



CONFÉDÉRATION SUISSE
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

Int. Cl.: H 01 M 4/54

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)

619 074

(21) Numéro de la demande: 15192/77

(22) Date de dépôt: 12.12.1977

(30) Priorité(s): 30.12.1976 FR 76 39572

(24) Brevet délivré le: 29.08.1980

(45) Fascicule du brevet
publié le: 29.08.1980

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

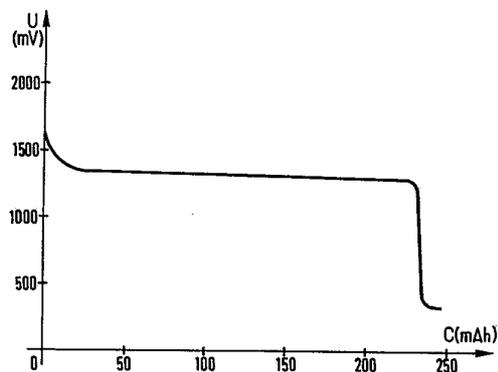
(72) Inventeur(s):
Yves Jumel, Poitiers (FR)

(74) Mandataire:
Fulmen Electricité S.A., Rüschlikon

(54) Matière active positive pour piles électriques.

(57) Il s'agit d'une matière active positive pour piles électriques constituée par une poudre d'oxydes d'argent.

Cette poudre se compose au moins en partie de grains dont le noyau est en peroxyde d'argent, et est entièrement entouré d'une couche d'oxyde d'argent monovalent, le restant des grains étant en oxyde d'argent monovalent, et l'ensemble des grains portant en surface une mince pellicule d'argent métallique. Elle est obtenue en traitant une poudre de peroxyde d'argent par un réducteur jusqu'à l'apparition de la pellicule.



REVENDEICATIONS

1. Matière active positive pour piles électriques constituée par une poudre d'oxydes d'argent, caractérisé par le fait que cette poudre se compose au moins en partie de grain dont le noyau est en peroxyde d'argent, et est entièrement entouré d'une couche d'oxyde d'argent monovalent, les grains portant en surface une mince pellicule d'argent métallique.

2. Procédé de fabrication d'une matière active selon la revendication 1, caractérisée par le fait qu'une poudre de peroxyde d'argent est traitée par une quantité contrôlée d'un réducteur, la réduction étant menée jusqu'à l'apparition d'une pellicule d'argent à la surface des grains.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que le traitement est fait par voie humide et que le réducteur est l'hydrazine.

4. Utilisation de matière active positive selon la revendication 1 dans une pile électrique comprenant dans un boîtier une électrode positive, une électrode négative et un électrolyte.

5. Utilisation selon la revendication 4, caractérisée par le fait que l'électrolyte est une solution aqueuse de potasse et que l'électrode négative est à base de zinc.

La présente invention concerne une matière active positive pour des piles électriques qui ne doivent se décharger qu'à un seul palier de décharge et plus particulièrement une matière active positive composée d'oxydes d'argent.

On sait que le peroxyde d'argent se décharge en passant par l'état d'oxyde d'argent monovalent, ce qui présente l'inconvénient que la décharge se fait à deux paliers de tension d'inégale longueur. Il semblerait que la solution de cette difficulté soit d'utiliser l'oxyde d'argent monovalent que se décharge sur un seul palier, mais il en résulte une diminution notable de la capacité pour les mêmes dimensions de piles.

Il a été récemment proposé d'utiliser le peroxyde d'argent comme matière active principale, mais de disposer entre le collecteur cathodique de courant et le peroxyde d'argent, une couche d'oxyde d'argent monovalent imperméable à l'électrolyte qui se décharge la première et fournit ainsi de l'argent qui réagit avec le peroxyde d'argent pour former de l'oxyde d'argent monovalent, lequel se décharge à son tour, et ainsi de suite. De cette façon, le peroxyde d'argent se décharge sur un seul palier de tension, celui de l'oxyde d'argent monovalent.

Il en résulte cependant une complication de la construction de la pile dont la matière active doit être disposée en plusieurs couches successives.

En outre le peroxyde d'argent n'est pas très stable et il tend à se décomposer avec dégagement d'oxygène. Il en résulte que, lorsque les piles sont en conservation, si la matière active est constituée, même seulement en partie, par du peroxyde d'argent, il se produit des surpressions internes qui peuvent aller jusqu'à l'éclatement de la pile.

La présente invention permet d'éviter ces différents inconvénients.

Elle a pour objet une matière active positive pour piles électriques constituée par une poudre d'oxydes d'argent, caractérisée par le fait que cette poudre se compose au moins en partie de grains dont le noyau est en peroxyde d'argent, et est entièrement entouré d'une couche d'oxyde d'argent monovalent, le restant éventuel des grains étant en oxyde d'argent monovalent, et les grains des deux sortes portant en surface une mince pellicule d'argent métallique.

De cette manière, dans les grains où subsiste du peroxyde d'argent, le noyau de chaque grain étant entouré par une couche d'oxyde d'argent monovalent, c'est celui-ci qui commence à se réduire le premier en donnant de l'argent qui, réagissant sur le

peroxyde du cœur du grain, reforme de l'oxyde d'argent monovalent. On a donc une réduction au niveau du potentiel de la réduction de l'oxyde d'argent monovalent sans qu'il soit nécessaire de prévoir plusieurs couches de matière active. La matière active selon l'invention peut donc être comprimée directement dans une pile sur le métal du boîtier de la pile, et être directement en contact avec l'électrolyte. Une telle poudre a en outre présenté une parfaite stabilité. Même à température relativement élevée (60° C) on n'a décelé pratiquement aucun dégagement d'oxygène en conservation. De plus l'argent métallique sert de conducteur électronique à la matière active formée d'oxydes peu conducteurs. Il est en contact uniquement avec l'oxyde d'argent monovalent puisque le peroxyde est entièrement entouré de la couche d'oxyde d'argent monovalent, et reste donc stable. Il n'est par conséquent plus nécessaire d'ajouter à la matière active un conducteur électronique en poudre, comme cela se pratiquait dans la technique antérieure lorsque l'on désirait un débit relativement important de la pile.

La présente invention concerne également un procédé de préparation de la matière active ci-dessus qui consiste à traiter une poudre de peroxyde d'argent par un réducteur en quantité contrôlée. De cette manière une couche superficielle de chaque grain de peroxyde d'argent est réduite d'abord à l'état d'oxyde monovalent, puis lui-même superficiellement à l'état d'argent. Avantagement cette réduction peut se faire par voie humide et l'hydrazine est un réducteur qui a donné de très bons résultats.

La quantité d'hydrazine est calculée pour que la réduction aille jusqu'à l'argent mais seulement une couche très mince d'argent. Cette quantité dépendra donc de la granulométrie de la poudre puisqu'elle devra correspondre à une épaisseur donnée de la couche d'oxyde d'argent monovalent. Un moyen simple de déterminer le moment où la réduction voulue est obtenue, est de mesurer la résistivité de la poudre d'oxyde d'argent. L'apparition de la pellicule d'argent superficielle s'accompagne d'une diminution considérable de la résistivité. Si la poudre comporte des grains dont le rayon est inférieur à l'épaisseur de la couche d'oxyde d'argent monovalent, ces grains seront complètement réduits, et la poudre réduite comportera donc des « fines » d'oxyde d'argent monovalent, qui seront munies aussi en surface d'une pellicule d'argent métallique.

L'invention sera mieux comprise à l'aide de l'exemple décrit ci-après, illustré par la figure unique qui représente la courbe de décharge d'une pile selon l'invention.

La première étape est la préparation de la masse cathodique. Pour cela on est parti d'un gramme d'une poudre de peroxyde d'argent pur dont les grains avaient un diamètre inférieur à 50 microns. Des essais préalables ont montré qu'avec cette poudre l'apparition de la couche d'argent qui, selon l'invention, déce le degré de réduction que l'on désire atteindre, et qui est elle-même détectée par la diminution de la résistivité de la poudre, se produit lorsque la réduction du peroxyde d'argent est d'environ 50%. Sur 1 gramme de poudre de peroxyde d'argent, il doit donc en rester 0,5 gramme tandis que la quantité d'oxyde d'argent monovalent doit être environ 0,468 gramme, si l'on néglige la quantité relativement très faible d'argent métal. Ceci correspond à une capacité théorique de 324,57 mAh.

La poudre ainsi obtenue est lavée, séchée et comprimée sous une pression de 2 T/cm² dans la coupelle cathodique d'une pile du genre bouton de dimensions extérieures suivantes: diamètre 11,6 mm, hauteur 5,4 mm. De la poudre de zinc en quantité correspondant à la capacité déterminée ci-dessus est comprimée dans la coupelle anodique. Un séparateur, composé d'un feutre cellulosique contre le zinc et d'une barrière microporeuse contre l'oxyde d'argent, est disposé entre les électrodes ainsi formées. On ajoute une solution de potasse humectant le tout. Après

interposition d'un joint, le bord de la coupelle cathodique est sertie sur le bord de la coupelle anodique. La pile ainsi obtenue est déchargée en continu sur une résistance de 200 ohms. Sa courbe de décharge est représentée sur la figure où l'on a porté en abscisses les capacités déchargées C en mAh et en ordonnées les tensions U en mV.

La pile a donné une capacité de 243 mAh sur un seul palier de décharge comme on peut s'en rendre compte sur la figure. Le

rendement est donc 74,9 %. Un essai préalable a montré que sur une résistance de 30 ohms, la tension de la pile était 1400 mV.

Une telle pile convient très bien pour être employée dans les montres électroniques, même à affichage à diodes électroluminescentes, grâce à la présence de la couche d'argent qui diminue la résistance de la masse cathodique.

