications 1 ou 2, dans laquelle le support conducteur est bidimensionnel.
4. Electrode selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le composé de type silane a pour formule : $X_p-Si(R)_{4-p}$ dans laquelle :
- 20 X est choisi dans le groupe comprenant un alkyle, substitué ou non par un halogène, un alcényle, un aryle, un alkylaryle, un arylalkyle, un alcénylaryle, un arylalcényle, un époxy, une amine, une styrylamine, un méthacrylate.
- 25 R est choisi dans le groupe comprenant H, un halogène, un groupement hydroxy, alkoxy, acyloxy, un alkyle cyclique, un aryle ou $-NR_2$ dans lequel R est H ou un alkyle.
- 30 p est 1, 2 ou 3.
5. Electrode selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le composé de type silane est le glycidyloxypropyltrimethoxy-silane.
- 35 6. Electrode selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle polymère est choisi parmi le

styrène-acrylate, le poly(méth)acrylate, le styrène-anhydride-maléique hydrolysé.

7. Electrode selon l'une des revendications
5 précédentes, dans laquelle les proportions massiques entre le polymère et le composé de type silane varient entre 95 % / 5 % et 50 % / 50 %.
8. Electrode selon l'une des revendications
10 précédentes, dans laquelle la proportion massique du liant est comprise entre 0,16 et 3 % du poids de la pâte.
9. Electrode selon l'une des revendications
15 précédentes, comprenant en outre des fibres.
10. Electrode selon la revendication 9, dans laquelle les fibres sont des fibres de polypropylène.
11. Electrode selon la revendication 9 ou 10, dans
20 laquelle la quantité de fibres ajoutées est inférieure à 1,5 % du poids de la pâte.
12. Electrode selon l'une des revendications
25 précédentes, dans laquelle la matière électrochimiquement active est un composé à base d'hydroxyde de nickel.
13. Electrode selon l'une des revendications 1 à 11,
dans laquelle la matière électrochimiquement active est un alliage hydrurable.
30
14. Electrode selon l'une des revendications 1 à 11,
dans laquelle la matière électrochimiquement active est un composé à base de cadmium.
- 35 15. Accumulateur à électrolyte alcalin comprenant une électrode selon l'une quelconque des revendications précédentes.

16. Utilisation d'une composition comprenant :
- a) un composé de type silane, et
 - b) un polymère comportant au moins un monomère acrylique dans la fabrication d'une électrode d'accumulateur, afin
- 5 d'améliorer la durée de vie calendaire ou en cyclage de l'accumulateur à une température supérieure ou égale à 25°C.
17. Utilisation d'une composition selon la revendication
- 10 16, dans laquelle le silane et/ou le polymère est selon l'une quelconque des revendications 4, 5 ou 6.



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 679477
FR 0602446

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
D,A	EP 0 865 090 A1 (FURUKAWA BATTERY CO LTD [JP]) 16 septembre 1998 (1998-09-16) * le document en entier * -----	1-17	
A	EP 0 809 314 A2 (CANON KK [JP]) 26 novembre 1997 (1997-11-26) * le document en entier * -----	1-17	
A	EP 0 584 987 A1 (NIPPON OIL CO LTD [JP]) 2 mars 1994 (1994-03-02) * le document en entier * -----	1-17	
A	EP 0 652 602 A2 (SUMITOMO CHEMICAL CO [JP]) 10 mai 1995 (1995-05-10) * le document en entier * -----	1-17	
A	US 2004/058240 A1 (CHRISTENSEN LEIF [US]) 25 mars 2004 (2004-03-25) * le document en entier * -----	1-17	
A	US 2002/122950 A1 (EHRlich GRANT M [US] ET AL) 5 septembre 2002 (2002-09-05) * le document en entier * -----	1-17	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			H01M
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		20 octobre 2006	Koessler, Jean-Luc
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0602446 FA 679477**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 20-10-2006

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0865090	A1	16-09-1998	WO 9720356 A1	05-06-1997
EP 0809314	A2	26-11-1997	AUCUN	
EP 0584987	A1	02-03-1994	CA 2101872 A1 DE 69321795 D1 DE 69321795 T2 US 5382482 A	08-02-1994 03-12-1998 25-03-1999 17-01-1995
EP 0652602	A2	10-05-1995	CA 2133277 A1 CN 1112733 A DE 69430941 D1 DE 69430941 T2 US 5571638 A	31-03-1995 29-11-1995 14-08-2002 20-02-2003 05-11-1996
US 2004058240	A1	25-03-2004	AU 2003258306 A1 CA 2498901 A1 CN 1682393 A EP 1547171 A2 JP 2006500738 T WO 2004027898 A2	08-04-2004 01-04-2004 12-10-2005 29-06-2005 05-01-2006 01-04-2004
US 2002122950	A1	05-09-2002	AUCUN	