



CONFÉDÉRATION SUISSE
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

Int. Cl.³: H 01 M 10/28

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein



FASCICULE DU BREVET A5

(11)

627 587

(21) Numéro de la demande: 11573/78

(22) Date de dépôt: 10.11.1978

(30) Priorité(s): 05.12.1977 FR 77 36500

(24) Brevet délivré le: 15.01.1982

(45) Fascicule du brevet
publié le: 15.01.1982

(73) Titulaire(s):
SAFT - Société des Accumulateurs Fixes et de
Traction, Romainville (FR)

(72) Inventeur(s):
Raymond Bonnaterre, Bordeaux (FR)

(74) Mandataire:
CGE Alsthom (Suisse) S.A., Rüschlikon

(54) Procédé de précharge de l'électrode négative d'accumulateurs nickel-cadmium alcalins.

(57) Le procédé consiste en ce que, avant fermeture de l'accumulateur, on introduit dans l'électrolyte une quantité prédéterminée d'une substance irréversiblement oxydable anodiquement en milieu alcalin sans dégagement gazeux, à un potentiel tel qu'il est oxydé anodiquement avant l'hydroxyde de nickel puis on charge l'accumulateur.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de précharge de l'électrode négative d'un accumulateur nickel-cadmium alcalin, dont les électrodes sont montées à l'état au moins partiellement déchargé, caractérisé par le fait qu'avant la première charge de l'accumulateur on y introduit un produit irréversiblement oxydable en milieu alcalin sans dégagement gazeux, à un potentiel tel qu'il est oxydé anodiquement avant l'hydroxyde de nickel, puis on charge l'accumulateur.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ledit produit est à base d'hydrogène, d'oxygène et de carbone uniquement.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que ledit produit est choisi parmi le méthanol, l'éthanol et le propanol.

4. Electrode négative d'un accumulateur préchargée par le procédé selon l'une des revendications précédentes.

L'invention concerne un procédé de précharge de l'électrode négative d'accumulateurs nickel-cadmium alcalins.

Précharger l'électrode négative consiste à établir un état de charge tel que la capacité chargée de l'électrode négative est supérieure à la capacité chargée de l'électrode positive. On sait que pour éviter les dégagements d'hydrogène, il est avantageux de donner à l'électrode négative une capacité supérieure à celle de l'électrode positive de telle sorte que quand l'électrode positive arrive à l'état complètement chargé, il reste encore une certaine capacité non chargée sur l'électrode négative. Si, avant de charger l'électrode positive, on donne à l'électrode négative une charge inférieure à la différence des capacités négative et positive, il restera bien sur l'électrode négative une capacité non chargée à la fin de la charge de l'électrode positive. Mais en outre, à la décharge, l'électrode négative sera encore chargée quand l'électrode positive sera déchargée. Il en résulte une fin de décharge plus nette et en outre on constate dans les accumulateurs où l'électrode négative reçoit une précharge, une stabilisation de la capacité au cours du cyclage.

Il peut paraître assez simple de donner ces états de charge en chargeant l'accumulateur à l'état ouvert de la capacité voulue. Mais on sait que dans les accumulateurs à électrodes minces et rapprochées, lorsque l'électrode positive arrive en fin de charge, le rendement de charge de l'électrode négative devient très faible, voire nul. La quantité effectivement chargée sur l'électrode négative ne correspond donc pas à la quantité d'électricité fournie.

Si l'on cherche à donner la charge voulue à l'électrode négative avant montage, on trouve que la charge ne reste pas stable pendant les manipulations de l'électrode, du fait de la grande réactivité du cadmium réduit.

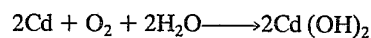
Il est connu par le brevet français n° 70 43 008 publié sous le n° 2 115 704 de fixer les états relatifs de charge des électrodes d'un accumulateur alcalin dans lequel l'électrode négative a une capacité supérieure à celle de l'électrode positive, en chargeant l'accumulateur à l'état ouvert, et en lui donnant après la charge complète de l'électrode positive, une surcharge suffisante pour que l'électrode négative soit dans un état de charge tel que sa capacité chargée soit supérieure à celle de l'électrode positive. La valeur de cet excédent de capacité chargée devant être fixée avec précision, la surcharge précédemment mentionnée est réalisée à une température de l'ordre de -10°C . De préférence, l'excédent de capacité chargée de l'électrode négative est compris entre 10 et 50% de la différence existant entre la capacité totale réelle de l'électrode négative et la capacité de l'électrode positive.

Cependant un tel procédé est d'une mise en œuvre difficile, puisqu'il est nécessaire d'opérer à basse température.

Par ailleurs dans certains cas où la précharge souhaitée devrait se faire sur l'électrode positive, il a été proposé d'introduire un oxydant chimique qui transformait l'hydroxyde de nickel en oxydes supérieurs. La transposition à l'électrode négative au moyen de réducteurs de l'hydroxyde de cadmium n'est cependant pas possible, l'hydroxyde de cadmium étant beaucoup trop stable chimiquement.

La présente invention permet de remédier à ces inconvénients. Elle a pour objet un procédé de précharge de l'électrode négative d'un accumulateur nickel-cadmium alcalin dont les électrodes sont montées à l'état au moins partiellement déchargé, caractérisé par le fait qu'avant la première charge de l'accumulateur on y introduit un produit irréversiblement oxydable en milieu alcalin sans dégagement gazeux à un potentiel tel qu'il est oxydé anodiquement avant l'hydroxyde de nickel, puis on charge l'accumulateur.

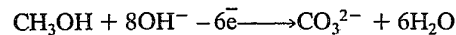
Le cadmium est donc formé après fermeture de l'accumulateur, ce qui présente l'avantage d'éviter la précharge avant montage, et par conséquent la réaction de décharge du cadmium au contact de l'oxygène de l'air selon la réaction suivante:



En outre, le taux de précharge peut être déterminé avec précision en modulant la quantité d'additif dans l'électrolyte.

Comme produits anodiquement oxydables on peut utiliser en particulier un alcool, choisi notamment parmi le méthanol, l'éthanol et le propanol.

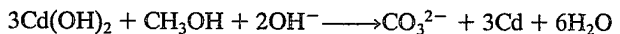
Ainsi le méthanol s'oxyde anodiquement en milieu alcalin selon le schéma réactionnel suivant:



le bilan faradique étant de 5Ah/g de méthanol.

Une telle réaction est irréversible.

Dans le cas où le méthanol est mis dans un accumulateur nickel-cadmium la réaction globale de charge de celui-ci pendant l'oxydation du méthanol est donc:



Le cadmium métallique formé de la sorte représente la cadmium préchargé.

Après épuisement du méthanol, la réaction classique de charge de l'accumulateur se produit normalement.

Les caractéristiques et avantages de l'invention ressortent de la description qui suit donnée à titre d'exemple purement illustratif mais nullement limitatif.

Plusieurs séries d'accumulateurs nickel-cadmium étanches de capacité nominale de 0,5Ah chacun ont été montées.

De tels accumulateurs sont référencés comme suit:

Standard:	accumulateurs dont l'électrode négative n'a reçu aucune précharge.
Série 1:	accumulateur dont l'électrode négative est préchargée électrochimiquement avant le montage des électrodes, d'une quantité d'électricité de 100mAh.
Série 2:	Comme ci-dessus, mais la précharge est de 200mAh.
Série 3:	Comme ci-dessus, mais la précharge est de 300mAh.
Série M ₁ :	accumulateur dont l'électrode négative n'a reçu aucune précharge avant montage, mais où on a ajouté 20 mg de méthanol dans l'électrolyte, ce qui correspond à une précharge de 100mAh
Série M ₂ :	accumulateur comme M ₁ mais où l'on a ajouté 40 mg de méthanol à l'électrolyte, ce qui correspond à une précharge de 200mAh.

Série M₃: accumulateur comme M₁ mais où l'on a ajouté 60 mg de méthanol à l'électrolyte, ce qui correspond à une précharge de 300mAh.

Ces accumulateurs ont été soumis à des cycles consistant chacun en une charge à 50mAh pendant 14 h suivie immédiatement d'une décharge à une intensité de 1A jusqu'à une tension aux bornes de 0,9 V.

Les résultats obtenus sont consignés dans les tableaux ci-dessous.

Le tableau I illustre les capacités des divers accumulateurs dans les conditions définies ci-dessus.

Le tableau II donne l'efficacité E de la précharge en pourcentage, celle-ci étant définie par la différence entre la capacité de l'accumulateur préchargé et la capacité de l'accumulateur non préchargé divisée par la précharge introduite.

(Voir tableaux en fin de texte).

Le tableau I montre qu'en général une précharge, réalisée soit par voie électrochimique, soit selon l'invention, accroît de façon sensible la capacité en cyclage. En effet, dès le 3^{ème} cycle l'accumulateur standard n'a plus qu'une capacité de 322mAh au lieu de la capacité nominale de 500mAh. Au contraire les capacités des accumulateurs 1, 2 et 3 se situent entre 377 et 454mAh et celles des accumulateurs M1, M2 et M3 entre 407 et 451mAh. Au 138^{ème} cycle ces capacités sont respectivement: 280mAh pour l'accumulateur standard, entre 284 et 360 mAh pour les accumulateurs 1, 2, 3 et entre 314 et 410 mAh pour les accumulateurs M1, M2, M3. On notera que la capacité reste d'autant plus grande que la précharge est plus élevée. Un tel résultat est d'ailleurs conforme au fait bien connu que, au cours

de cyclages du type charge lente-décharge rapide on assiste à un grossissement intempestif des grains de cadmium qui perdent leur aptitude à se décharger.

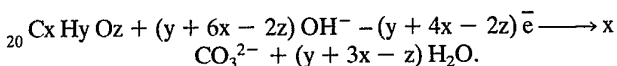
La précharge joue donc le rôle d'une réserve de cadmium déchargeable.

Le tableau II montre que, d'une part l'efficacité de la précharge électrochimique est généralement plus faible que celle au méthanol et que d'autre part, bien qu'elle ait tendance à décroître au cours des cycles l'efficacité de la précharge au méthanol reste beaucoup plus constante, de l'ordre de 50% environ.

On a décrit ci-dessus l'utilisation du méthanol en tant qu'agent de précharge.

Cependant, il faut noter que tout produit à base d'atomes de carbone, d'hydrogène et d'oxygène peut être utilisé, sous réserve qu'il puisse s'oxyder irréversiblement anodiquement sans dégagement gazeux, par exemple, en donnant de l'eau et des ions carbonates.

Une telle réaction est telle que ci-dessous:



Il est souhaitable que x soit aussi faible que possible.

Le procédé selon l'invention permet donc de donner à l'électrode négative d'un accumulateur alcalin notamment du type nickel-cadmium, une précharge rigoureusement prédéterminée et cela après sertissage ou fermeture dudit accumulateur, évitant ainsi les inconvénients dus aux méthodes électrochimiques.

Bien entendu l'invention n'est nullement limitée au mode de réalisation décrit ci-dessus, mais elle en couvre au contraire toutes les variantes.

Cycle N°	Standard	Précharge Electrochimique			Précharge au méthanol		
	S	1	2	3	M1	M2	M3
3	322	377	432	454	407	415	451
4	304	348	428	446	389	430	450
6	292	327	395	416	357	405	428
9	305	331	401	434	363	409	430
15	304	324	404	437	360	416	451
36	309	329	394	419	362	415	453
62	292	302	371	400	343	410	446
138	280	284	325	360	314	376	410

Tableau I—

Capacités (mAh) d'accumulateurs dont la décharge est arrêtée à 0,9 V après charge 14h à C/10, pas de repos et décharge à 2C

Cycle N°	Précharge électrochimique			Précharge au méthanol		
	1	2	3	M1	M2	M3
3	55	55	44	85	46	43
4	44	62	47	85	63	49
6	35	51	41	65	56	45
9	26	48	43	58	52	42
15	20	50	41	56	56	49
36	20	47	37	51	53	48
62	10	40	36	51	59	51
138	4	22	27	34	43	43

Tableau II—

Efficacité de la précharge (en %) (Capacité d'un accumulateur non préchargé-capacité d'un accumulateur préchargé) précharge introduite.