

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 16924

(54)

Electrode négative pour accumulateurs alcalins.

(51)

Classification internationale (Int. Cl. ³). H 01 M 4/36, 4/24.

(22)

Date de dépôt..... 31 juillet 1980.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée :

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 5 du 5-2-1982.

(71)

Déposant : SAFT - SOCIETE DES ACCUMULATEURS FIXES ET DE TRACTION, société
anonyme, résidant en France.

(72)

Invention de : Jean-Michel Dauchier.

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Danièle Laroche, SOSPI,
14-16, rue de la Baume, 75008 Paris.

Electrode négative pour accumulateurs alcalins

L'invention concerne une électrode négative pour les accumulateurs à électrolyte alcalin et plus particulièrement une électrode dont la matière active est à base de fer.

5 De telles électrodes sont connues depuis le début du siècle où elles ont été brevetées par Edison et par Jungner, et exploitées dans l'accumulateur dit Edison. L'électrode fer de type à pochettes de cet accumulateur se distingue par une grande robustesse et une grande longévité, mais ses défauts sont une inaptitude aux décharges
10 rapides et de très mauvaises performances à basse température. Vers 1950 la Demanderesse a mis au point une électrode dont la masse active était constituée à l'état neuf d'un mélange intime fritté de magnétite et de cuivre, ce dernier sous forme de cristaux aciculaires ou dendritiques. Les plaques ainsi obtenues avaient une meilleure aptitude
15 aux décharges rapides que l'électrode Edison et des performances au froid très améliorées. Mais la présence de cuivre présente des inconvénients : d'une part il est impératif que le cuivre ne passe pas en solution pour ne pas empoisonner l'électrode positive, et pour cela le fer ne doit jamais être complètement déchargé, d'autre
20 part le poids de cuivre non électrochimiquement actif grève lourdement la capacité spécifique de la masse active, ainsi du reste que son coût.

La présente invention a pour but de remédier à ces inconvénients.

Elle a pour objet une électrode négative pour accumulateurs
25 à électrolyte alcalin comportant une matière active à base de fer, caractérisée par le fait que ladite matière active comprend une addition d'un produit choisi dans le groupe du zinc et de l'oxyde de zinc.

Il s'agit bien entendu d'une électrode négative telle qu'elle se présente au moment de la construction de l'accumulateur, de même
30 que l'électrode magnétite cuivre mise au point en 1950 n'avait cette composition qu'avant toute opération de charge ou décharge sur l'accumulateur.

Bien que la matière active selon l'invention puisse comporter du fer plus ou moins oxydé, selon une réalisation préférée le fer
35 se présente sous forme de magnétite et dans ce cas la teneur en zinc la plus avantageuse est comprise entre 5 et 15% en poids du mélange.

- 2 -

Selon une réalisation avantageuse, la masse active de l'électrode comporte un liant qui peut être un polymère résistant aux alcalis tel que le polytétrafluoréthylène dont la proportion est de préférence inférieure à 10% en poids.

5 L'invention a également pour objet un accumulateur alcalin ayant une électrode positive dont la matière active est de l'hydroxyde ou de l'oxyde de nickel, un électrolyte constitué par une solution de potasse et une électrode négative telle que décrite ci-dessus.

10 L'invention sera mieux comprise à l'aide de la description ci-après d'un exemple de réalisation d'une électrode selon l'invention.

Des masses négatives selon l'invention ont été préparées en mélangeant de la magnétite pulvérulente Fe_3O_4 avec soit 5% de zinc, soit 6,2% d'oxyde de zinc, ce qui donne la même quantité de zinc dans le mélange, puis avec 2% de polytétrafluoréthylène. D'autres masses négatives mais sans addition de zinc ont également été préparées.

15 Ces diverses masses ont été employées pour former des électrodes négatives par incrustation d'un support métallique. Chaque électrode avait $0,132 \text{ dm}^2$ de surface et contenait 3,1g de masse active négative. Les électrodes négatives ont été opposées à des électrodes positives frittées à l'hydroxyde de nickel ayant une capacité supérieure à la capacité théorique des électrodes négatives, dans des accumulateurs d'essai à électrolyte alcalin.

20 Ces accumulateurs ont été soumis à des cycles de charge et décharge et ont donné les résultats qui sont résumés dans le tableau ci-après. Remarquons que les accumulateurs selon l'invention ayant donné les mêmes résultats, que l'addition ait été du zinc ou de l'oxyde de zinc, ils ne sont pas différenciés sur ce tableau.

On voit que dans tous les cas la capacité des accumulateurs selon l'invention est bien supérieure à celle des autres et qu'en particulier la capacité augmente beaucoup plus vite au cours du cyclage.

30 Au cycle 26 la décharge a été menée à basse température (10°C) et l'on voit qu'alors que la diminution de capacité des accumulateurs sans zinc est de 23% par rapport au cycle 24, la diminution n'est que de 4% pour les accumulateurs selon l'invention.

35 Les électrodes négatives selon l'invention donnent donc des résultats très intéressants, surtout pour la rapidité de formation et la capacité à basse température.

- 3 -

Bien entendu l'invention n'est pas limitée aux quelques exemples de réalisation qui viennent d'être décrits.

T A B L E A U

5		Capacité en mAh active négative le collecteur.	par gramme de masse enduite sur
		Accumulateurs à électrodes négatives sans zinc.	Accumulateurs selon l'invention
10	Cycle 1. Charge 8 heures $25\text{mA}/\text{cm}^2$ Décharge $5\text{mA}/\text{cm}^2$	75	130
	Cycle 2. Charge 15 heures $10\text{mA}/\text{cm}^2$ Décharge $10\text{mA}/\text{cm}^2$	70	170
	Cycle 3. " "	90	210
15	Cycle 5. " "	135	240
	Cycle 24 Charge 10 heures $10\text{mA}/\text{cm}^2$ Décharge $10\text{mA}/\text{cm}^2$	235	250
	Cycle 26 Charge 10 heures $10\text{mA}/\text{cm}^2$ Décharge 10°C $25\text{mA}/\text{cm}^2$	170	240

REVENDICATIONS

- 1/ Electrode négative pour accumulateurs à électrolyte alcalin comportant une matière active à base de fer, caractérisée par le fait que ladite matière active comprend une addition d'un produit choisi dans le
- 5 groupe du zinc et de l'oxyde de zinc.
- 2/ Electrode négative selon la revendication 1, caractérisée par le fait que ladite matière active est formée à partir d'un mélange de magnétite et dudit produit dans les proportions de 5 à 15% en poids de zinc dans le mélange.
- 10 3/ Electrode négative selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comporte une matière active composée de ladite matière active et d'un liant à raison de moins de 10% de liant en poids de masse active.
- 4/ Electrode négative selon la revendication 3, caractérisée par
- 15 le fait que ledit liant est du polytétrafluoréthylène.
- 5/ Electrode négative selon la revendication 4, caractérisée par le fait que la proportion de polytétrafluoréthylène dans la masse est de 2% en poids.
- 6/ Accumulateur ayant pour électrolyte une solution de potasse, pour
- 20 électrode positive une électrode dont la matière active est l'hydroxyde ou l'oxyde de nickel, caractérisé par le fait qu'il a pour électrode négative une électrode selon l'une des revendications précédentes.