

⑤④ COUCHE DE PROTECTION CONTRE LE CO₂ POUR BATTERIE METAL-AIR.

②② Date de dépôt : 01.04.16.

③⑦ Priorité :

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : MARTIROSYAN SUREN —AM et
GUILLONNET DIDIER — FR.

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 06.10.17 Bulletin 17/40.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 10.01.20 Bulletin 20/02.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② Inventeur(s) : MARTIROSYAN SUREN et
GUILLONNET DIDIER.

⑦③ Titulaire(s) : MARTIROSYAN SUREN,
GUILLONNET DIDIER.

⑦④ Mandataire(s) : LLR.



Couche de protection contre le CO₂ pour batterie Métal-Air

[0001] La présente invention concerne des batteries électriquement rechargeables, des batteries métal-air, des électrodes à air pour de telles batteries et notamment des batteries alcalines métal-air électriquement rechargeables.

[0002] Les batteries alcalines métal-air électriquement rechargeables, telles que les
5 batteries zinc-air, sont connues pour leur densité d'énergie comparable aux batteries Li-ion (au moins 3 à 6 fois plus que les batteries plomb-acide) et leur faible coût au kWh (comparable ou moins cher que les batteries plomb-acide et 5 à 10 fois moins cher que les batteries Li-ion).

[0003] Ces batteries seraient extrêmement utiles pour de nombreuses applications,
10 notamment les véhicules électriques et le stockage énergétique stationnaire, si elles disposaient d'une durée de vie suffisamment longue. Toutefois, un électrolyte fortement alcalin est bon pour ces batteries pour une faible résistance interne, mais il présente l'inconvénient d'absorber le CO₂ de l'air et de créer des carbonates avec l'électrolyte, qui finissent par se précipiter dans l'électrolyte voire même dans l'électrode à air elle-même,
15 abrégeant ainsi la durée de vie de l'électrode à air et de l'ensemble du système de batteries.

[0004] La présente invention a pour objet de décrire une couche de protection contre le CO₂ pour l'électrode à air d'une batterie alcaline métal-air.

[0005] Traditionnellement, dans les batteries alcalines métal-air, l'électrode à air
20 comprend une couche active dans laquelle la réduction de molécules d'oxygène est effectuée. Toutefois, le CO₂ présent dans l'air se diffuse à travers l'électrode à air et forme des carbonates avec l'électrolyte alcalin, détériorant ainsi la batterie et l'électrode à air elle-même.

[0006] Il a cependant été observé par l'inventeur qu'une couche supplémentaire,
25 comprenant un ou un mélange de Ni(OH)₂ et d'autres matériaux connus traditionnellement utilisés pour les tamis moléculaires tels que SiO₂ et CaSiO₃, ajoutés entre la couche active et la face devant être en contact avec l'air, empêche l'accumulation de carbonate dans l'électrolyte et à l'intérieur des pores de l'électrode à air, augmentant ainsi la durée de vie des batteries et les caractéristiques de rendement. Dans ce qui suit,
30 ledit matériau ou mélange de matériaux compris dans ladite couche supplémentaire sera désigné matériau de protection contre le CO₂, également désigné ci-après CO₂PM.

[0007] Selon un premier aspect de la présente invention, une électrode à air pour batteries alcalines métal-air comprend une couche supplémentaire contenant un matériau de protection contre le CO₂ ci-après désigné couche de protection contre le

CO₂, ajouté entre la couche active et la face devant être en contact avec l'air.

[0008] Dans un mode de réalisation préféré de la présente invention, lesdites couches de protection contre le CO₂ sont composées de 30 % en poids à 90 % en poids de matériau de protection contre le CO₂, le reste étant un liant. Dans un mode de réalisation encore plus préféré, cette couche de protection contre le CO₂ est composée d'au moins 50% en poids de Ni(OH)₂, notamment de 70 % en poids de Ni(OH)₂, le reste étant du PTFE.

[0009] Dans un mode de réalisation préféré de la présente invention, ladite couche de protection contre le CO₂ présente une épaisseur entre 30 µm et 300 µm, qui si plus mince conduirait à une protection plus faible contre le CO₂ et si plus épaisse réduirait le taux de diffusion d'oxygène et augmenterait le coût total de l'électrode à air. Avantageusement, ladite couche de protection contre le CO₂ présente une épaisseur d'environ 100 µm.

[0010] Dans un mode de réalisation préféré de la présente invention, ladite couche de protection contre le CO₂ comprend des particules protectrices, désignées ci-après (PP), de Ni(OH)₂ ainsi que des matériaux connus traditionnellement utilisés pour les tamis moléculaires tels que SiO₂, CaSiO₃ ou un mélange de ceux-ci, et ces particules présentent une granulométrie comprise de préférence entre 1 nm et 300 µm ; une granulométrie supérieure nécessiterait une couche plus épaisse afin de conserver la même efficacité. Dans un mode de réalisation préféré de la présente invention, lesdites particules présentent une granulométrie inférieure à 10 µm, notamment une granulométrie de 1 µm à 5 µm.

[0011] Il convient de souligner que ces PP peuvent être synthétisées chimiquement ou achetées auprès de fournisseurs de produits chimiques tels que Sigma-Aldrich.

[0012] Traditionnellement, dans les batteries alcalines métal-air, l'électrode à air comprend également une couche de diffusion de gaz en contact avec l'air, sur le côté opposé de l'électrolyte alcalin. Dans ce cas, ladite couche de protection contre le CO₂ est avantageusement appliquée sur la couche de diffusion de gaz, formant ainsi la couche la plus externe de l'électrode à air exposée à l'air.

[0013] Également traditionnellement, de telles électrodes à air comprennent aussi un collecteur de courant sur la couche de diffusion de gaz sur le côté devant être en contact avec l'air. Dans ce cas, ladite couche de protection contre le CO₂ est avantageusement disposée sur le collecteur de courant ; elle fait face à l'air et recouvre à la fois le collecteur de courant et la couche de diffusion de gaz. Traditionnellement, le collecteur de courant est une grille de nickel enfoncée dans l'électrode à air ou le collecteur de courant est constitué d'une mousse de nickel enfoncée sur chaque côté de l'électrode à air.

[0014] **Légende de la figure**

[0015] La figure 1 représente l'évolution dans le temps de la concentration en ions

CO_3^{2-} dans l'électrolyte avec une électrode à air avec couche de protection contre le CO_2 (B) ou sans couche de protection contre le CO_2 (A). L'axe des ordonnées représente le taux de CO_3 en g/L et l'axe des abscisses représente le temps en heures.

[0016] **Exemple.**

5 [0017] Dans un premier mode de réalisation exemplaire, nous avons utilisé :

[0018] Une suspension de PTFE (DuPont™ Teflon® PTFE TE-3893, une granulométrie de 0,05 à 0,5 μm , une teneur en matière solide de 60 %, une masse volumique de 1,5 g/cc),

10 [0019] Du noir de carbone : Vulcan XC 72R de chez CABOT (BET 250 m^2/g , granulométrie 30 nm)

[0020] Du charbon actif : SX Plus de chez Norit (BET 1100 m^2/g),

[0021] Un catalyseur de réduction d'oxygène MnO_2 de chez Merck.

[0022] La couche de diffusion de gaz est constituée de 65 % de noir de carbone + 35 % de PTFE et présente une épaisseur de 0,3 mm ; la couche hydrophile active est
15 constituée de 22 % de charbon actif + 22 % de MnO_2 + 46 % de noir de carbone + 10 % de PTFE et présente une épaisseur de 0,6 mm. Lorsque nous disons que la couche de diffusion de gaz comprend 35 % de PTFE, nous voulons dire que le poids des particules sèches du PTFE représente 35 % du poids total final de la couche de distribution de gaz.

[0023] Pour cet exemple, les couches de distribution de gaz ont été préparées comme
20 suit :

a. Mélanger la poudre de noir de carbone, ajouter de l'eau, ajouter la suspension de PTFE, centrifuger le mélange résultant afin d'obtenir une purée. Faire sécher cette purée pendant 15 heures dans un dessiccateur à 100 °C.

25 b. Ajouter ensuite de l'acétone comme solvant organique, le mélange devient mou avec la consistance d'une pâte que l'on roule à plusieurs reprises jusqu'à obtenir une épaisseur comprise entre 0,3 et 0,4 mm.

c. Faire sécher à nouveau afin de préparer la couche pour fabriquer ensuite l'électrode à air complète.

[0024] Des couches actives ont également été préparées comme suit :

30 d. Mélanger le catalyseur et la poudre de noir de carbone et malaxer le mélange dans un broyeur planétaire à billes pendant 1 heure afin de fixer le catalyseur au noir de carbone et d'améliorer l'activité du noir de carbone.

e. Ensuite, ajouter de l'eau, ajouter la suspension de PTFE, centrifuger le mélange résultant afin d'obtenir une purée. Faire sécher cette purée pendant 15 heures
35 dans un dessiccateur à 100 °C.

f. Ajouter ensuite de l'acétone comme solvant organique, le mélange devient mou avec la consistance d'une pâte que l'on roule à plusieurs reprises jusqu'à obtenir

une épaisseur comprise entre 0,6 et 0,8 mm.

g. Faire sécher à nouveau afin de préparer la couche pour fabriquer ensuite l'électrode à air complète.

5 [0025] Presser à chaud les 2 couches ensemble à 140-160 °C afin de les coller ensemble.

[0026] Dans ce mode de réalisation exemplaire de la présente invention, une électrode à air est préparée comme un empilement constituée de :

- une couche active hydrophile préparée comme décrit ci-dessus ;
- 10 • une couche intermédiaire constituée de 30 % de graphite + 40 % de noir de carbone + 30 % de PTFE, et présentant une épaisseur de 300 µm, préparée de la même manière que la couche de diffusion de gaz ;
- une couche de diffusion de gaz hydrophobique préparée comme décrit ci-dessus ;
- 15 • un collecteur de courant constitué d'une grille de nickel de 60 µm d'épaisseur déposée électrochimiquement sur la couche de diffusion de gaz ;
- une couche de protection contre le CO₂ présentant une épaisseur de 100 µm ; constituée de 70 % en poids de particules Ni(OH)₂ de chez Sigma Aldrich (référence produit 399523, pureté 99 %, maille 325) malaxées dans un broyeur planétaire à billes afin de diminuer la granulométrie, et de 30 % en poids de liant PTFE.
- 20

[0027] Ces couches sont mises sous presse à 1 ton/cm² afin de les coller ensemble.

[0028] Résultats comparatifs

[0029] Les résultats comparatifs sont indiqués sur la figure 1 ci-dessous qui représente l'évolution dans le temps de la concentration en ions CO₃²⁻ dans l'électrolyte, dans le cas
25 d'une électrode à air traditionnelle sans couche de protection contre le CO₂, et dans le cas d'une électrode à air selon la présente invention avec couche de protection contre le CO₂ constituée de Ni(OH)₂. On observe que pour l'électrode à air testée en continu à 25 mA/cm² (surface : 60 cm²) comprenant une couche de protection contre le CO₂, la concentration en ions CO₃²⁻ atteint un maximum de 36 g/L et n'augmente pas au-delà.
30 Toutefois, dans le cas ne comprenant pas de couche de protection contre le CO₂, la concentration augmente régulièrement jusqu'à la fin de l'expérience, alors qu'elle atteignait déjà 60 g/L.

Revendications

- 5 1. Électrode à air comprenant au moins une couche active dans laquelle la réduction d'oxygène est effectuée, caractérisée en ce que ladite électrode à air comprend une couche contenant au moins 50 % en poids de particules d'un matériau Ni(OH)_2 .
- 10 2. Électrode à air selon la revendication 1, caractérisée en ce que ladite électrode à air comprend une couche contenant 70 % de Ni(OH)_2 .
3. Électrode à air selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que la granulométrie desdites particules est inférieure à 10 μm .
- 15 4. Pile alcaline zinc-air électriquement rechargeable comprenant une électrode à air selon l'une quelconque des revendications 1 à 3.
5. Batterie zinc-air électriquement rechargeable comprenant une pile selon la revendication 4.

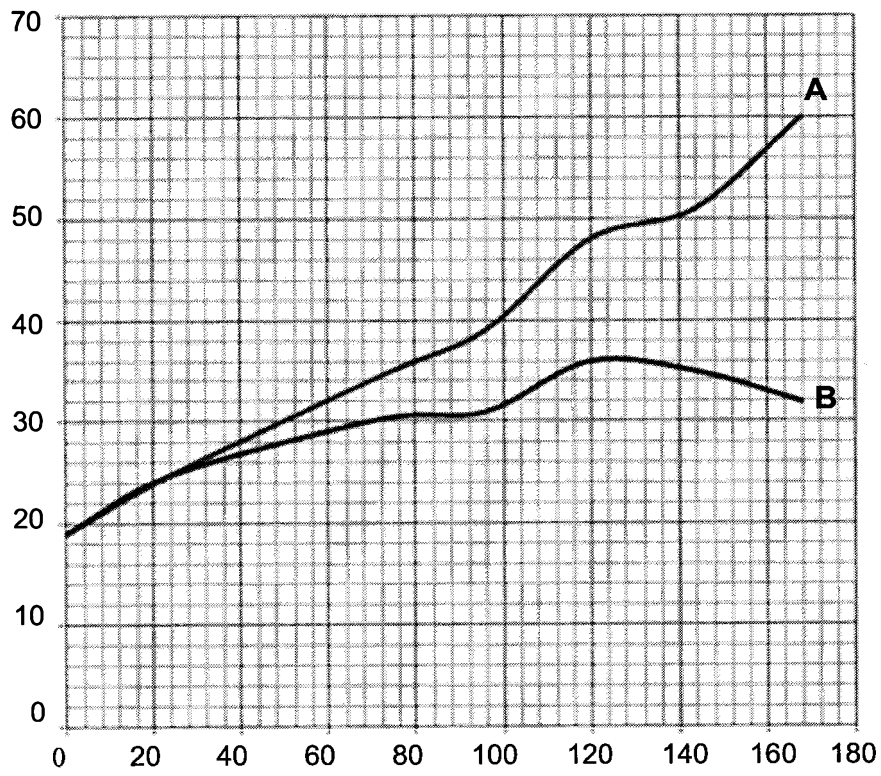


Figure 1

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☒ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☐ Le demandeur a maintenu les revendications.

☒ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

☒ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

US 2016/087282 A1 (MEI WU [JP] ET AL) 24 mars 2016 (2016-03-24)

US 2011/236799 A1 (BURCHARDT TRYGVE [US] ET AL) 29 septembre 2011 (2011-09-29)

US 2014/255798 A1 (AMINE KHALIL [US] ET AL) 11 septembre 2014 (2014-09-11)

EP 1 673 818 A2 (POLYPLUS BATTERY CO INC [US]) 28 juin 2006 (2006-06-28)

WO 00/36691 A1 (ELECTRIC FUEL LTD [IL]; SHRIM YARON [IL]; GIVON MENACHEM [IL]; DOPPRO) 22 juin 2000 (2000-06-22)

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

NEANT

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES

NEANT