

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①① N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

3 043 844

②① N° d'enregistrement national : **16 56117**

⑤① Int Cl⁸ : **H 01 M 4/06** (2017.01), **H 01 M 6/04**

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 29.06.16.

③③ Priorité : 13.11.15 CN 2015107758325.

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 19.05.17 Bulletin 17/20.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été
établi à la date de publication de la demande.*

⑥③ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : XIAMEN LONAKO INDUSTRY &
TRADE CO., LTD. — CN.

⑦② Inventeur(s) : WU TINGLUN.

⑦③ Titulaire(s) : XIAMEN LONAKO INDUSTRY & TRADE
CO., LTD..

⑦④ Mandataire(s) : CABINET CHAILLOT.

⑤④ CATHODE POUR BATTERIE A L'EAU DE MER ET PROCEDE DE FABRICATION DE CELLE-CI.

⑤⑦ L'invention concerne une cathode pour une batterie à
l'eau de mer et un procédé pour fabriquer la cathode. La ca-
thode est fabriquée en utilisant un mélange de sulfate de
cuivre monohydraté et de sulfate de cuivre anhydre à un
pourcentage en masse de 70-92%, de la poudre de carbone
conductrice à un pourcentage en masse de 1-10%, de la
fibre de carbone conductrice à un pourcentage en masse de
1-10%, de la poudre de polyéthylène PE à un pourcentage
en masse de 3-15%, et de la cire de polyéthylène à un pour-
centage en masse de 3-12%; et en utilisant une feuille de
titane métallique ou une feuille de nickel comme électrode
de collecte de courant. La cathode libère la batterie des pro-
blèmes liés à une activation lente lors de la rencontre avec
l'eau et d'une sortie inférieure dans l'eau douce.

FR 3 043 844 - A1



CATHODE POUR BATTERIE À L'EAU DE MER ET PROCÉDÉ DE
FABRICATION DE CELLE-CI

5 La présente invention concerne les batteries à l'eau de mer et, plus particulièrement, une cathode pour une batterie à l'eau de mer et un procédé pour fabriquer la cathode.

 Actuellement, les cathodes dans les batteries à
10 l'eau de mer sont habituellement fabriquées en utilisant des composés insolubles tel le chlorure cuivreux (CuCl), le iodure cuivreux (CuI), et le chlorure d'argent (AgCl) comme substance active, le graphite ou analogue comme matière conductrice, et des procédés comprenant la thermofusion, la
15 fixation avec un agent de liaison, le coulage, et le moulage sur une barre métallique conductrice, tandis que les anodes sont principalement fabriquées en alliage de magnésium.

 Les batteries utilisant les cathodes classiques
20 tels que décrites ci-dessus présentent cependant quelques inconvénients. Les composés utilisés comme substance active de la cathode étant insolubles dans l'eau, les batteries ont une activation lente lors de la rencontre avec l'eau. Les performances des batteries dans l'eau douce ne sont pas
25 aussi bonnes que celles dans l'eau de mer. En outre, le processus de formation de moule est relativement inefficace. Le stockage de ces batteries est également difficile dans des conditions normales et nécessite séchage, étanchéité et isolation complète contre
30 l'humidité.

 Un objectif de la présente invention est de proposer une cathode pour une batterie à l'eau de mer pour libérer la batterie des problèmes liés à une activation

lente lors de la rencontre avec l'eau et à une sortie inférieure dans l'eau douce tel noté dans les batteries à l'eau de mer existantes.

Un autre objectif de la présente invention est de
5 proposer un procédé pour fabriquer une telle cathode, permettant une bonne productivité et stabilité d'une production par lots de batteries à l'eau de mer, et une conservation de ces batteries à l'eau de mer dans des conditions normales sans contact avec l'eau, éliminant
10 ainsi les besoins de séchage et d'étanchéité.

La présente invention met en œuvre les solutions suivantes pour atteindre les objectifs précédents.

Une cathode pour une batterie à l'eau de mer est fabriquée en utilisant un mélange de sulfate de cuivre
15 monohydraté et de sulfate de cuivre anhydre comme matière active, à un pourcentage en masse de 70-92% ; en utilisant de la poudre de carbone conductrice et de la fibre de carbone conductrice comme matière conductrice, la poudre de carbone conductrice ayant un pourcentage en masse de 1-10%
20 et la fibre de carbone conductrice ayant un pourcentage en masse de 1-10% ; en utilisant de la poudre de polyéthylène et de la cire de polyéthylène comme agent de liaison, la poudre PE ayant un pourcentage en masse de 3-15% et la cire PE ayant un pourcentage en masse de 3-12% ; et en utilisant
25 une feuille de titane métallique ou une feuille de nickel comme électrode de collecte de courant.

En outre, le mélange de sulfate de cuivre monohydraté ($\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) et de sulfate de cuivre anhydre (CuSO_4) peut être réalisé en chauffant le sulfate de cuivre
30 pentahydraté ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) pendant au moins 3 heures entre 150°C et 250°C.

En outre, la poudre de carbone conductrice peut avoir une taille supérieure à celle correspondant à une maille de tamis de 300.

En outre, la fibre de carbone conductrice peut
5 avoir un rapport entre la longueur et le diamètre supérieur à 20.

En outre, la poudre de polyéthylène (poudre PE) peut avoir une taille supérieure à celle correspondant à une maille de tamis de 30.

10 En outre, la cire de polyéthylène (cire PE) peut avoir une taille supérieure à celle correspondant à une maille de tamis de 30.

En outre, la feuille de titane métallique ou la feuille de nickel peut avoir une épaisseur inférieure à 0,5
15 mm, et un rapport de largeur par rapport à la cathode de 0,1:1 à 0,95:1.

Un procédé pour fabriquer une cathode pour une batterie à l'eau de mer comprend les étapes suivantes :

(1) chauffer le sulfate de cuivre pentahydraté pendant au
20 moins 3 heures entre 150°C et 250°C de façon à produire un mélange de sulfate de cuivre monohydraté et de sulfate de cuivre anhydre ; et

(2) mélanger le mélange de sulfate de cuivre monohydraté et de sulfate de cuivre anhydre à un pourcentage en masse de
25 70-92% avec de la poudre de carbone conductrice à un pourcentage en masse de 1-10%, de la fibre de carbone conductrice à un pourcentage en masse de 1-10%, de la poudre de polyéthylène PE à un pourcentage en masse de 3-15%, et de la cire de polyéthylène à un pourcentage en
30 masse de 3-12% jusqu'à homogénéité, et transformer le matériau homogène en billes par chauffage, pressurisation et découpe ; placer les feuilles d'électrode de titane métallique ou de nickel au centre d'une cavité d'un moule ;

injecter les billes de la cathode dans le moule en y plaçant la feuille d'électrode en titane ou nickel grâce à une vis d'injection, et refroidir et démouler pour obtenir la cathode.

5 Dans les plans précités de la présente invention, le sulfate de cuivre est un électrolyte robuste et hautement soluble dans l'eau. Lorsqu'il est dissout dans de l'eau douce ou purifiée, il ne permet pas seulement d'améliorer les performances électrolytiques de la
10 batterie, mais réagit bien chimiquement avec le magnésium de métal dans l'anode pour générer efficacement de l'électricité. C'est pour cela que la présente invention utilise le sulfate de cuivre comme substance active de la cathode. Cependant, le sulfate de cuivre existe normalement
15 comme sulfate de cuivre pentahydraté sous la forme de cristaux bleus similaires au sable, moins transformables et moins enclins à bien être mélangés avec la matière conductrice, le conducteur et l'agent de liaison. Pour remédier à ce problème, la présente invention propose
20 l'étape de chauffage du sulfate de cuivre pentahydraté pendant au moins 3 heures entre 150°C et 250°C pour produire un mélange poudreux de sulfate de cuivre monohydraté et de sulfate de cuivre anhydre. Le sulfate de cuivre monohydraté et le sulfate de cuivre anhydre peuvent
25 être stockés dans des conditions normales sans protection spéciale. Même en présence d'une humidité importante, ils ne peuvent que générer du sulfate de cuivre pentahydraté. D'après la présente invention, le sulfate de cuivre, le sulfate de cuivre monohydraté et le sulfate de cuivre
30 pentahydraté sont tous des substances actives pour la cathode.

La poudre de carbone et la fibre de carbone conductrices sont toutes les deux utilisées comme matière

conductrice. Le mélange des deux dans une proportion spécifique ne renforce pas seulement la conductivité du bloc de cathode, mais améliore également la force et les propriétés physiques du bloc de cathode. De la poudre de carbone conductrice peut y être bien mélangée avec la substance active et l'agent de liaison pour assurer la bonne conductivité du bloc de cathode. La fibre de carbone est ajoutée pour la conduction de l'électricité et pour former la structure du réseau, améliorant ainsi la force du bloc de cathode et augmentant les écarts. Les blocs de cathode pour les batteries à l'eau de mer étant transformés et formés par température élevée et sous haute pression, ils sont invariablement en état d'hypertrempe. Lorsque la batterie rencontre l'eau pour la réaction, le bloc de cathode en état d'hypertrempe peut ralentir la libération des substances actives et même conduire à une obstruction interne qui interrompt la réaction. En ajoutant de la fibre de carbone, le réactif continue d'avoir des écarts faibles même par température élevée et sous haute pression, assurant ainsi une réaction complète de la substance active de la cathode.

En ajoutant de la résine de polyéthylène dans la cire de polyéthylène comme agent de liaison, la fluidité des matériaux durant le traitement du bloc de cathode peut être améliorée, et la pression de formation réduite.

La feuille de titane métallique et la feuille de nickel utilisées comme électrodes résistent toutes les deux à la corrosion et à l'oxydation, la feuille de titane est particulièrement préférée. En faisant de l'électrode une feuille, la zone de contact avec le bloc de cathode est accrue, améliorant ainsi l'effet de collecte du courant comparé à une électrode en colonne.

Des modes de réalisation spécifiques seront décrits ci-dessous pour illustrer en détail la présente invention.

Une cathode pour une batterie à l'eau de mer est
5 fabriquée en utilisant un mélange de sulfate de cuivre monohydraté ($\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) et de sulfate de cuivre anhydre (CuSO_4) comme matière active, avec un pourcentage en masse de 70-92%. Le mélange de sulfate de cuivre monohydraté ($\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) et de sulfate de cuivre anhydre (CuSO_4) est
10 réalisé en chauffant le sulfate de cuivre pentahydraté ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) pendant au moins 3 heures entre 150°C et 250°C.

La poudre de carbone conductrice et la fibre de carbone conductrice sont utilisées comme matières
15 conductrices, chacune à un pourcentage en masse de 1-10%. La poudre de carbone conductrice a une taille supérieure à celle correspondant à une maille de tamis de 300. La fibre de carbone conductrice a un rapport entre la longueur et le diamètre supérieur à 20.

20 La poudre de polyéthylène et la cire de polyéthylène sont utilisées comme agent de liaison, ont un pourcentage en masse de 3-15% et de 3-12%, respectivement. La poudre de polyéthylène (poudre PE) et la cire polyéthylène (cire PE) ont toutes les deux une taille
25 supérieure à celle correspondant à une maille de tamis de 30.

Une feuille de titane métallique ou une feuille de nickel est utilisée comme électrode de collecte de courant. La feuille de titane métallique ou de nickel a une
30 épaisseur inférieure à 0,5 mm, et un rapport de largeur par rapport à la cathode de 0,1:1 à 0,95:1. La masse dans la cathode de la feuille de titane métallique ou de nickel

faisant office d'électrode de collecte de courant est suffisamment petite pour pouvoir être négligée.

Un procédé pour fabriquer une cathode pour une batterie à l'eau de mer comprend les étapes suivantes

5 consistant à :

(1) chauffer le sulfate de cuivre pentahydraté ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) pendant au moins 3 heures entre 150°C et 250°C de façon à produire un mélange de sulfate de cuivre monohydraté ($\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) et de sulfate de cuivre anhydre (CuSO_4) ;

10 (2) mélanger le mélange de sulfate de cuivre monohydraté ($\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) et de sulfate de cuivre anhydre (CuSO_4) à un pourcentage en masse de 70-92% avec de la poudre de carbone conductrice à un pourcentage en masse de 1-10%, de la fibre de carbone conductrice à un pourcentage en masse de 1-10%,
15 de la poudre de polyéthylène PE à un pourcentage en masse de 3-15%, et de la cire de polyéthylène à un pourcentage en masse de 3-12% jusqu'à homogénéité, et transformer le matériau homogène en billes par chauffage, pressurisation et découpe ; placer les feuilles d'électrode de titane
20 métallique ou de nickel au centre d'une cavité d'un moule ; injecter les billes de la cathode dans le moule en y plaçant la feuille d'électrode en titane ou nickel grâce à une vis d'injection, et refroidir et démouler pour obtenir la cathode.

25 La présente invention utilise le sulfate de cuivre comme composé hydrosoluble. Comparée aux batteries à l'eau de mer conventionnelles, la batterie utilisant la cathode décrite se comporte beaucoup mieux dans de l'eau douce et de l'eau purifiée. Il a été prouvé lors de tests
30 que la batterie à l'eau de mer de la présente invention a une différence de décharge inférieure à 30% lorsque placée dans de l'eau de mer, de l'eau douce et de l'eau purifiée.

La présente invention utilise l'injection plastique de façon à améliorer significativement l'efficacité et l'uniformité de la production comparativement au traitement traditionnel utilisant la
5 thermofusion, le coulage et le moulage.

En utilisant à la fois de la poudre de carbone et de la fibre de carbone comme matière conductrice, la présente invention apporte une conductivité améliorée et une force physique renforcée de la batterie. D'autre part,
10 la structure du réseau de la fibre de carbone aide à empêcher le bloc de cathode de se mettre en état d'hypertrempe.

À l'inverse des batteries conventionnelles nécessitant séchage et étanchéité pour le stockage, la
15 batterie à l'eau de mer décrite nécessite seulement d'éviter le contact avec l'eau préalablement à l'utilisation.

La présente invention a été décrite en référence aux modes de réalisation préférés et il est entendu que les
20 modes de réalisation ne visent pas à limiter la portée de la présente invention.

REVENDICATIONS

1 - Cathode pour une batterie à l'eau de mer caractérisée par l'utilisation d'un mélange de sulfate de cuivre monohydraté et de sulfate de cuivre anhydre comme matière active, qui a un pourcentage en masse de 70-92% ; l'utilisation de poudre de carbone conductrice et de fibre de carbone conductrice comme matière conductrice, la poudre de carbone conductrice ayant un pourcentage en masse de 1-10% et la fibre de carbone conductrice ayant un pourcentage en masse de 1-10% ; l'utilisation de poudre de polyéthylène et de cire de polyéthylène comme agent de liaison, la poudre de polyéthylène PE ayant un pourcentage en masse de 3-15% et la cire de polyéthylène ayant un pourcentage en masse de 3-12% ; et l'utilisation d'une feuille de titane métallique ou d'une feuille de nickel comme électrode de collecte de courant.

2 - Cathode selon la revendication 1, caractérisée en ce que le mélange de sulfate de cuivre monohydraté et de sulfate de cuivre anhydre est réalisé en chauffant le sulfate de cuivre pentahydraté pendant au moins 3 heures entre 150°C et 250°C.

3 - Cathode selon la revendication 1, caractérisée en ce que la poudre de carbone conductrice a une taille supérieure à celle correspondant à une maille de tamis de 300.

4 - Cathode selon la revendication 1, caractérisée en ce que la fibre de carbone conductrice a un rapport entre la longueur et le diamètre supérieur à 20.

5 - Cathode selon la revendication 1, caractérisée en ce que la poudre de polyéthylène a une taille supérieure à celle correspondant à une maille de tamis de 30.

6 - Cathode selon la revendication 1, caractérisée en ce que la cire de polyéthylène a une taille supérieure à celle correspondant à une maille de tamis de 30.

5 7 - Cathode selon la revendication 1, caractérisée en ce que la feuille de titane métallique ou une feuille de nickel a une épaisseur inférieure à 0,5 mm, et un rapport de largeur par rapport à la cathode de 0,1 :1-0,95 :1.

10 8 - Procédé pour fabriquer une cathode pour une batterie à l'eau de mer telle que définie à l'une des revendications 1 à 7, caractérisé par les étapes suivantes :

(1) chauffer le sulfate de cuivre pentahydraté
15 pendant au moins 3 heures entre 150°C et 250°C de façon à produire un mélange de sulfate de cuivre monohydraté et de sulfate de cuivre anhydre ; et

(2) mélanger le mélange de sulfate de cuivre monohydraté et de sulfate de cuivre anhydre à un
20 pourcentage en masse de 70-92% avec de la poudre de carbone conductrice à un pourcentage en masse de 1-10%, de la fibre de carbone conductrice à un pourcentage en masse de 1-10%, de la poudre de polyéthylène PE à un pourcentage en masse de 3-15%, et de la cire de polyéthylène à un pourcentage en
25 masse de 3-12% jusqu'à homogénéité, et transformer le matériau homogène en billes par chauffage, pressurisation et découpe ; placer les feuilles d'électrode de titane métallique ou de nickel au centre d'une cavité d'un moule ; injecter les billes de la cathode dans le moule en y
30 plaçant la feuille d'électrode en titane ou nickel grâce à une vis d'injection, et refroidir et démouler pour obtenir la cathode.

9 - Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la poudre de carbone conductrice a une taille supérieure à celle correspondant à une maille de tamis de 300 ; la fibre de carbone conductrice a un rapport entre la longueur et le diamètre supérieur à 20 ; la poudre de polyéthylène a une taille supérieure à celle correspondant à une maille de tamis de 30 ; et la cire de polyéthylène a une taille supérieure à celle correspondant à une maille de tamis de 30.

10 10 - Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la feuille de titane métallique ou la feuille de nickel a une épaisseur inférieure à 0,5 mm, et un rapport de largeur par rapport à la cathode de 0,1:1 à 0,95:1.

15