

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 472 842

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 79 17540**

-
- (54) Structure d'électrode pour générateur électrochimique.
- (51) Classification internationale (Int. Cl. 3). H 01 M 4/26, 10/30.
- (22) Date de dépôt..... 6 juillet 1979.
- (33) (32) (31) Priorité revendiquée :
- (41) Date de la mise à la disposition du public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 27 du 3-7-1981.
- (71) Déposant : SORAPEC : SOCIETE DE RECHERCHES ET D'APPLICATIONS ELECTROCHIMIQUES, résidant en France.
- (72) Invention de : Denis Doniat.
- (73) Titulaire : *Idem* (71)
- (74) Mandataire : Jacques Doniat,
192, rue Carnot, 94120 Fontenay sous Bois.
-

La présente invention concerne les générateurs électrochimiques. Elle constitue une conception et une réalisation nouvelles d'électrodes destinées à être utilisées dans des accumulateurs à milieu électrolytique liquide.

Nombreux sont actuellement les travaux qui visent à promouvoir des accumulateurs caractérisés par une énergie massique et une puissance massique élevées. Deux voies principales sont alors étudiées : celle des couples électrochimiques incompatibles avec un électrolyte aqueux ; celle des couples plus conventionnels dont la température de fonctionnement est voisine de la température ambiante.

10 Pour la première voie, même les systèmes qui apparaissent les plus prometteurs (Na-S et SFe-Li par exemple) ne semblent pouvoir fournir, en dépit d'une énergie massique théorique très élevée, qu'une énergie massique pratique de l'ordre de 100 Wh/kg. Ils sont par ailleurs pénalisés tant par leur coût au kWh que par la température élevée à laquelle s'effectue leur fonctionnement qui
15 limite considérablement leurs types possibles d'utilisations.

Pour ce qui concerne les accumulateurs fonctionnant à une température proche de l'ambiente et compatibles avec un milieu électrolytique aqueux, on peut retenir, outre le couple Pb-PbO₂, certains systèmes qui opèrent en milieu alcalin avec, comme anodes, des électrodes de fer, d'hydrures ou de zinc. Les
20 cathodes envisageables peuvent être, selon les cas, des électrodes à oxygène ou des électrodes d'hydroxyde de nickel notamment.

Concernant les anodes de fer ou d'hydrures et les électrodes à oxygène dites réversibles, des problèmes fondamentaux demandent encore à être résolus avant que ne puisse être envisagée une mise au point de générateurs faisant
25 appel à ces éléments. Pour ce qui est de l'anode de zinc, à priori très intéressante tant par son potentiel que par sa capacité théorique, elle n'apparaît actuellement utilisable que sous forme dispersée si l'on veut pouvoir lui faire atteindre un nombre de cycles de décharge suffisant....

La présente invention a pour objet d'offrir une réponse nouvelle à la recherche d'accumulateurs susceptibles de fournir une énergie massique et une puissance massique élevées. Elle rend possible la réalisation de tels générateurs en innovant au niveau de la structure même des électrodes, pour des couples classiques d'électrodes. Ainsi, cette nouvelle conception de structure d'électrode peut-elle être appliquée dans le cas de générateurs nickel-cadmium notamment. Elle peut l'être également à des électrodes de fer et sera de nature à rendre concevable l'utilisation de générateurs fer-nickel dès lors que des progrès décisifs auront été enregistrés quant aux caractéristiques de l'électrode de fer. D'une manière générale, la présente invention est susceptible de trouver des applications pour la réalisation des électrodes utilisées dans
35 les générateurs électrochimiques à électrolyte liquide.

L'invention qui fait l'objet du présent brevet consiste en une conception nouvelle de structure d'électrode. Selon cette invention, on réalise l'électrode dans une structure microporeuse non conductrice de faible épaisseur, par dépôt d'une couche métallique destinée à assurer la collecte du courant,
5 puis d'une couche du matériau actif de l'électrode.

Une électrode ainsi réalisée est destinée à offrir un certain nombre d'avantages dont la recherche conditionne le choix des éléments entrant dans son élaboration.

L'objectif à atteindre étant d'obtenir une énergie et une capacité mas-
10 siques importantes, le substrat choisi est une structure poreuse de faible densité qui peut se présenter sous la forme soit d'un film microporeux, soit d'un feutre de fibres enchevêtrées non tissées, soit d'un tissu. Son poids doit être faible par rapport à celui du matériau d'électrode. Par ailleurs, sa surface réelle, surface développée du substrat dans toute son épaisseur, doit se
15 situer dans un rapport élevé par rapport à la surface apparente. Le substrat pourra être constitué par tout matériau léger non conducteur et chimiquement inerte dans les conditions d'utilisation, tels par exemple du polychlorure de vinyl, du polypropylène ou du nylon. Dans le cas de films microporeux, la dimension des pores est choisie de manière à obtenir une surface développée qui
20 soit la plus grande possible, ce qui conduit à retenir une très petite taille de pores, sans pour autant exagérer ce caractère qui risquerait d'amener à un colmatage des cavités et donc à une réduction de la surface réelle et de la porosité globale lors des dépôts du collecteur de charges et de la matière active d'électrode. Pour ces raisons, le choix se porte de préférence sur un
25 matériau dont les pores ont un diamètre compris entre 3 et 30 microns. Afin également que le rapport surface développée sur surface apparente soit le plus élevé possible, il convient que la valeur de la porosité soit forte, en l'occurrence qu'elle ne soit pas de préférence inférieure à 50 %. Enfin, il convient de limiter l'épaisseur du microporeux à une valeur qui ne dépasse pas
30 de préférence 500 microns. La raison en est que les dépôts qui sont réalisés pour l'élaboration de l'électrode, doivent l'être sur la totalité de la surface développée du substrat microporeux, c'est-à-dire dans toute l'épaisseur de ce support, à l'intérieur de chacun des pores de celui-ci. Il n'est par conséquent pas possible de donner au substrat une épaisseur trop importante
35 qui interdirait la réalisation de ces dépôts dans tout son volume. Dans le cas de l'utilisation, comme substrat, d'un feutre ou d'un tissu perméable, il convient en fonction des mêmes critères, de déterminer le diamètre des fibres, la compacité de leur enchevêtrement et l'épaisseur du matériau.

Sur le substrat poreux ainsi choisi, on réalise dans un premier temps
40 un dépôt métallique destiné à assurer la conduction des charges électriques :

il s'agit de constituer un collecteur de courant. La métallisation est réalisée par dépôt chimique de nickel. Le procédé utilisé peut être notamment celui de Kanigen. Un dépôt complémentaire de nickel peut être effectué sur le premier, par voie électrochimique. L'ensemble de ces dépôts doit être réalisé de manière à ne pas provoquer de colmatage de la structure, c'est-à-dire qu'il doit être le plus uniforme possible et que son épaisseur est de l'ordre du micron ou de quelques microns. Celle-ci est par ailleurs déterminée de façon telle que, compte tenu de la dimension des électrodes et du mode de collecte (frontale ou marginale), les chutes ohmiques dans ce collecteur soient négligeables.

Une fois réalisé le collecteur de courant par métallisation du substrat mince microporeux, on procède, dans tout son volume sur la totalité de la surface développée nickelée, au dépôt d'une couche de matière active d'électrode. La nature de ce dépôt est bien évidemment fonction de la nature de l'électrode que l'on désire constituer. En tout état de cause, son épaisseur doit être calculée de manière à ne pas réduire de façon sensible la porosité de l'ensemble et la surface développée.

On s'attachera, à titre d'exemple non limitatif d'application de la technologie qui fait l'objet du présent brevet, à mettre en évidence les caractéristiques et avantages de celle-ci dans le cas de son emploi pour la réalisation des négatives et des positives d'un générateur nickel-cadmium. Naturellement, il est parfaitement concevable de n'utiliser la technologie que l'on revendique ici que pour la réalisation d'un seul des deux types d'électrodes d'un générateur, en l'occurrence dans l'exemple décrit ci-dessous, pour les positives de nickel ou pour les négatives de cadmium, les électrodes de l'autre polarité pouvant être conçues selon une quelconque autre technique.

Il convient, avant d'entrer dans la description des électrodes d'un accumulateur nickel-cadmium, selon l'invention, de justifier le choix qui a été fait de cet exemple. En effet, cet accumulateur est généralement connu comme performant mais particulièrement coûteux, notamment à cause des électrodes de cadmium. Ce handicap économique limite actuellement les utilisations du couple Ni-Cd à des domaines très restreints.

En fait, un examen attentif fait apparaître que l'importance du coût de ce type de générateur n'est pas le fait du prix du cadmium, mais se trouve essentiellement liée aux techniques connues de mise en œuvre des composants, notamment dans le cas de l'utilisation d'électrodes minces frittées.

Par ailleurs, s'il est vrai que l'électrode de cadmium se caractérise par un potentiel négatif peu élevé (tout comme les électrodes de fer ou d'hydrures), ce handicap est largement compensé par l'aptitude de cette électrode à fonctionner sous des régimes de charge et de décharge sévères, qualité qui rend l'accumulateur Ni-Cd particulièrement apte aux demandes de puissance.

Enfin si l'on considère la capacité massique des électrodes de nickel et de cadmium, on constate que, en faisant appel aux techniques actuellement les plus élaborées; elle demeure, pour chacune des deux électrodes, inférieure à 120 Ah/kg. Les capacités massiques théoriques sont pourtant de 294 Ah/kg pour l'hydroxyde de nickel et de 480 Ah/kg pour le cadmium. La perte constatée au niveau pratique par rapport à l'énergie massique théorique est donc très importante. Ceci tient, certes, à des rendements faradiques bien inférieurs à l'unite, mais aussi à un rapport masse active/collecteur, en poids, particulièrement défavorable. Il apparaît que le couple Ni-Cd pourrait être utilisé pour la réalisation d'accumulateurs d'un coût comparable à celui du couple Pb-PbO₂ et de capacité massique élevée (supérieure à 200 Ah par électrode) à la condition d'adopter une technologie d'électrodes qui permette de rendre négligeable le poids des matières non actives par rapport à celui des matières actives dans la composition des électrodes. Par l'utilisation d'une masse réduite de composants inactifs (substrats, collecteurs, séparateurs) on accède à un meilleur rendement des matières actives.

Afin d'atteindre cet objectif, des électrodes de nickel et de cadmium ont été réalisées selon l'invention. On en donne ici une description à titre d'exemple non limitatif de l'invention.

La positive de nickel est constituée en utilisant pour substrat microporeux, un feutre de nylon d'une épaisseur d'environ trois dixièmes de millimètre et d'un poids de 6 mg/cm² de surface apparente. On réalise une métallisation de la totalité de la surface développée, c'est-à-dire à la surface des fibres dans toute l'épaisseur du feutre par dépôt chimique de nickel selon le procédé Kanigen. Afin de renforcer ce premier dépôt, on le complète par un nickelage électrochimique selon une technique classique. Une fois réalisés ces deux dépôts, le collecteur de courant pèse environ 25 mg/cm² de surface apparente. On procède alors au dépôt de la matière active de l'électrode, l'hydroxyde de nickel, qui peut être effectué par exemple selon une voie électrochimique classique, la réduction électrolytique des nitrates de nickel. On dépose ainsi environ 70 mg d'hydroxyde de nickel par cm² de surface apparente, ce qui conduit à un poids total de l'électrode d'environ 95 mg/cm² de surface apparente. Son utilisation en cycles de charge et décharge sous un régime de C₂ fait apparaître une capacité de l'électrode voisine de 20 mAh/cm² de surface apparente, soit une capacité spécifique, pour cette électrode, supérieure à 200 Ah/kg.

De son côté, la négative de cadmium est réalisée à partir du même substrat microporeux sur lequel on effectue, comme pour la positive, les opérations de nickelage chimique et électrochimique. Signalons que le substrat utilisé pour la négative peut être choisi plus mince que celui qui est employé

pour la réalisation de la positive, dans la mesure où la capacité massique du cadmium est approximativement deux fois supérieure à celle de l'hydroxyde de nickel. On dépose ensuite le cadmium sur l'ensemble de la surface développée nickelée, selon une voie électrochimique. Ce dépôt représente un poids d'environ 45 mg de cadmium par cm² de surface apparente, ce qui conduit à un poids total de l'électrode d'environ 70 mg/cm². En fonctionnement en cycles de charge et décharge sous un régime de $\frac{C}{2}$, la capacité de l'électrode apparaît comme étant ici encore d'environ 20 mAh/cm² de surface apparente, ce qui correspond à une capacité spécifique légèrement inférieure à 300 Ah/kg.

Compte tenu du poids de l'électrolyte imprégnant les deux électrodes conçues selon l'invention, du poids du séparateur (feutre mince de PVC ou de nylon par exemple) et de celui de l'électrolyte l'imprégnant, le poids de l'ensemble des éléments actifs d'un accumulateur Ni-Cd selon l'invention est d'environ 230 mg/cm². Sa capacité massique se situe à environ 90 Ah/kg. La tension enregistrée, au cours de cycles au régime $\frac{C}{2}$, aux bornes du générateur, est d'environ 1,15 V. Les éléments actifs d'un tel générateur offrent donc une énergie spécifique massique voisine de 100 Wh/kg. Si l'on tient compte du fait que la réalisation d'un accumulateur complet grèverait d'environ 20 % le bilan pondéral défini (poids du bac, des bornes, ...), on peut admettre que le générateur complet peut offrir une énergie massique d'environ 80 Wh/kg.

Il convient de souligner à ce stade que ces calculs portent sur un système dont les caractéristiques, propres aux composants, peuvent être optimisées en fonction des différents critères définis dans la description et que l'on peut considérer que les valeurs indiquées dans l'exemple cité sont des valeurs basses.

Un générateur Ni-Cd réalisé selon l'invention et tel, par exemple, que décrit dans l'illustration qui vient d'être donnée, est d'une mise en œuvre considérablement plus simple que ceux qui font appel aux techniques classiques. Son coût se trouve réduit dans des proportions très importantes, ce qui permet d'ouvrir au générateur Ni-Cd des domaines nouveaux et vastes d'application.

On peut enfin citer brièvement comme autre type d'électrode susceptible d'être avantageusement réalisée selon l'invention, l'électrode de fer. En effet, avec un film microporeux présentant 70 % de porosité, d'une épaisseur de 150 microns, ayant des pores d'un diamètre d'environ 10 microns, il est possible de réaliser une électrode de fer offrant une capacité de l'ordre de 400 Ah/kg de fer, en effectuant un dépôt de 3 à 4 mg de fer par cm² de surface apparente de substrat.

Naturellement, et comme il résulte d'ailleurs largement de ce qui

précède, l'invention n'est limitée ni aux exemples de réalisation ni aux modes d'obtention qui ont été décrits, mais en embrasse toutes les variantes.

Revendications

- 1 - Structure d'électrode de générateur électrochimique caractérisée en ce qu'elle est réalisée à partir d'un substrat mince non conducteur à structure microporeuse, métallisé dans un premier temps afin de constituer le collecteur de charges sur la totalité de sa surface développée, c'est-à-dire dans toute son épaisseur, par dépôt de nickel, sur lequel est ensuite réalisé, sur l'ensemble de la surface développée, c'est-à-dire dans toute l'épaisseur du substrat, un dépôt mince de la matière active d'électrode de telle sorte que ne soient réduites de façon sensible ni la porosité du substrat ni sa surface développée.
- 2 - Structure d'électrode selon la revendication 1, caractérisée en ce que le substrat utilisé est un film microporeux non conducteur.
- 3 - Structure d'électrode selon la revendication 1, caractérisée en ce que le substrat microporeux utilisé est une structure fibreuse non tissée mince.
- 4 - Structure d'électrode selon la revendication 1, caractérisée en ce que le substrat microporeux utilisé est une structure fibreuse tissée mince.
- 5 - Structure d'électrode selon la revendication 1, et l'une quelconque des revendications 2, 3 et 4, caractérisée en ce que le collecteur de courant est réalisé par métallisation du substrat dans toute son épaisseur par dépôt chimique de nickel suivi d'un dépôt électrochimique du même métal.
- 6 - Structure d'électrode selon la revendication 1, et l'une quelconque des revendications 2, 3 et 4, caractérisée en ce que, dans le substrat nickelé, on réalise un dépôt mince de cadmium, sur la totalité de la surface développée nickelée du substrat, c'est-à-dire dans toute l'épaisseur de celui-ci.
- 7 - Structure d'électrode selon la revendication 1 et l'une quelconque des revendications 2, 3 et 4, caractérisée en ce que, dans le substrat nickelé, on réalise un dépôt mince d'hydroxyde de nickel, sur la totalité de la surface développée nickelée du substrat, c'est-à-dire dans toute l'épaisseur de celui-ci.
- 8 - Structure d'électrode selon la revendication 1 et l'une quelconque des revendications 2, 3 et 4, caractérisée en ce que, dans le substrat nickelé, on réalise un dépôt de fer, sur la totalité de la surface développée nickelée du substrat, c'est-à-dire dans toute l'épaisseur de celui-ci.
- 9 - Structure d'électrode selon les revendications 1 et 2, caractérisée en ce que le substrat utilisé est un film microporeux non conducteur de porosité au moins égale à 50 %, d'une épaisseur au plus égale à 500 microns et dont les pores ont un diamètre compris entre 3 et 30 microns.
- 10 - Structure d'électrode selon les revendications 1 et 3, caractérisée en ce

que le substrat microporeux utilisé est un feutre non conducteur d'une épaisseur au plus égale à 500 microns.