



CONFÉDÉRATION SUISSE

OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑤1 Int. Cl.³: H 01 M 4/62
H 01 M 4/42
H 01 M 4/38

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein

Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein



⑫ FASCICULE DU BREVET A5

⑪

632 871

⑲ Numéro de la demande: 6902/79

⑳ Date de dépôt: 25.07.1979

③0 Priorité(s): 25.07.1978 FR 78 22199

㉔ Brevet délivré le: 29.10.1982

④5 Fascicule du brevet
publié le: 29.10.1982

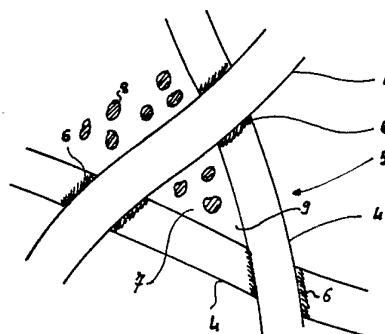
㉗ Titulaire(s):
Michelin & Cie (Compagnie Générale des
Etablissements Michelin),
Clermont-Ferrand/Puy-de-Dôme (FR)

㉚ Inventeur(s):
02 inventeurs ont renoncé à être mentionnées

㉜ Mandataire:
Bovard & Cie., Bern

⑤4 Electrode de zinc pour générateur électrochimique de courant.

⑤7 Electrode de zinc comportant au moins une partie active dans laquelle la partie active présente une porosité ouverte d'au moins 60 % et comporte des fibres conductrices des électrons (4), et en ce que la ou les matières actives (8) sont réparties de façon pratiquement homogène dans la masse de la partie active.



REVENDECATIONS

1. Electrode de zinc pour générateur électrochimique de courant électrique comportant au moins une partie active, caractérisée en ce que la partie active présente une porosité ouverte d'au moins 60% et comporte des fibres conductrices des électrons et en ce que la ou les matières actives sont réparties de façon pratiquement homogène dans la masse de la partie active.

2. Electrode selon la revendication 1 caractérisée en ce que la porosité varie de 70% à 90%.

3. Electrode selon la revendication 2, caractérisée en ce que la porosité est voisine de 80%.

4. Electrode selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que les fibres sont inertes dans les conditions d'utilisation.

5. Electrode selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que les fibres n'ont pas d'orientation préférentielle et sont assemblées par points, et en ce que la ou les matières actives sont disposées dans les vides entre les fibres et/ou forment au moins en partie un dépôt sur les fibres.

6. Electrode selon l'une quelconque des revendications 4 et 5 caractérisée en ce que les fibres sont en carbone ou en carbone métallisé.

7. Electrode selon l'une quelconque des revendications 4 à 6 caractérisée en ce que les fibres sont assemblées par points grâce à au moins une matière différente des fibres et inerte dans les conditions d'utilisation.

8. Electrode selon la revendication 7, caractérisée en ce que cette matière est élastomérique.

9. Electrode selon la revendication 8, caractérisée en ce que cette matière est un polychloroprène ou comporte un polychloroprène.

10. Electrode selon l'une quelconque des revendications 4 à 9, caractérisée en ce que la longueur moyenne des fibres est au moins égale soit à l'épaisseur de l'électrode, soit à la distance séparant chaque face de l'électrode d'un collecteur disposé à l'intérieur de l'électrode.

11. Electrode selon l'une quelconque des revendications 4 à 10, caractérisée en ce que le rapport entre la longueur moyenne des fibres et leur diamètre moyen varie de 50 à 1000.

12. Générateur électrochimique de courant électrique utilisant au moins une électrode conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 11.

13. Procédé de réalisation d'une électrode de zinc selon la revendication 1, comportant au moins une partie active caractérisée en ce que l'on provoque dans la partie active une porosité ouverte d'au moins 60%, et en ce que l'on incorpore dans la partie active des fibres conductrices des électrons de façon à ce que la ou les matières actives soient réparties de façon pratiquement homogène dans la masse de la partie active.

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que l'on provoque dans la partie active une porosité ouverte variant de 70% à 90%.

15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que l'on provoque dans la partie active une porosité ouverte voisine de 80%.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 15 caractérisé en ce que l'on mélange de l'oxyde de zinc en poudre avec des fibres conductrices pour former au moins en partie la partie active.

17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que le mélange est fait de telle sorte que les fibres n'aient pas d'orientation préférentielle, et en ce que l'on provoque un assemblage par points de ces fibres, inertes dans les conditions d'utilisation, et une répartition de l'oxyde de zinc dans les vides entre les fibres.

18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que l'assemblage est réalisé à l'aide d'au moins une matière différente des fibres et inerte dans les conditions d'utilisation.

19. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que cette matière est élastomérique.

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 19, caractérisé en ce que le mélange est effectué en présence d'un liquide qu'on élimine au moins en partie après avoir donné sa forme à la partie active.

10 L'invention concerne les générateurs électrochimiques de courant électrique.

Il est connu d'utiliser dans ces générateurs des électrodes négatives dans lesquelles la matière active, lors de la décharge, est le zinc à l'état métallique.

15 On fait aussi réaliser de telles électrodes de zinc par dépôt électrolytique de ce métal sur un support métallique servant de collecteur. Une telle électrode est décrite par exemple dans le brevet américain 3 238 070.

Une autre méthode de réalisation de ces électrodes consiste 20 à appliquer sur un collecteur un mélange de liant et de poudre de zinc ou d'oxyde de zinc. Le brevet français 2 264 401 décrit par exemple une méthode de ce type selon laquelle on applique sur une grille collectrice un mélange non durci comportant de l'oxyde de zinc particulaire, un liant, par exemple du polytétrafluoréthylène, de l'alcool polyvinylique, du polypropylène, du polyéthylène ou de la carboxyméthyl cellulose, ainsi que d'autres matières, par exemple des fibres de rayonne ou des poudres métalliques.

Les électrodes de zinc préparées actuellement selon ces 30 deux procédés ont une faible porosité de telle sorte que la quantité d'électrolyte qu'elles contiennent est faible. Lors de la charge électrochimique des générateurs dits secondaires utilisant ces électrodes, le dépôt de zinc métallique est obtenu par réduction d'ions, par exemple des zincates, qui migrent vers 35 l'électrode de zinc à partir de l'électrolyte situé hors de cette électrode. Le zinc se dépose alors sous forme de dendrites dont la croissance s'effectue dans une direction sensiblement perpendiculaire à l'électrode. Cette croissance peut s'effectuer au travers des séparateurs disposés entre les électrodes positives et 40 négatives, et par suite engendrer des courts-circuits internes. Il se produit d'autre part des déformations de l'électrode de zinc par suite vraisemblablement de mouvements de l'électrolyte parallèlement à la surface de l'électrode lors des cycles charge-décharge. La durée de vie de ces électrodes est considérablement 45 écourtée à cause de ces phénomènes, et le nombre des cycles de charge-décharge est très réduit, par exemple de l'ordre de quelques dizaines.

Le brevet français 1 582 503 tente d'éviter la formation de dendrites en réduisant la quantité d'électrolyte en contact avec 50 l'électrode positive qui est rendue très hydrophobe dans ce but. De plus, l'électrode négative, réalisée par compression de poudre de zinc, a une porosité de l'ordre de 55% de façon à retenir une quantité notable d'électrolyte. L'expérience montre que dans ce cas les caractéristiques de l'électrode positive sont très 55 affectées par son caractère hydrophobe marqué et que la structure de l'électrode négative ne permet pas d'inhiber de façon notable la formation des dendrites.

Le brevet français 1 465 642 décrit un procédé pour la réalisation d'électrodes de nickel ou de cadmium. Ce procédé consiste à précipiter chimiquement ou électrochimiquement l'hydroxyde de nickel ou de cadmium dans un feutre de fibres de graphite, après imprégnation de ce feutre avec une solution d'un sel de nickel ou de cadmium, la porosité de ces électrodes pouvant atteindre 80%. Cette méthode n'est pas applicable aux 65 électrodes de zinc. En effet, la précipitation chimique ou électrochimique d'oxyde ou d'hydroxyde de zinc ne peut être obtenue que dans une fourchette étroite de pH voisine du pH neutre. Il y a nécessairement établissement d'un gradient de pH dans le

feutre pendant cette précipitation, d'où une hétérogénéité dans la répartition de la matière active, et par suite un fonctionnement défectueux de l'électrode de zinc.

Le but de l'invention est d'éviter les inconvénients précédemment décrits.

En conséquence, l'électrode de zinc pour générateur électrochimique de courant électrique conforme à l'invention comportant au moins une partie active est caractérisée en ce que la partie active présente une porosité ouverte d'au moins 60% et comporte des fibres conductrices des électrons et en ce que la ou les matières actives sont réparties de façon pratiquement homogène dans la masse de la partie active.

Le terme de «partie active» désigne la partie de l'électrode de zinc où s'effectuent les réactions électrochimique de charge et de décharge, c'est-à-dire la partie où se trouvent la ou les matières actives, à savoir le zinc et/ou l'oxyde ou l'hydroxyde de zinc, avec les fibres conductrices et leurs autres additifs éventuels, cette partie ne comprenant pas le ou les collecteurs lorsque l'électrode en comporte.

Le terme de «porosité ouverte» veut dire que les vides correspondant à cette porosité communiquent entre eux et sont susceptibles de ce fait d'être remplis d'électrolyte lors du fonctionnement de l'électrode. Cette porosité ouverte d'au moins 60% correspond au pourcentage de vide par rapport au volume total de la partie active.

L'invention concerne également les générateurs utilisant au moins une électrode de zinc conforme à l'invention ainsi que les procédés permettant de réaliser cette électrode.

Les figures toutes schématiques du dessin avec leur description ainsi que les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention et à en faciliter la compréhension sans toutefois en limiter la portée.

Sur le dessin:

- la figure 1 représente en coupe une électrode de zinc conforme à l'invention;
- la figure 2 représente, fortement agrandie, une portion de l'électrode de zinc représentée à la figure 1;
- la figure 3 représente en coupe un générateur utilisant soit une électrode de zinc connue, soit une électrode de zinc conforme à l'invention.

On réalise un mélange de 100 g d'oxyde de zinc, Zn O, en poudre, avec 300 cm³ d'eau et 10 g de fibres de carbone dont les caractéristiques sont les suivantes:

- longueur minimale 1 mm, la longueur moyenne des fibres étant par exemple de l'ordre de 1,5 à 5 mm;
- diamètre moyen : de 5 à 20 micromètres.

Le mélange est homogénéisé, par exemple à l'aide d'un disperseur à turbine, à la température ambiante, c'est-à-dire de l'ordre de 20 °C. D'autres liquides que l'eau peuvent être utilisés pour la réalisation du mélange, par exemple un ou plusieurs liquides organiques, notamment un hydrocarbure ou un alcool linéaire, cyclique, aromatique, éventuellement mélangés entre eux et/ou avec de l'eau, inertes en présence des divers constituants du mélange.

On ajoute ensuite 12 g de latex contenant environ 50% en poids de polychloroprène et on homogénéise à nouveau. On dépose dans un moule une couche de ce mélange. On applique sur cette couche des fils conducteurs, par exemple des fils de cuivre, et on recouvre ces fils d'une deuxième couche du mélange. L'ensemble ainsi obtenu est ensuite placé dans une étuve dont la température est d'environ 120 °C. On le laisse dans cette étuve pendant environ 4 heures de façon à vulcaniser le polychloroprène et à éliminer l'eau. On torsade ensuite entre elles les parties libres des fils de cuivre pour former la borne négative de l'électrode de zinc.

L'électrode ainsi obtenue a par exemple les dimensions suivantes:

- longueur et largeur : 6 cm

– épaisseur : 0,28 cm.

La composition de cette électrode est pratiquement la suivante

- Zn O : 7,4 g;
- cuivre : 1,5 g;
- fibres de carbone : 0,74 g;
- polychloroprène : 0,45 g.

La figure 1 représente schématiquement en coupe selon une largeur l'électrode 1 ainsi obtenue. Pour la clarté du dessin l'épaisseur de l'électrode a été notablement exagérée par rapport à cette largeur. L'électrode 1 comporte les fils 2 de cuivre, par exemple pratiquement parallèles entre eux, enrobés dans la partie active 3 qui comprend les fibres 4 de carbone, de même que les particules d'oxyde de zinc (non représentées) et le polychloroprène vulcanisé (non représenté).

La figure 2 représente schématiquement une portion 5, considérablement agrandie, de l'électrode 1. Cette portion 5 comporte des fibres 4 de carbone disposées de façon désordonnée, c'est-à-dire sans orientation préférentielle. Ces fibres 4 sont enchevêtrées sous forme de feutre et assemblées par point grâce à des ponts 6 de polychloroprène vulcanisé. Ces fibres 4 ainsi assemblées forment une structure très poreuse avec des vides 7 communiquant entre eux dans lesquels se trouvent les particules 8 d'oxyde de zinc distribuées de façon pratiquement homogène. Les parties vides 9 de l'électrode terminée communiquent entre elles formant ainsi une porosité ouverte. Cette porosité ouverte représente environ 82% du volume total de la partie active 3. Cette porosité est déterminée de façon connue par imprégnation d'eau sous vide à 20 °C. Cette porosité ouverte correspond pratiquement à la porosité ouverte de l'électrode totale étant donné le faible volume occupé par le cuivre. La porosité due aux vides 7 entre les fibres 4 représente environ 94% du volume de la partie active 3, cette porosité étant déterminée par le calcul.

Les deux exemples non limitatifs qui suivent sont destinés à montrer l'amélioration des performances obtenues grâce aux électrodes de zinc conformes à l'invention. Ces deux exemples sont des essais de fonctionnement en cycles charge-décharge effectués avec le générateur 20 représenté à la figure 3.

Ce générateur 20 comporte une électrode 21 de zinc, un séparateur 22 enroulé autour de cette électrode 21 et deux électrodes 23 positives plaquées contre le séparateur 22, des deux côtés de l'électrode 21 de zinc. Les électrodes 21, 23 et le séparateur 22 sont disposés verticalement dans un électrolyte 24 contenu dans un bac 25. N désigne la borne de l'électrode 21 négative et P les sorties de courant des électrodes 23 positives, ces sorties de courant étant reliées à une même borne positive (non représentée) du générateur 20.

Les caractéristiques du générateur 20 pour chacun des deux essais sont les suivantes:

- a) Electrode 21 de zinc. Cette électrode est:
 - soit une électrode connue constituée d'une feuille de cuivre perforée, servant de collecteur, comportant sur chaque face une masse active constituée, avant l'essai, d'un dépôt d'oxyde de zinc; poids total de cet oxyde de zinc : 7,8 g environ, soit pratiquement 3,9 g pour chaque face; porosité de cette masse active: environ 50% en volume ; un non tissé est appliqué sur chaque dépôt d'oxyde de zinc de cette électrode connue; ce non tissé d'environ 50 micromètres d'épaisseur, est très perméable à l'électrolyte 24 et il a simplement pour but d'améliorer la tenue mécanique de l'électrode;
 - soit l'électrode 1 précédemment décrite et représentée aux figures 1 et 2.

Dans les deux cas, les faces 26 principales de ces électrodes 21 de zinc, ces faces étant disposées du côté des électrodes 23 positives, ont les mêmes dimensions, soit un carré d'environ 6 cm de côté, la surface de chaque face 26 étant donc d'environ 36 cm².

b) Electrodes 23 positives

Ces électrodes identiques sont des électrodes d'argent connues, du type Ag/Ag O. La capacité théorique de chacune de ces électrodes d'argent est pratiquement égale à la capacité théorique de l'électrode 21 de zinc qui est déterminée par le poids d'oxyde de zinc, avant l'essai, dans cette électrode de zinc. La capacité du générateur 20 n'est donc limitée que par celle de l'électrode de zinc qu'il comporte.

c) Electrolyte 24

Cet électrolyte est une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium 12N (12 moles de K OH par litre), cette solution étant saturée en oxyde de zinc dissous sous forme de zincate de potassium.

d) Température du générateur 20: sensiblement la température ambiante, soit environ 20 °C.

Exemple I

Le séparateur 22 est constitué de quatre couches d'un film de cellulose régénérée de type connu, l'épaisseur de chaque couche étant d'environ 25 micromètres.

Les cycles de charge-décharge sont effectués dans les conditions suivantes:

– charge: intensité totale 167 mA; la charge est arrêtée lorsque la tension de charge atteint 2,05 V;
– décharge: intensité totale 2,5 A; la décharge est arrêtée lorsque la tension de décharge atteint 1 V; tous les cinq cycles on effectue une décharge complémentaire, en plus de la décharge normale; cette décharge complémentaire, effectuée avec une intensité totale de 250 mA, est arrêtée lorsque la tension de décharge atteint 1 V.

Le tableau suivant donne la capacité du générateur 20 en fonction du nombre de cycles charge-décharge. Cette capacité est exprimée en pourcentage de la capacité théorique de l'électrode de zinc utilisée dans le générateur.

Nombre de cycles	1	10	20	30	40
Générateur avec électrode de zinc connue	75 %	56,5 %	37,5 %	26,3 %	15 %
Générateur avec électrode de zinc conforme à l'invention	100 %	97 %	77 %	63 %	55 %

On constate donc une brutale diminution de la capacité du générateur 20 lorsqu'il comporte l'électrode connue de zinc, ce générateur devenant ainsi très rapidement inutilisable.

Au contraire, lorsque le générateur 20 comporte l'électrode 1 conforme à l'invention, sa capacité ne diminue que lentement, puisqu'elle est encore égale à 55 % après le quarantième cycle, et elle se stabilise à partir de 90 cycles, cette capacité étant par exemple encore égale à 42 % après 140 cycles.

L'observation de chaque électrode de zinc à la fin de l'essai montre que l'oxyde de zinc se trouve uniquement dans la partie basse de l'électrode connue, tandis qu'il est présent dans toute l'électrode conforme à l'invention, avec, il est vrai, une concentration préférentielle dans la partie basse.

Exemple II

Le séparateur 22 est constitué de quatre couches d'un film de polypropylène poreux, de type connue, comportant des pores de section ovale, les dimensions moyennes maximale et minimale de ces sections étant respectivement environ 0,2 micromètre et 0,04 micromètre; chaque couche a une épaisseur d'environ 25 micromètres et une porosité d'environ 45 % en volume.

Les cycles de charge et décharge sont effectués avec les conditions suivantes:

– charge: intensité totale 500 mA;

– décharge: intensité totale 2,5 A; après 44 et 58 cycles on effectue une décharge complémentaire, en plus de la décharge normale, à une intensité totale de 0,25 A.

Les limitations concernant les tensions sont les mêmes que celles qui ont été décrites précédemment pour l'exemple I.

Le générateur 20 comportant l'électrode de zinc connue est inutilisable après 4 cycles par suite de la formation de dendrites.

Pour ce qui est du générateur 20 comportant l'électrode 1 de zinc conforme à l'invention, on constate que sa capacité après le premier cycle est d'environ 80 % de la capacité théorique de l'électrode de zinc, cette capacité du générateur 20 restant ensuite pratiquement constante pendant la durée de l'essai, soit une centaine de cycles environ.

Les bonnes performances de l'électrode 1 de zinc conforme à l'invention sont dues aux caractéristiques suivantes.

La structure très poreuse de l'électrode 1 permet à celle-ci de s'imprégner d'une grande quantité d'électrolyte de telle sorte que les réactions électrochimiques s'effectuent avec des ions

zincates localisés à l'intérieur de l'électrode 1 de zinc sans qu'il y ait pratiquement migration d'ions zincates en provenance de l'électrolyte situé à l'extérieur de cette électrode. Ces réactions s'effectuent surtout à partir de la surface des fibres 4 de carbone conductrices, le zinc produit lors de chaque charge pouvant

éventuellement se déposer au moins en partie sur les fibres 4 qui sont inertes dans les conditions d'utilisation du générateur 20. La dispersion pratiquement homogène des fibres 4 est des particules 8 d'oxyde de zinc assure un fonctionnement homogène de l'électrode 1 dans sa masse. La porosité de la partie active des électrodes conformes à l'invention varie de préférence de 70 % à 90 % du volume total de la partie active, cette porosité étant avantageusement voisine de 80 % comme dans l'électrode 1.

Cette porosité varie peu pendant les cycles charge-décharge. Il est préférable de ne pas comprimer de façon excessive les électrodes conformes à l'invention pendant leur préparation pour ne pas affecter cette porosité.

Pour éviter que des ions zincates provenant de l'extérieur de l'électrode 1 participent aux réactions électrochimiques il est préférable de ne pas surcharger l'électrode 1.

Les fibres 4 peuvent être constituées avec une autre matière que le carbone, par exemple, une matière métallique inerte dans les conditions d'utilisation, mais le carbone a l'avantage de diminuer notablement le poids de l'électrode.

De préférence la longueur moyenne des fibres est au moins égale soit à l'épaisseur des électrodes conformes à l'invention, soit à la distance séparant chaque face de l'électrode du collecteur, lorsque celui-ci est disposé à l'intérieur de l'électrode. Le rapport entre la longueur moyenne des fibres et leur diamètre moyen varie de préférence de 50 à 1000, le diamètre moyen de ces fibres variant notamment de 5 à 30 micromètres et leur longueur moyenne variant notamment de 0,5 à 5 mm.

La nature du liant peut être quelconque, par exemple toute matière organique polymère, toute matière minérale ou métallique, ces matières, éventuellement sous forme de mélanges, étant inertes dans les conditions d'utilisation.

A titre d'exemple, lorsque le liant est une matière organique polymère, cette matière peut être un homopolymère ou un copolymère thermoplastique ou élastomérique ou un mélange de ces polymères, notamment le polyéthylène, le polypropylène, ou une autre polyoléfine, le polychloroprène, un polymère fluoré, en particulier le polytétrafluoréthylène. L'électrode 1 peut même ne pas comporter de liant, par exemple lorsque les fibres 4, métalliques ou métallisées en surface, notamment en carbone métallisé, sont soudées directement entre elles par exemple par un procédé thermique comme une opération de frittage. L'emploi d'un liant élastomérique inerte dans l'électrolyte, comme le polychloroprène, est cependant préférable car il permet une structure élastique de l'électrode 1 ce qui permet de compenser

les éventuelles variations de volume et de forme de la matière active.

Lorsque l'électrode comporte des fibres de carbone et un liant, le poids sec de liant exprimé en pourcentage du poids total de la partie active varie par exemple de 1 à 25 % et de préférence de 3 à 15 %, tandis que le poids des fibres de carbone, éventuellement métallisées, exprimé en pourcentage du poids total de la partie active, varie par exemple de 2 à 25 % et de préférence de 3 à 15 %, le reste de la partie active, avant la charge électrochimique de l'électrode, étant constitué par exemple d'oxyde et/ou d'hydroxyde de zinc.

Le collecteur de courant constitué par les fils 2 de cuivre, n'a pour but que d'assurer le drainage des charges électroniques hors de la partie active, ou vers la partie active.

Toute forme peut être employée pour ce collecteur, par exemple une feuille perforée ou non, une lame déployée, une grille.

Ce collecteur peut être réalisé avec toute matière conductrice d'électrons et inerte dans l'électrolyte. Il est préférable

d'utiliser une matière à forte surtension d'hydrogène comme le cuivre, le cadmium, ou une matière, par exemple le fer, cuivrée ou cadminée. On évite ou on limite ainsi la corrosion de l'électrode.

5 On peut envisager de supprimer le collecteur de courant lorsque les fibres 4 sont très conductrices, par exemple lorsqu'elles sont en matière métallique, ou en une matière métallisée, notamment lorsque les fibres 4 sont réalisées avec du carbone ou une matière minérale ou organique métallisés.

10 Il va de soi que les générateurs utilisant les électrodes conformes à l'invention peuvent avoir des structures très diverses. C'est ainsi par exemple qu'il peut n'y avoir qu'une électrode positive associée électrochimiquement à une électrode conforme à l'invention et que l'électrolyte peut être différent de celui cité dans les exemples.

15 D'autre part la matière active des électrodes positives peut être très diverse, ces électrodes positives pouvant être par exemple des électrodes à diffusion d'air ou d'oxygène, ou des électrodes de nickel.

