

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ composé solide préparé à partir d'hydroxyde de potassium solide et d'oxyde de zinc et son utilisation comme précurseur d'électrolyte.

②② Date de dépôt : 07.12.21.

③③ Priorité :

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : *ELECTRICITE DE FRANCE Société
anonyme — FR.*

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 09.06.23 Bulletin 23/23.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 12.04.24 Bulletin 24/15.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② Inventeur(s) : STEVENS Philippe et TOUSSAINT
Gwenaëlle.

⑦③ Titulaire(s) : ELECTRICITE DE FRANCE Société
anonyme.

⑦④ Mandataire(s) : Plasseraud IP.



Description

Titre de l'invention : composé solide préparé à partir d'hydroxyde de potassium solide et d'oxyde de zinc et son utilisation comme précurseur d'électrolyte

Domaine technique

[0001] La présente divulgation relève du domaine des électrolytes pour batteries.

Technique antérieure

[0002] Les batteries comprenant une électrode négative à base de zinc sont connues pour posséder une très grande capacité massique, de l'ordre de 820 Ah/kg. Elles sont intéressantes car le zinc est un métal abondant, peu coûteux et non toxique. L'électrode négative à base de zinc est en général couplée à une électrode positive à base de nickel, d'argent ou à une électrode positive à air. Ces batteries sont des batteries rechargeables. Récemment, elles sont considérées comme une alternative aux batteries à base de lithium pour certains types d'application, en particulier les applications stationnaires, de par leur sécurité intrinsèque, leur bas coût et l'abondance du zinc.

[0003] Les batteries à base de zinc utilisent un électrolyte aqueux qui doit de préférence être neutre ou alcalin pour éviter la réaction parasite du zinc avec l'eau produisant de l'hydrogène, favorisée à bas pH. Cet électrolyte est en général réalisé à partir d'hydroxyde de potassium, de formule chimique KOH.

[0004] Un électrolyte à base de KOH présente de nombreux avantages par rapport aux électrolytes à base d'autres hydroxydes. Le KOH permet ainsi de favoriser la solubilisation des carbonates pouvant se former dans les batteries zinc-air par réaction avec le CO₂ contenu dans l'air. En outre, les électrolytes à base de KOH présentent une très grande conductivité, d'autant plus grande que la concentration en KOH est élevée, avec un maximum à 630 mS/cm pour 7 mol/L de KOH, permettant ainsi de réduire la résistance interne de l'électrolyte et donc d'améliorer le fonctionnement de la batterie. Enfin, une forte concentration en KOH permet de favoriser la dissolution de la couche de passivation qui se forme à la surface de l'électrode de zinc durant la décharge de la batterie et de diminuer la corrosion du zinc métallique et la production parasite du dihydrogène.

[0005] L'utilisation d'un électrolyte à base de KOH à forte concentration présente cependant un inconvénient : lors de la décharge, celui-ci favorise la solubilité des zincates produits par oxydation du zinc. Les zincates sont très mobiles au sein de l'électrolyte. Lors de la charge, ils sont réduits de manière non uniforme à la surface de l'électrode de zinc, entraînant la formation de dendrites. Les dendrites sont des excroissances qui se forment à la surface de l'électrode et qui peuvent endommager la batterie. En effet,

ces excroissances peuvent croître jusqu'à l'électrode positive, ce qui peut créer un court-circuit.

- [0006] Une solution pour empêcher la solubilisation des produits d'oxydation du zinc lors de la décharge est décrite dans la demande de brevet FR3091042. Elle consiste en l'incorporation de zincates de calcium, $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dans la structure de l'électrode négative à base de zinc afin de former un réservoir de zincates au sein de celle-ci.
- [0007] Une deuxième solution consiste à réaliser un électrolyte à forte concentration en KOH sursaturé en zincates. Cette sursaturation permet de limiter les variations de concentration en zincates au sein de l'électrolyte et donc de limiter l'appauvrissement local en zincates lors du dépôt du zinc sur l'électrode durant la charge.
- [0008] La méthode classique pour produire un électrolyte contenant des zincates, par dissolution d'un oxyde de zinc, tel que le ZnO , directement dans l'électrolyte ne permet pas de produire une solution sursaturée, elle peut au mieux produire une solution saturée avec une concentration proche de la concentration de saturation des zincates dans une solution de KOH, c'est-à-dire aux alentours de 0,7 mol/L. Une méthode permettant de réaliser une solution de KOH sursaturée en zincates consiste à effectuer une oxydation électrochimique de zinc métallique dans une solution de KOH préalablement saturée en zincates. Cette méthode est cependant compliquée car elle nécessite un appareillage spécifique. De plus, une solution sursaturée en zincates est caustique et corrosive et doit donc être manipulée avec précautions par un professionnel.
- [0009] La solution sursaturée produite par la méthode mentionnée ci-dessus doit être directement intégrée au sein de la batterie. La batterie doit donc être assemblée avec l'électrolyte avant d'être dispatchée et vendue à l'utilisateur. Elle devra ainsi être stockée avec son électrolyte liquide. Ce stockage a pour conséquence d'entraîner un vieillissement calendaire de la batterie dès le moment où celle-ci est remplie d'électrolyte. Le vieillissement calendaire est un vieillissement qui survient lorsque la batterie est au repos ou en stockage. Pour éviter ce vieillissement calendaire, il est nécessaire de limiter la durée de stockage des batteries après remplissage. Ainsi, dans la demande FR3091042, il a été observé que si la batterie remplie par un électrolyte de KOH et de zincates n'était pas démarrée dans les 24h après l'ajout de l'électrolyte, les performances et la durée de vie étaient fortement dégradées et l'apparition de dendrites donnant lieu à des courts-circuits survenait en moyenne au bout de 50 cycles de charge/décharge.
- [0010] Il existe donc toujours un besoin d'un moyen de produire un électrolyte sursaturé en zinc de manière plus simple et moins dangereuse. Il existe en particulier un besoin de pouvoir produire un électrolyte sursaturé en zincates ne nécessitant pas d'être di-

rectement incorporé sous forme liquide dans la batterie. Il existe enfin toujours un besoin de produire une batterie à base de zinc contenant un électrolyte à base de KOH sursaturé en zincates ne vieillissant pas durant le stockage.

Résumé

- [0011] La présente a pour objet de répondre à ces différentes problématiques.
- [0012] La présente invention propose ainsi, selon un premier aspect, un procédé de préparation d'un composé solide à partir d'hydroxyde de potassium solide et d'oxyde de zinc, comprenant les étapes suivantes :
 - (S1) : le chauffage de l'hydroxyde de potassium solide afin d'obtenir de l'hydroxyde de potassium liquéfié,
 - (S2) : l'ajout d'oxyde de zinc à l'hydroxyde de potassium liquéfié obtenus à l'étape (S1) afin d'obtenir un mélange liquide hydroxyde de potassium et d'oxyde de zinc,
 - (S3) : le chauffage du mélange obtenu à l'étape (S2) à une température permettant le maintien de l'hydroxyde de potassium sous forme liquide jusqu'à dissolution complète de l'oxyde de zinc, et
 - (S4) : le refroidissement du liquide obtenu à l'issue de l'étape (S3) jusqu'à la température ambiante afin d'obtenir un composé solide.
- [0013] Le procédé selon l'invention permet de préparer un composé solide pouvant être utilisé comme précurseur d'un électrolyte dans une batterie, de préférence comprenant une électrode à base de zinc. Le procédé est simple et le composé solide produit est sans danger, permettant ainsi sa mise en œuvre dans des conditions peu restrictives tout en permettant la formation d'un électrolyte liquide présentant les mêmes avantages que ceux obtenus par les méthodes électrochimiques classiques. L'électrolyte sursaturé en zincates peut être obtenu par ajout d'une quantité prédéfinie d'eau sur le composé solide objet de l'invention.
- [0014] La présente invention propose, selon un second aspect, un composé solide susceptible d'être obtenu par le procédé précédemment décrit.
- [0015] La réalisation d'un électrolyte sous forme solide permet sa mise en œuvre au sein d'une batterie, qui peut être stockée durant une longue durée sans se détériorer. De plus, l'électrolyte est activable facilement, par ajout d'eau pour former une solution aqueuse alcaline à base d'ions hydroxyde et zincate.
- [0016] La présente invention propose enfin, selon un troisième aspect, une batterie comprenant :
 - une électrode négative à base de zinc,
 - une électrode positive, et
 - le composé solide selon l'invention, ledit composé solide étant disposé à l'intérieur du boîtier de la batterie.
- [0017] La batterie comprenant le composé solide selon l'invention ne subit pas de

vieillessement calendaire. En effet, le composé étant solide, la batterie reste sèche et ne vieillit pas. Il est donc ainsi possible de monter une batterie avec le composé solide de l'invention comme précurseur d'électrolyte liquide, et de la stocker pendant de très longues durées en absence d'humidité sans aucun impact sur les performances de la batterie. La batterie nécessite juste d'être activée pour rentrer en fonctionnement et ce, de manière simple, par ajout d'eau pour reconstituer un électrolyte liquide sursaturé en zincates. Ainsi, la batterie peut être activée quand cela est souhaité sans aucune manipulation technique particulière ou dangereuse nécessitant la présence d'un professionnel.

Description des dessins

Fig. 1

[0018] [Fig.1] montre schématiquement le procédé de préparation d'un composé solide selon le premier aspect de l'invention.

Fig. 2

[0019] [Fig.2] montre une photographie du composé solide selon le second aspect de l'invention.

Fig. 3

[0020] [Fig.3] montre schématiquement une batterie selon le troisième aspect de l'invention comprenant le composé solide coulé sur une électrode positive de charge.

Description des modes de réalisation

[0021] La présente invention propose selon un premier aspect un procédé de préparation d'un composé solide à partir d'hydroxyde de potassium solide et d'oxyde de zinc, comprenant les étapes suivantes :

- (S1) : le chauffage de l'hydroxyde de potassium solide afin d'obtenir de l'hydroxyde de potassium liquéfié,
- (S2) : l'ajout d'oxyde de zinc à l'hydroxyde de potassium liquéfié obtenus à l'étape (S1) afin d'obtenir un mélange liquide hydroxyde de potassium et d'oxyde de zinc,
- (S3) : le chauffage du mélange obtenu à l'étape (S2) à une température permettant le maintien de l'hydroxyde de potassium sous forme liquide jusqu'à dissolution complète de l'oxyde de zinc, et
- (S4) : le refroidissement du liquide obtenu à l'issue de l'étape (S3) jusqu'à la température ambiante afin d'obtenir un composé solide.

[0022] Etape S1:

[0023] Selon l'invention, l'étape S1 comprend le chauffage de l'hydroxyde de potassium solide.

[0024] La température de chauffage de l'étape S1 est choisie de sorte à permettre la fusion de l'hydroxyde de potassium. La température peut être comprise entre 300°C et 500°C,

de préférence entre 300°C et 400°C, de préférence entre 300°C et 350°C.

- [0025] La durée de l'étape **S1** est choisie de manière à ce que la totalité de l'hydroxyde de potassium soit liquéfié. Elle peut être comprise entre 1 minutes et 2 heures, de préférence 20 minutes et 30 minutes.
- [0026] Etape **S2** :
- [0027] Selon l'invention, l'étape **S2** comprend l'ajout d'oxyde de zinc à l'hydroxyde de potassium liquéfié obtenus à l'étape **S1**.
- [0028] Dans cette étape **S2**, l'oxyde de zinc est ajouté sous forme de poudre à l'hydroxyde de potassium liquéfié afin de former une solution liquide d'oxyde de zinc dans l'hydroxyde de potassium. L'oxyde de zinc étant soluble dans les bases, lors de l'ajout de l'oxyde de zinc solide, celui-ci se dissout dans la solution d'hydroxyde de potassium liquéfié.
- [0029] La quantité d'oxyde de zinc peut être choisie de telle manière à ce que le ratio de la proportion molaire d'hydroxyde de potassium sur la proportion molaire d'oxyde de zinc soit inférieur ou égal à 12,85, et en particulier compris entre 4,5 et 12,85, de préférence entre 5,5 et 9, et de préférence entre 6 et 7.
- [0030] Comme expliqué auparavant, il est préférable que l'électrolyte d'une batterie à base de zinc soit sursaturé en zincates afin d'empêcher la formation de dendrites lors de la charge. La limite de saturation de l'oxyde de zinc dans une solution aqueuse alcaline d'hydroxyde de potassium à 9 mol/L est de 0,7 mol/L. Ceci correspond à un rapport de la concentration molaire d'hydroxyde de potassium sur la concentration molaire d'oxyde de zinc de 12,85. Par la suite, on utilisera le terme ratio molaire de l'hydroxyde de potassium sur l'oxyde de zinc pour faire référence à ce rapport de proportions molaires. En dessous de 12,85, la concentration en oxyde de zinc augmente. Ainsi, en contrôlant la quantité d'eau ajoutée lors de l'activation du composé solide afin d'assurer la saturation en hydroxyde de potassium, c'est-à-dire afin d'assurer une concentration en hydroxyde de potassium de 9 mol/L, on obtient une concentration en oxyde de zinc et donc une concentration en zincates qui est égale à la concentration en hydroxyde de potassium divisée par le ratio.
- [0031] Ainsi, le ratio molaire de l'hydroxyde de potassium sur l'oxyde de zinc étant fixé lors de la préparation du composé solide, il est donc possible de fixer la concentration en oxyde de zinc de la solution obtenue après l'activation du composé solide, et ce dès la préparation du composé solide. En fixant le ratio molaire de l'hydroxyde de potassium sur l'oxyde de zinc inférieur à 12,85, il est possible de préparer un électrolyte sursaturé en zincates.
- [0032] La température de l'étape **S2** est choisie de telle manière à ce qu'elle reste au-dessus de la température de fusion de l'hydroxyde de potassium. La température peut être comprise entre 300°C et 500°C, de préférence entre 300°C et 400°C, de préférence

entre 300°C et 350°C.

[0033] L'étape **S2** peut être réalisée tout en remuant l'hydroxyde de potassium liquide pour disperser l'oxyde de zinc solide dans la solution et accélérer sa dissolution.

[0034] Etape **S3** :

[0035] Selon l'invention, l'étape **S3** comprend le maintien en température du mélange obtenu à l'étape **S2** jusqu'à dissolution complète de l'oxyde de zinc.

[0036] L'étape **S3** permet de terminer la dissolution de l'oxyde de zinc dans l'hydroxyde de potassium liquéfié. La température est choisie de manière à maintenir l'hydroxyde de potassium sous forme liquide. La température peut être comprise entre une température comprise entre 300°C et 500°C, de préférence entre 300°C et 400°C, de préférence entre 300°C et 350°C.

[0037] L'étape **S3** est réalisée durant une période suffisante pour que la totalité de l'oxyde de zinc soit dissout dans la solution d'hydroxyde de potassium liquéfié. La durée de l'étape **S3** peut par exemple être comprise entre 10min et 1h, de préférence entre 20min et 45min, de préférence entre 25min et 35min.

[0038] L'étape **S3** peut être réalisée tout en remuant le récipient contenant le mélange, de préférence toutes les 10 minutes.

[0039] Etape **S4** :

[0040] Selon l'invention, l'étape **S4** comprend le refroidissement du liquide obtenu à l'issue de l'étape **S3** jusqu'à la température ambiante (25°C) afin d'obtenir un composé solide.

[0041] L'étape **S4** permet de solidifier la solution liquide d'hydroxyde de potassium liquéfié et d'oxyde de zinc dissout afin de former un composé solide. Le refroidissement s'effectue à partir de la température à laquelle est effectuée l'étape **S3** jusqu'à la température ambiante (25°C). La durée de l'étape **S4** peut varier en fonction de la quantité d'hydroxyde de potassium et d'oxyde de zinc mais doit durer suffisamment longtemps pour que le liquide devienne solide.

[0042] Le composé solide obtenu à l'issue de l'étape **S4** présente la caractéristique de se dissoudre en présence d'eau, à température ambiante, afin de former une solution aqueuse alcaline sursaturée en oxyde de zinc. Tel que mentionné précédemment, la solution aqueuse alcaline ainsi reconstituée est particulièrement adaptée pour être utilisée comme électrolyte d'une batterie comprenant une électrode à base de zinc.

[0043] L'étape **S4** peut en outre être réalisée par coulage du liquide obtenu à l'étape **S3**, en particulier sur une plaque ou dans un moule.

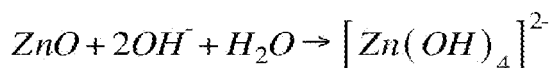
[0044] En coulant le liquide obtenu à l'étape **S3** sur une plaque ou sur un moule, il est possible de donner au composé solide obtenu à l'issue de l'étape **S4** une forme de plaque fine s'il est coulé sur une plaque ou n'importe quelle forme s'il est coulé dans un moule. La plaque peut être choisie comme étant une plaque en polytétrafluoroéthylène (PTFE) et le moule comme étant un moule en silicone afin que le composé

solide formé ne colle pas à la plaque ou au moule. Le fait de donner au composé solide une forme de plaque fine ou n'importe qu'elle autre forme permet de façonner le composé solide pour l'adapter à la géométrie de la batterie dans laquelle il sera introduit.

- [0045] Le coulage peut aussi être réalisé directement sur un élément de batterie, par exemple sur une électrode, de préférence une électrode positive de charge comme illustré sur la [Fig.3], un séparateur ou au fond du boîtier de la batterie.
- [0046] En coulant le liquide obtenu à l'étape **S3** directement sur un élément de batterie, en particulier au fond du boîtier, il est possible de réaliser directement l'étape **S4** de refroidissement dans la batterie quand celle-ci est déjà assemblée. Il est aussi possible de réaliser l'étape **S4** sur un élément de batterie qui n'est pas encore assemblé ou partiellement assemblée, et ensuite d'assembler entièrement la batterie. En coulant sur un élément non assemblé, l'étape d'assemblage de la batterie est grandement facilitée. Il faut toutefois que l'élément de batterie sur lequel le liquide est coulé puisse résister à la température à laquelle l'étape **S3** réalisée, c'est-à-dire au moins 200 °C.
- [0047] Si on souhaite couler le liquide issu de l'étape (**S3**) avant son durcissement, la durée de l'étape **S4** devrait être suffisante pour que le mélange obtenu à l'étape (**S2**) atteigne une température inférieure à 50 °C pour permettre sa manipulation sans risque de brûlure, de préférence inférieure à 40 °C.
- [0048] Alternativement, le procédé peut comprendre en outre une étape **S5** de broyage du composé solide obtenu à l'issue de l'étape **S4** afin d'obtenir une poudre.
- [0049] L'étape **S5** peut être réalisée à la main ou de manière automatique au moyen d'un dispositif de broyage tel qu'un broyeur ou un moulin.
- [0050] La poudre obtenue peut présenter une taille de particule inférieure ou égale à 1 mm. Ceci permet de doser la quantité de solide ajouté à chaque batterie plus facilement et d'accélérer sa dissolution dans l'eau pour préparer l'électrolyte liquide.
- [0051] Le procédé selon l'invention permet de préparer l'électrolyte final de manière simple et peu dangereuse permettant ainsi sa mise en œuvre dans des conditions peu restrictives.
- [0052] La présente invention propose, selon un second aspect déjà évoqué, un composé solide susceptible d'être obtenu selon le procédé selon le premier aspect de l'invention.
- [0053] Par composé solide, on entend, au sens de la présente demande, une substance solide contenant deux éléments ou plus qui sont chimiquement liés. Cette définition implique ainsi que le composé solide forme un corps unitaire indissociable.
- [0054] L'hydroxyde de potassium se trouve à température ambiante sous forme solide. Il est fortement basique et fortement hygroscopique, c'est-à-dire qu'il retient très facilement l'humidité de l'air entraînant généralement sa dissolution dans une pièce présentant un fort taux d'humidité. Il est très soluble dans l'eau.

[0055] L'oxyde de zinc de formule ZnO est un composé solide ionique cristallin. C'est un composé dans lequel le zinc est à un degré d'oxydation de +II. Il est quasiment insoluble dans l'eau mais présente toutefois une forte solubilité dans les solutions acides et basiques. Lorsqu'il est dissout dans une solution basique, il prend la forme d'anions zincates par la formule de réaction chimique [Formule de réaction 1] ci-dessous.

[0056] [Formule de réaction 1]



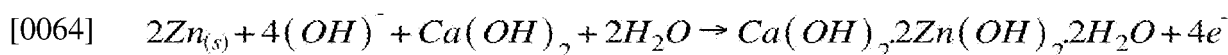
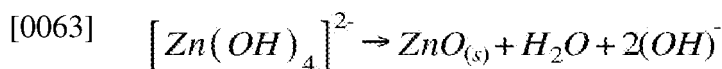
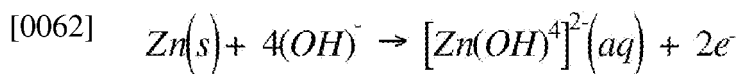
[0057] Le composé solide est obtenu par refroidissement d'une solution liquide obtenu par chauffage au-delà de la température de liquéfaction de l'hydroxyde de potassium suivi d'une dissolution de l'oxyde de zinc. La solidification de cette solution permet notamment de pouvoir obtenir un composé solide sec, dur, cassant et formant de petits cristaux visible en surface.

[0058] Le composé solide est soluble dans l'eau, de préférence à température ambiante (25°C).

[0059] En effet, le composé solide obtenu dans la présente invention est fortement hygroscopique. Il capte donc fortement l'humidité de l'air ce qui peut entraîner sa dissolution lorsque le taux d'humidité est trop important. Il est préférable de le conserver dans des endroits secs à l'abri de l'humidité s'il est conservé seul ou, s'il est introduit dans une batterie assemblée, de fermer la batterie pour éviter que l'humidité ne réagisse avec le composé solide.

[0060] La présente invention propose selon un troisième aspect une batterie comprenant une électrode négative à base de zinc, une électrode positive et le composé solide selon l'invention.

[0061] L'électrode négative à base de zinc forme l'anode de la batterie. Elle permet l'oxydation du zinc en zincates lors de la décharge, lui-même converti en oxyde de zinc (selon la formule [Chem 3]) ou en zincate de calcium (selon la formule [Chem 4]) lorsque l'électrode négative comprend une source de calcium par précipitation dans l'électrolyte alcalin obtenu par activation du composé solide lorsque de l'eau est ajoutée dans la batterie. Par « à base de zinc », on entend que l'électrode négative contient du zinc métallique et/ou un composé à base zinc tel que l'oxyde de zinc ou du zincate de calcium. Les réactions se déroulant à l'anode lors de la décharge sont représentées par les formules [Chem 2], [Chem 3] et [Chem 4].



- [0065] L'ajout du composé solide tel que décrit précédemment dans la batterie permet de directement incorporer le précurseur de l'électrolyte dans la batterie sans aucun impact négatif sur les performances de la batterie. Le composé étant solide, la batterie reste sèche et le vieillissement calendaire usuel des batteries ayant un électrolyte liquide ne peut avoir lieu. Ainsi, la batterie peut être stockée durant de longues périodes sans détérioration de ses performances. Pour l'activer en fonction des besoins de l'utilisateur, il suffit d'ajouter de l'eau afin de dissoudre le composé pour former l'électrolyte liquide alcalin sursaturé en zincate tel que désiré dans les batteries comprenant une électrode à base de zinc. Par exemple, la dissolution du composé solide peut être réalisée en agitant la batterie. Cette étape d'activation étant simple à réaliser et sans danger, elle peut être réalisée par l'utilisateur lorsque celui-ci le souhaite.
- [0066] L'électrode positive forme la cathode de la batterie. Lors de la décharge, elle permet la formation d'ions hydroxyde qui réagissent avec le zinc métallique de l'électrode négative à base de zinc pour former des ions zincate selon la formule de réaction [Chem 2], lui-même converti en oxyde de zinc selon la formule de réaction [Chem 3], ou zincate de calcium selon la formule de réaction [Chem 4].
- [0067] L'électrode positive peut être choisie parmi une électrode à base de nickel, une électrode à base d'argent, une électrode à air.
- [0068] Une électrode à base de nickel est une électrode constituée d'un matériau à base de nickel, de préférence de l'hydroxyde de nickel tel que du NiOH. Une électrode à base d'argent est une électrode constituée d'un matériau à base d'argent tel que de l'oxyde d'argent Ag₂O. Une électrode à air est une structure solide poreuse permettant la réduction électrochimique de l'oxygène. N'importe quel type d'électrode à air ou oxygène peut être utilisé dans la batterie.
- [0069] La batterie peut comprendre en outre une deuxième électrode positive pour la charge de la batterie, notamment lorsque la première électrode positive est une électrode à air. La deuxième électrode positive assure une protection de l'électrode à air pendant la phase de charge de la batterie. En effet, de manière générale, une électrode à air est fabriquée à partir de grains de carbone. La structure poreuse de l'électrode à air présente l'inconvénient d'être fragile, et susceptible d'être détruite mécaniquement par le dégagement d'oxygène gazeux quand elle était utilisée en phase de charge. Lors de la phase de charge, l'électrode à air est donc de préférence déconnectée du pôle positif et la deuxième électrode positive connectée à celui-ci.
- [0070] La batterie peut être rechargeable ou non. De préférence, la batterie est rechargeable.
- [0071] Selon un troisième aspect, l'invention a pour objet un procédé d'activation de la batterie comprenant l'ajout d'eau dans la batterie.
- [0072] L'ajout d'eau dans la batterie permet de solubiliser le composé solide tel que décrit précédemment. La quantité d'eau est choisie de manière à produire une solution

aqueuse alcaline sursaturée en zinc. L'homme du métier saura choisir la quantité d'eau en fonction du ratio défini précédemment et de la quantité du composé solide pour produire la solution sursaturée en zincates désirée.

Exemples

- [0073] Exemple 1 : Préparation du composé solide en utilisant de l'hydroxyde de potassium avec un ratio molaire de l'hydroxyde de potassium sur l'oxyde de zinc de 6.4 et activation du composé solide [Fig.2].
- [0074] Etape S1 :
- [0075] 593 g de pastilles de KOH à 85 % en masse de la marque VWR BDH Chemicals AnalarR NORMAPUR sont chauffées à 300 °C dans un récipient en PTFE. On obtient un liquide d'hydroxyde de potassium.
- [0076] Etape S2 :
- [0077] Au liquide obtenu à l'étape précédente, 116 g de ZnO de la marque ACS Alfa Aesar sont ajoutés à une température de 300 °C.
- [0078] Etape S3 :
- [0079] Le mélange de ZnO et d'hydroxyde de potassium liquéfié est maintenu à 300 °C durant 30 min afin d'obtenir une seule phase liquide incolore et limpide.
- [0080] Etape S4 :
- [0081] Le liquide obtenu à l'étape S3 est coulé sur une plaque en PTFE et laissé à refroidir jusqu'à ce que le liquide se solidifie et atteigne la température ambiante (25°C).
- [0082] La [Fig.2] montre une photographie du composé solide obtenu à l'issue de l'étape S4. Le composé est dur et cassant et composé de petits cristaux visibles en surface.
- [0083] Etape S5 :
- [0084] Le solide obtenu est ensuite broyé au moyen d'un broyeur afin d'obtenir une poudre.
- [0085] Afin de préparer un électrolyte alcalin à base de KOH sursaturé en zincates. Les 709 g de poudre obtenus à la fin du procédé de préparation sont placés dans un bécher. 1 L d'eau est ensuite ajouté dans le bécher afin de dissoudre la poudre. On obtient ainsi une solution aqueuse alcaline comprenant de l'hydroxyde de potassium à 9 mol/L et des zincates à 1,4 mol/L.
- [0086] Exemple 2 : Préparation d'une batterie comprenant le composé solide en utilisant de l'hydroxyde de potassium avec un ratio molaire de l'hydroxyde de potassium sur l'oxyde de zinc de 6.4 coulé sur l'électrode positive de charge ainsi que son procédé d'activation [Fig.3].
- [0087] Préparation du composé solide
- [0088] Les étapes S1 à S3 sont similaires à l'exemple 1 en modifiant la masse des pastilles de KOH qui est de 23.7 g et la masse de l'oxyde de zinc qui est de 4.6 g.
- [0089] Etape S4

- [0090] Le liquide obtenu à l'étape **S3** est coulé sur une électrode positive de charge sous forme de grille métallique en nickel posée sur une plaque en PTFE.
- [0091] Préparation de la batterie
- [0092] La plaque en PTFE contenant la grille métallique avec le composé est transférée dans dessiccateur fermé contenant un dessiccant, afin que le liquide se solidifie, et laissé à reposer jusqu'à ce que le solide atteigne la température ambiante.
- [0093] Une deuxième électrode de charge comprenant le composé solide coulé est réalisé en répétant les étapes **S1** à **S5**.
- [0094] Les deux électrodes positives de charge recouvertes du composé solide ainsi obtenues sont montées dans une batterie zinc air contenant une électrode négative à base de zinc de 100 cm² de face et de capacité théorique de 40 Ah, et positionnées sur chaque face de l'électrode de zinc recouverte d'un séparateur. Deux électrodes à air sont ensuite montées avec un séparateur et positionnées sur la face de chaque électrode positive de charge ne faisant pas face à l'électrode négative à base de zinc. La batterie est ensuite fermée et placée dans un sachet plastique scellé hermétiquement. La batterie ainsi produite et emballée peut être stockée indéfiniment sans altération de ses propriétés.
- [0095] Activation de la batterie
- [0096] Lors de première utilisation, la batterie est sortie de son sachet plastique et 80 ml d'eau est injecté dans le boîtier. La batterie ainsi activée par ajout d'eau est reposée pendant 1 heure pour laisser l'électrolyte liquide imprégner les électrodes poreuses de la batterie avant une première utilisation.

Liste des signes de référence

- [0097] - **S1** : étape de chauffage,
 - **S2** : étape d'ajout de l'oxyde de zinc,
 - **S3** : étape de chauffage,
 - **S4** : étape de solidification, et
 - **S5** : étape de broyage.

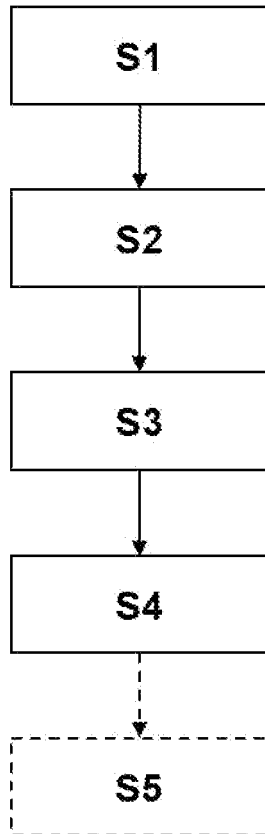
Revendications

- [Revendication 1] Procédé de préparation d'un composé solide à partir d'hydroxyde de potassium solide et d'oxyde de zinc, comprenant les étapes suivantes :
- (S1) : le chauffage de l'hydroxyde de potassium solide afin d'obtenir de l'hydroxyde de potassium liquéfié,
 - (S2) : l'ajout d'oxyde de zinc à l'hydroxyde de potassium liquéfié obtenus à l'étape (S1) afin d'obtenir un mélange liquide hydroxyde de potassium et d'oxyde de zinc,
 - (S3) : le chauffage du mélange obtenu à l'étape (S2) à une température permettant le maintien de l'hydroxyde de potassium sous forme liquide jusqu'à dissolution complète de l'oxyde de zinc, et
 - (S4) : le refroidissement du liquide obtenu à l'issue de l'étape (S3) jusqu'à la température ambiante (25°C) afin d'obtenir un composé solide.
- [Revendication 2] Procédé de préparation d'un composé solide selon la revendication 1, dans lequel la quantité d'oxyde de zinc ajoutée à l'étape (S2) est telle que le ratio de la proportion molaire d'hydroxyde de potassium sur la proportion molaire d'oxyde de zinc est inférieur ou égal à 12,85, et en particulier compris entre 4.5 et 12,85, de préférence entre 5.5 et 9, et de préférence entre 6 et 7.
- [Revendication 3] Procédé de préparation d'un composé solide selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, dans lequel l'étape (S4) de refroidissement est réalisée par coulage du liquide obtenu à l'étape (S3), en particulier sur une plaque ou dans un moule.
- [Revendication 4] Procédé de préparation d'un composé solide selon la revendication précédente, dans lequel le coulage est réalisé sur un élément de batterie, par exemple une électrode, un séparateur ou au fond du boîtier.
- [Revendication 5] Procédé de préparation d'un composé solide selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, comprenant en outre une étape (S5) de broyage du composé solide obtenu à l'issue de l'étape (S4) afin d'obtenir une poudre.
- [Revendication 6] Composé solide susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5.
- [Revendication 7] Composé solide selon la revendication 6, ledit composé étant soluble dans l'eau à 25 °C.
- [Revendication 8] Batterie comprenant :
- une électrode négative à base de zinc,

- une électrode positive, et
- le composé solide selon l'une quelconque des revendications 6 ou 7, ledit composé solide étant disposé à l'intérieur du boîtier de la batterie.

- [Revendication 9] Batterie selon la revendication 8, dans laquelle le composé solide est coulé sur une électrode, de préférence sur une électrode positive de charge.
- [Revendication 10] Batterie selon la revendication 9, dans laquelle l'électrode positive est choisie parmi une électrode à base d'hydroxyde de nickel, une électrode à base d'argent, une électrode à air.
- [Revendication 11] Batterie selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, caractérisée en ce qu'elle est rechargeable.

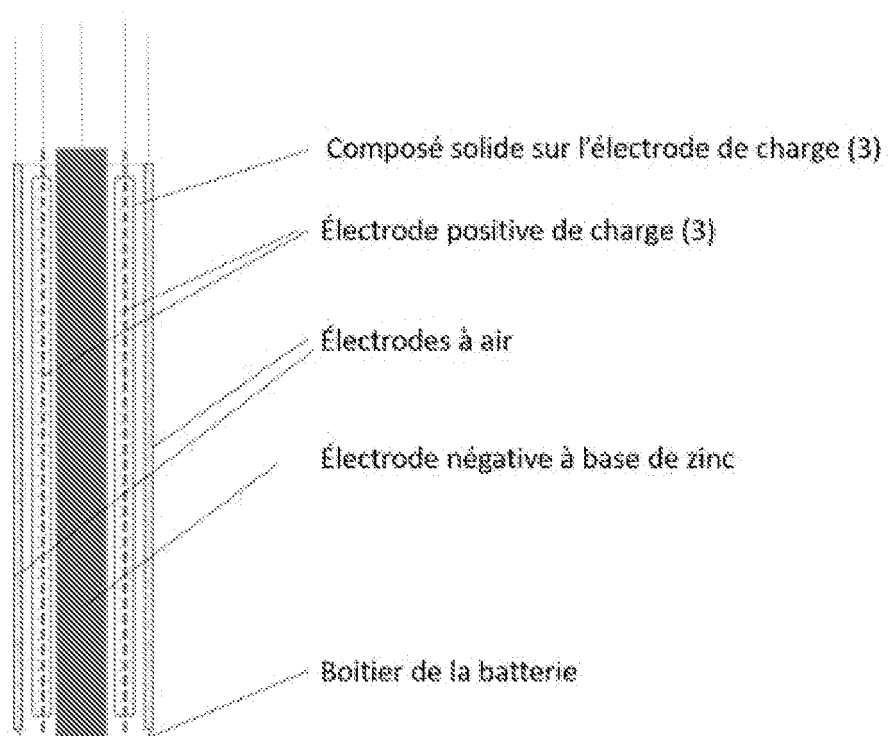
[Fig. 1]

**Fig. 1**

[Fig. 2]



[Fig. 3]



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

Dirkse T. P: "Aqueous potassium hydroxide as electrolyte for the zinc electrode",
Journal of the Electrochemical Society,
1 janvier 1987 (1987-01-01), pages 11-13,
XP055944037,
Pennington, NJ
DOI: 10.1149/1.2100387
Extrait de l'Internet:
URL: https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.2100387/meta?casa_token=Ds2owmjigrAAAAA:98wo--VgZMj3eBmQ9bqy6dsbLJZNAV7GPdVR
EcN7plbKrjrkofUo6_jlRwV6PHru3vURrMwz
[extrait le 2022-07-19]

SUBHASH C KASHYAP: "Growth of ZnO needles from molten hydrous KOH solutions",
J. APPL. PHYS.,
vol. 44, no. 10,
1 octobre 1973 (1973-10-01), pages
4381-4384, XP001301224,

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

US 4 207 391 A (CHURCH PETER K [US] ET AL)
10 juin 1980 (1980-06-10)

CHANG H ET AL: "Zinc deposition during charging nickel/zinc batteries",
JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER,
AMSTERDAM, NL,
vol. 66, no. 1-2, 1 mai 1997 (1997-05-01),
pages 115-119, XP004082310,
ISSN: 0378-7753, DOI:
10.1016/S0378-7753(96)02536-0

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

NEANT