

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 81 18691

(54)

Batterie plomb-acide étanche pour les applications en tampon.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.³). H 01 M 10/34.

(22)

Date de dépôt..... 5 octobre 1981.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée : *EUA, 3 octobre 1980, n° 193,569.*

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 14 du 9-4-1982.

(71)

Déposant : Société dite : GOULD INC., résidant aux EUA.

(72)

Invention de : Rao Purushothama et Marsh Frederick Leon.

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Cabinet Lavoix,
2, place d'Estienne-d'Orves, 75441 Paris Cedex 09.

La présente invention concerne les batteries plomb-acide et elle porte plus particulièrement sur des batteries plomb-acide étanches et ne nécessitant pas d'entretien utilisables pour les applications en tampon, comme les applications de démarrage, d'éclairage et d'allumage pour les automobiles.

Pour de nombreuses applications, la tendance dans la technologie plomb-acide est de réaliser des batteries qui ne nécessitent pas d'entretien, c'est-à-dire un type de batterie qu'on peut faire fonctionner sans ajouter de l'eau à l'électrolyte pendant la durée de vie recommandée de la batterie. La durée de vie de telles batteries est limitée par la perte d'eau due au dégagement de gaz et, par conséquent, on doit employer un excès d'électrolyte pour compenser la perte d'eau qui se produit, afin d'obtenir une durée de vie satisfaisante.

On réduit de façon caractéristique la perte d'eau de telles batteries en utilisant des alliages de grille ayant un potentiel limite élevé pour l'hydrogène. On peut employer des grilles rigides, auto-portantes et comportant quelquefois des renforts de structure, en utilisant divers alliages de plomb exempt d'antimoine ou contenant relativement peu d'antimoine. Parmi les alliages de grille utilisés, on peut citer à titre d'exemple les systèmes suivants : calcium-plomb, calcium-étain-plomb, cadmium-antimoine-plomb, sélénium-antimoine-étain-plomb, avec divers ingrédients d'alliage facultatifs, comme l'argent et l'arsenic, ainsi que des combinaisons de ces alliages.

On connaît en outre les batteries plomb-acide dans lesquelles l'électrolyte est immobilisé sous la forme d'un gel. Ces batteries peuvent offrir non seulement des caractéristiques d'absence d'entretien, mais également des caractéristiques d'absence d'écoulement, c'est-à-dire qu'on peut utiliser les batteries dans n'importe quelle attitude sans fuite d'électrolyte. Cependant, les fissures qui se produisent dans le gel pendant la charge, bien qu'essentiels au transport de l'oxygène, conduisent à des conditions qui peuvent avoir un effet défavorable sur les performances désirées. De plus, ces batteries sont invariablement caractérisées par une résistance

interne plus élevée et on ne peut donc pas les utiliser dans les applications dans lesquelles la possibilité de décharge à régime élevé est exigée, comme par exemple dans le cas d'une batterie de démarrage, d'éclairage et d'allumage pour les automobiles.

Pour réaliser une structure étanche tout en évitant les problèmes potentiels qui accompagnent les électrolytes sous forme de gel, on a utilisé des structures étanches dans lesquelles l'électrolyte est immobilisé et absorbé dans des séparateurs spéciaux. Les séparateurs ne sont pas complètement saturés et les gaz dégagés pendant la surcharge ou à d'autres moments peuvent diffuser rapidement d'une électrode vers l'autre. Ainsi, dans les conditions appropriées, l'oxygène qui est dégagé à l'électrode positive peut diffuser vers l'électrode négative au niveau de laquelle il réagit rapidement avec le plomb actif. Cette réaction décharge en fait partiellement l'électrode négative, ce qui empêche l'électrode négative d'atteindre son état totalement chargé, de façon à minimiser le dégagement d'hydrogène. Cette séquence conduit à ce qu'on a appelé un "cycle d'oxygène". Lorsque la vitesse de recombinaison de l'oxygène est supérieure à la vitesse à laquelle l'oxygène est produit sur l'électrode positive, la perte d'eau et l'élévation de pression doivent être minimales. A l'heure actuelle, des structures plomb-acide étanches de ce type n'existent dans le commerce que pour des tailles correspondant à une faible capacité, exprimée en ampères-heures. L'utilisation a donc été limitée de façon générale à des applications dans lesquelles la batterie ne débite que de façon occasionnelle, comme l'éclairage de secours et les systèmes d'alarme, et aux applications relatives à du matériel portable dans lesquelles la durée de vie de la batterie correspond à un nombre de cycles limité, comme les récepteurs de télévision, les lampes portables et les outils de jardin.

Le brevet US 3 862 861 présente un exemple d'une configuration d'élément dans laquelle la recombinaison de l'oxygène s'effectue en utilisant des pressions internes relativement élevées. Il est dit dans ce brevet que le fonctionnement de l'élément sous une pression accrue augmente

la vitesse de recombinaison. Pour cette raison, on utilise une soupape de décharge qui doit être tarée de façon à s'ouvrir à une pression aussi élevée que possible. Le brevet précité décrit une soupape de décharge du type Bunsen capable de
5 retenir une surpression interne d'au moins $0,7 \times 10^{-5}$ Pa à 1×10^{-5} Pa. On peut utiliser ce type d'élément dans les applications en tampon et dans les applications à cycles à décharge profonde dans lesquelles une durée de vie limitée est acceptable.

10 Un élément ayant un bac prismatique est décrit dans "Progress in Batteries & Solar Cells", Vol. 2, 1979, pages 167-170, et cet élément est d'un type qui fonctionne apparemment sous des pressions internes relativement faibles. Ce type d'élément est utilisé essentiellement pour les
15 applications en tampon.

Un autre type de batterie est décrit dans le document "International Symposium on Batteries", 21-23 octobre 1958. Conformément à ce qu'indique ce document, et en termes généraux, les batteries de ce type sont construites en formant un
20 empilage de plaques et de séparateurs plats et relativement mous, et la pile est ensuite introduite dans un bac approprié après avoir été comprimée. Dans cette pile où ce bloc de plaques et de séparateurs, la matière active des plaques est entièrement supportée par les séparateurs. Le bloc doit avoir,
25 après compression, une porosité suffisamment élevée pour lui permettre d'absorber et de conserver tout l'électrolyte nécessaire pour un fonctionnement efficace et économique. Les séparateurs sont fabriqués à partir de terre d'infusoires. Ce document décrit des batteries convenant aux applications de
30 démarrage, d'éclairage et d'allumage pour les automobiles, et les avantages indiqués sont la résistance aux vibrations, l'impossibilité d'écoulement, et de meilleures performances en régime de décharge rapide, aux températures normales et basses. Bien que le document indique que ce sont des
35 considérations commerciales plutôt que les performances ou la qualité qui se sont opposées à une large diffusion de ce type de batterie, on pense que les caractéristiques de performances ne satisfont pas les exigences actuelles pour de

telles applications. Quoi qu'il en soit, le type de batterie décrit dans ce document n'est pas parvenu à une large utilisation et n'a pas rencontré de succès commercial.

Il a en outre été suggéré qu'il était possible
5 d'accroître la taille d'une structure plomb-acide étanche, jusqu'à des valeurs de capacité (ampères-heures) supérieures à celles qu'on trouve actuellement dans le commerce (Engineering, octobre 1978, The Age of the Sealed Battery, pages 1020-22). Cet article indique effectivement que les caractéristiques
10 de la structure de batterie étanche seraient particulièrement avantageuses pour une application concernant le démarrage, l'éclairage et l'allumage des automobiles.

En plus de cette application, il existe un certain nombre d'applications qu'on peut appeler applications en "tampon
15 en régime d'impulsions" (c'est-à-dire qu'il s'agit d'une installation capable de fournir une puissance de crête relativement élevée avec des régimes de décharge assez élevés, pendant des durées brèves), dans lesquelles les caractéristiques attribuées à une structure étanche semblent militer en faveur
20 de l'emploi d'une telle structure. Les batteries pour les motocyclettes, pour le démarrage des moteurs hors-bord et pour l'alimentation de secours des ordinateurs constituent des exemples qui entrent dans cette catégorie. Les applications nécessitant une forme relativement pure de courant continu
25 ont également des exigences similaires. Les batteries pour de telles applications nécessitent une capacité d'au moins 15 A.h, ou même 25 A.h et beaucoup plus.

Cependant, quelles qu'en soient les raisons, les structures étanches ayant de telles capacités n'ont pas fait
30 l'objet d'une production commerciale appréciable. Ceci peut très bien être dû au simple fait qu'on n'a pas été capable d'obtenir les caractéristiques de performances nécessaires. On peut ainsi en déduire qu'il s'est avéré pour le moins difficile d'obtenir la capacité et la durée de vie nécessaires
35 pour de telles applications. On peut également penser qu'un bac de batterie plus robuste et plus rigide est nécessaire pour supporter les pressions internes élevées qu'on pense nécessaires à l'obtention d'un rendement de recombinaison

d'oxygène satisfaisant, et que ceci se manifesterait de façon particulièrement importante dans les batteries de capacité relativement élevée. L'utilisation de tels bacs de batterie plus robustes entraînerait évidemment une augmentation du poids de la batterie. Ceci serait particulièrement désavantageux dans le domaine des automobiles, du fait que la tendance actuelle est de réaliser des batteries dont le poids soit le plus faible possible.

Un but principal de l'invention est donc de réaliser une batterie plomb-acide étanche et ne nécessitant pas d'entretien qui soit capable d'offrir des caractéristiques de performances satisfaisantes pour les applications en tampon en régime d'impulsions.

Un autre but plus spécifique de l'invention est de réaliser une batterie plomb-acide étanche ayant des performances d'un niveau égal ou supérieur aux caractéristiques exigées pour les batteries destinées aux applications de démarrage, d'éclairage et d'allumage pour les automobiles.

L'invention a également pour but de réaliser une batterie plomb-acide étanche caractérisée par une meilleure densité d'énergie, en volume et en poids.

L'invention a également pour but de réaliser une batterie plomb-acide étanche qui puisse être conçue avec des tailles allant de capacités faibles à des capacités extrêmement élevées.

L'invention a également pour but de réaliser une batterie plomb-acide étanche qui puisse être fabriquée avec le matériel classique qui est utilisé pour la fabrication des batteries courantes fonctionnant en tampon en régime d'impulsions.

L'invention a également pour but de réaliser une batterie plomb-acide étanche capable d'utiliser les bacs habituels en matière plastique à parois minces qui sont souvent employés pour les batteries fonctionnant en tampon en régime d'impulsions.

L'invention a également pour but de réaliser une batterie plomb-acide étanche capable de fonctionner avec une pression interne extrêmement faible, tout en ne nécessitant

aucun entretien pendant une durée de vie prolongée.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui va suivre de modes de réalisation et en se référant aux dessins annexés sur lesquels :

5 La figure 1 est une vue en perspective d'une batterie réalisée conformément à l'invention, partiellement arrachée pour montrer la configuration interne ;

La figure 2 est une représentation en élévation, de côté, et éclatée montrant la disposition des plaques et
10 des séparateurs de la batterie de l'invention ;

La figure 3 est une coupe correspondant de façon générale à la ligne 3-3 de la figure 1 et montrant également la configuration interne de la batterie ;

La figure 4 est un graphique de la tension en fonction
15 du temps et montre le meilleur comportement au démarrage à froid d'une batterie plomb-acide étanche réalisée conformément à l'invention, en comparaison d'une batterie du commerce ne nécessitant pas d'entretien ; et

La figure 5 est un graphique qui montre les
20 performances d'une batterie plomb-acide étanche conforme à l'invention dans un test de durée de vie faisant intervenir des cycles de type industriel.

Bien que l'invention soit susceptible de faire l'objet de diverses modifications et de diverses formes de
25 réalisation, les dessins et la description détaillée qui suit portent sur les modes de réalisation préférés. On notera cependant qu'on n'entend pas limiter l'invention aux formes particulières décrites. Au contraire, on désire englober toutes les modifications et les variantes entrant dans le
30 cadre de l'invention, telles que le définissent les revendications annexées. Ainsi, bien que l'invention soit essentiellement décrite en considérant une application de démarrage, d'éclairage et d'allumage pour les automobiles, il faut noter qu'on peut également utiliser l'invention pour
35 n'importe quelles autres applications en tampon en régime d'impulsions. En outre, l'invention s'applique naturellement tout aussi bien à une batterie ou à un élément unique. De plus, bien que l'invention soit décrite en relation avec des

batteries de capacité élevée, il faut noter qu'elle est tout aussi utile pour la réalisation de batteries de faible capacité. De même, on peut employer si on le désire un bac plus rigide que celui que nécessitent les pressions internes qui apparaissent en cours d'utilisation, bien que ceci ne permette pas d'obtenir tous les avantages de l'invention.

L'invention est de façon générale basée sur la découverte du fait qu'on peut réaliser une batterie plomb-acide étanche et ne nécessitant pas de maintenance, convenant pour diverses applications en tampon, comme par exemple le démarrage, l'éclairage et l'allumage des automobiles, en immobilisant l'électrolyte dans des séparateurs fortement absorbants, tout en fonctionnant avec des pressions internes extrêmement faibles, ce qui permet l'utilisation de bacs classiques à parois minces.

La batterie de l'invention offre une puissance de crête supérieure à des régimes de décharge relativement élevés, en comparaison des batteries du type à électrolyte liquide libre utilisées couramment, tout en satisfaisant les autres caractéristiques de performances exigées.

On va maintenant considérer les dessins sur lesquels les figures 1 et 2 montrent la batterie 10 qui correspond à l'invention. La batterie 10 comprend un bac 12, séparé en éléments individuels par des cloisons internes 14. Dans chaque élément, plusieurs électrodes positives 16 et plusieurs électrodes négatives 18 sont séparées par des séparateurs absorbants 20.

Les connexions électriques nécessaires peuvent être établies par n'importe laquelle des diverses techniques connues. La technique particulière qui est employée ne fait pas partie de l'invention. Comme il est représenté, des barrettes conductrices 22 relient les électrodes ensemble et les interconnexions entre éléments sont représentées sur la figure 3. Les barrettes 22 des éléments d'extrémité sont connectées à des bornes externes 24 par des moyens classiques.

Comme le montrent les figures 1 et 3, la mise en communication avec l'atmosphère à partir d'une certaine pression interne est assurée par des collecteurs 26 qui communiquent avec des vannes de décharge à basse pression et

à refermeture automatique, comme par exemple des vannes Bunsen 28. Bien qu'on ait représenté une mise en communication avec l'atmosphère au moyen d'un collecteur, chaque élément individuel peut être équipé d'une soupape de décharge, si on
5 le désire. D'autre part, on pourrait utiliser un seul collecteur pour les six éléments représentés, ou plus de deux collecteurs.

Les électrodes 16 et 18, et les séparateurs 20 doivent être ajustés sans jeu à l'intérieur des éléments, c'est-à-dire que les électrodes et les séparateurs doivent
10 demeurer dans l'état assemblé lorsqu'on renverse le bac. Les électrodes peuvent ainsi être dimensionnées de façon à correspondre pratiquement aux dimensions intérieures des éléments. Pour éviter la possibilité de courts-circuits, il est cependant souhaitable de dimensionner les séparateurs utilisés de façon
15 que les bords s'étendent légèrement au-delà des bords des électrodes, comme le montre la figure 2. Un moyen de réaliser ceci au bas des électrodes consiste à plier les séparateurs en U autour de l'électrode, comme le montre la figure 2.

On obtient ainsi évidemment une excellente utilisation
20 du volume interne du bac. Cependant, si on le désire, on peut employer des moyens d'espacement tels que des cales, si les éléments employés sont surdimensionnés pour une raison quelconque.

On va maintenant considérer l'invention de façon
25 plus détaillée, en notant que les grilles positives et négatives utilisées peuvent être réalisées avec n'importe lequel des différents alliages de grille connus qui sont utilisés pour les batteries classiques sans entretien. A titre, d'exemple, on peut ainsi utiliser un alliage contenant du
30 calcium et de l'étain dans lequel la teneur en calcium est d'environ 0,06 % à 0,20 % et la teneur en étain est dans la plage de 0,1 % à 0,5 % (de préférence 0,2 % - 0,3 %), tous ces pourcentages étant basés sur le poids total de l'alliage. Les alliages utilisés doivent être capables de former des grilles
35 auto-portantes. On peut former les grilles par n'importe quelles techniques connues, comme par moulage direct ou par utilisation de métal déployé.

La réalisation d'une structure interne satisfaisante

pour une batterie étanche soulève plusieurs difficultés. L'une de ces difficultés résulte de la nécessité de donner à la structure une capacité d'absorption pour faire en sorte qu'elle retienne une quantité suffisante d'électrolyte pour donner la

5 capacité désirée. On peut parvenir à ceci dans une certaine mesure en utilisant des séparateurs plus épais qu'il ne serait nécessaire dans une structure à électrolyte liquide libre. Cependant, ceci ne constitue généralement pas une solution complète du fait que la résistance interne augmente lorsqu'on

10 augmente l'écartement entre plaques. Il existe donc une limite pratique dans le compromis sur les caractéristiques de performances qui en résultent. On peut obtenir un certain avantage en utilisant un électrolyte de densité un peu supérieure à la densité employée dans les structures classiques

15 à électrolyte libre. Cependant, il existe ici encore une limite pratique supérieure à cause de facteurs tels que la diminution de conductivité qui en résulte. Une autre possibilité consiste évidemment à diminuer la densité des pâtes de matière active. Du fait qu'il faut éviter le moussage de la matière active

20 négative et la désagrégation de la matière active positive, ou tout au moins les réduire notablement, par un ajustement serré des électrodes dans les séparateurs absorbants utilisés, il serait théoriquement possible de diminuer la densité des pâtes de matière active. Cependant, ici encore, il existe des

25 limitations à cause des problèmes de fabrication qui apparaissent avec de telles densités réduites, lorsqu'on emploie les machines d'empâtage classiques, comme dans les applications pour les automobiles.

Une difficulté supplémentaire résulte de la rétraction

30 de la matière active négative qui se produit, comme il est connu, dans les batteries soumises à des conditions de fonctionnement en tampon. Ceci peut constituer un mode de défaut prédominant, réduisant notablement la durée de vie utile d'une batterie. C'est pour cette raison que les fabricants de batteries

35 utilisent de façon classique divers agents d'expansion pour maintenir la porosité désirée et la surface de contact désirée pour la matière active des plaques négatives. On a constaté que cette difficulté se manifeste avec une acuité particulière

dans les batteries étanches pour les applications en tampon.

Par conséquent, pour obtenir tous les avantages de l'invention, il est préférable d'utiliser des pâtes de matière active qui ont une capacité d'absorption accrue, tout en pouvant
5 être traitées aisément par le matériel classique, et en conduisant à une structure qui satisfait les caractéristiques de durée de vie et de performances. Dans ce but, les densités de pâte pour les matières actives positives sont inférieures aux densités de pâte utilisée pour les batteries plomb-acide
10 à électrolyte liquide libre de type classique, employant des matières à base d'oxyde et de plomb, comme celles qu'on obtient à partir d'une cuve Barton. On a ainsi trouvé qu'il était possible d'employer des densités de plaque dans la plage d'environ 2,9 à 4,1 g/cm³ pour la matière active positive
15 durcie et non formée. Une plage de densité de 3,0 à 4,2 g/cm³ est acceptable pour la matière active positive durcie et formée.

Pour obtenir les propriétés désirées de rétention d'électrolyte, il est préférable d'incorporer dans la pâte un agent de rétention d'électrolyte tel que de la silice colloïdale.
20 L'incorporation de silice colloïdale dans une proportion d'environ 0,05 % - 1,0 %, sur la base du poids de la matière active positive non formée, s'est avérée appropriée. On connaît d'autres matières de rétention d'électrolyte et on peut les employer pour remplacer la silice, en totalité ou en partie.
25 Il est souhaitable que l'agent de rétention d'électrolyte fasse également fonction d'agent d'épaississement, c'est-à-dire qu'il augmente la consistance de la pâte humide de façon à faciliter sa mise en oeuvre. La silice colloïdale remplit cette fonction.

30 Conformément à un aspect supplémentaire et préféré de l'invention, on améliore les caractéristiques de la matière active négative non seulement pour augmenter sa capacité d'absorption, mais également pour compenser les effets du fonctionnement avec des cycles à décharge peu profonde,
35 afin d'obtenir des caractéristiques satisfaisantes de durée de vie et de performances. Dans ce but, la pâte active négative comprend de préférence une combinaison d'additifs de pâte utilisés habituellement, avec des niveaux supérieurs à ceux

employés de façon caractéristique. Pour l'un des composants, il est préférable d'utiliser un agent d'expansion organique classique, à un niveau d'environ 0,3 % à environ 1,0 %, sur la base du poids de la pâte sèche non formée. On connaît et on

5 peut utiliser divers lignosulfonates, comme par exemple le lignosulfonate de sodium. Il est en outre préférable d'utiliser un additif ayant pour but de minimiser l'agglomération physique des cristaux de sulfate de plomb formés au cours du fonctionnement cyclique, pour donner des cristaux plus grands et finalement

10 une couche pratiquement solide avec une porosité minimale, entraînant la mise hors d'usage de la batterie. La bourre de cellulose remplit cette fonction et on peut employer un niveau d'environ 0,3 % à environ 1,0 % en poids.

On ne pense pas qu'on puisse obtenir les avantages

15 maximaux en employant seulement un type d'agent d'expansion, du fait qu'on considère que les fonctions sont différentes. D'une certaine manière, l'agent d'expansion organique affecte la morphologie de la structure du sulfate de plomb de façon à retarder la perte de porosité. On pense que l'additif qui

20 retarde l'agglomération a en fait pour fonction de définir des moyens physiques d'espacement.

Il est préférable que les additifs utilisés pour la pâte fassent simultanément fonction d'agents d'épaississement pour la pâte. La bourre de cellulose et le lignosulfonate

25 de sodium remplissent tous deux cette fonction.

Il est préférable d'employer un mélange de 0,75 % de lignosulfonate de sodium et de 0,6 % de bourre de cellulose, les deux pourcentages étant basés sur le poids de la pâte séchée et non formée. Il apparaît que l'utilisation de ce

30 mélange donne la durée de vie désirée en fonctionnement cyclique.

La densité de la pâte durcie mais non formée pour la matière active négative doit être de préférence dans la plage d'environ 3,5 à 4,4 g/cm³. Une plage de densité

35 d'environ 3,2 à 4,1 g/cm³ pour la matière active négative durcie et formée est satisfaisante. Bien que les additifs de pâte négative décrits précédemment aient pour fonction de retarder la perte de porosité et donc de conserver la capacité

d'absorption, il est préférable d'incorporer également dans la pâte négative un agent de rétention d'électrolyte, comme la silice colloïdale. Des proportions dans la plage d'environ 0,05 % à 1,0 %, sur la base du poids de la pâte séchée et non formée, conviennent.

On pensait de façon caractéristique qu'il était essentiel, comme l'indique le brevet US 3 862 861, d'utiliser dans une structure étanche un excès de matière active négative par rapport à la matière active positive, de façon à parvenir au cycle d'oxygène nécessaire. Conformément à un aspect de l'invention, on a trouvé qu'on peut parvenir à un cycle d'oxygène satisfaisant même si la quantité de la matière active négative est inférieure à celle de la matière active positive. Il est donc préférable d'utiliser un rapport de poids d'environ 0,75 à environ 0,92, ou de cet ordre de grandeur entre la matière active négative et la matière active positive. Ceci conduit non seulement à un poids inférieur, mais également à un coût inférieur, sans effet nuisible sur les performances.

La matière utilisée pour les séparateurs doit être stable dans l'électrolyte utilisé, consistant en acide sulfurique, elle doit résister à l'oxydation par PbO_2 et elle ne doit pas libérer dans l'électrolyte des matières susceptibles d'avoir un effet nuisible sur les performances de l'élément.

En outre, la matière doit être très poreuse, c'est-à-dire qu'elle doit avoir une porosité d'au moins 70 à 75 %, et s'élevant de préférence jusqu'à environ 90 %, et elle doit être suffisamment compressible pour, au moins, se conformer pratiquement aux formes variables des électrodes pendant le montage et l'utilisation. En outre, le diamètre moyen des pores doit être suffisamment faible pour éviter la propagation de dendrites à partir de la plaque négative et la désagrégation de la matière active de la plaque positive. Le diamètre moyen des pores doit cependant être suffisamment grand pour que les pores soient aisément mouillés par l'électrolyte et il ne doit pas être faible au point de conduire à une impédance interne excessivement élevée. La matière des séparateurs doit également être capable d'aspirer l'électrolyte par un effet de

mèche, sur la hauteur désirée du séparateur.

Enfin, un point important consiste en ce que la matière du séparateur doit de préférence établir, pendant l'utilisation, un volume de vides pratiquement uniforme dans tout le séparateur. Le séparateur doit ainsi de préférence établir un volume de vides suffisant pour permettre le transport de l'oxygène à la vitesse nécessaire pour la pression interne désirée pour l'élément. On pense que ce volume de vides est obtenu par le fait que les parois de certains des pores sont recouvertes d'une pellicule d'électrolyte, tandis que la partie centrale de ces pores est exempte d'électrolyte. On peut obtenir un rendement de recombinaison d'oxygène satisfaisant pour certaines applications, même lorsque le séparateur est complètement mouillé par l'électrolyte. On peut déterminer si le séparateur convient, à cet égard, en effectuant des déterminations de perte de poids (perte d'eau) pendant le fonctionnement cyclique. Si la matière convient, la perte d'eau ne doit pas être excessivement élevée.

L'épaisseur du séparateur est généralement déterminée par la capacité de l'élément et par le régime de fonctionnement prévu pour l'application particulière considérée. A cet égard, l'épaisseur de séparateur utilisée ne diffère pas notablement de celles qui conviennent pour d'autres types d'éléments plomb-acide employés pour la même utilisation finale particulière.

On a trouvé qu'il était approprié d'utiliser une matière en verre au borosilicate formée à partir de micro-fibres de verre et de fils de verre hachés. Des matières de ce type existent dans le commerce et ont été utilisées précédemment pour des éléments plomb-acide étanches. Une matière de ce type (fabriquée par la firme The Dexter Corporation, C.H. Dexter Division, Windsor Locks, Connecticut, sous la référence "Grade 225B") qui s'est avérée satisfaisante possède les propriétés caractéristiques suivantes : épaisseur nominale de 300 μm , perméabilité à l'air (selon la norme ASTM D 737-75) de 0,151 $\text{l} \cdot \text{mm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ sous une pression différentielle de 12,7 mm d'eau (valeur mesurée avec un instrument du type Frazier Permeometer), une taille de pore moyenne de 12,6 μm et une porosité (par pénétration de mercure) de 1,2 m^2/g .

Il est préférable d'utiliser au moins une couche de la matière en verre au borosilicate en position adjacente aux électrodes. On peut employer des couches supplémentaires d'autres matières, comme par exemple dans un but de renfort pour améliorer l'aptitude à la manutention au cours de la fabrication. A titre d'exemple, on peut employer des feuilles non tissées de polyéthylène, de polypropylène et de polyester, disponibles dans le commerce. De telles matières possèdent la propriété désirée de rétention d'électrolyte mais toutes procurent un coût réduit ainsi qu'une meilleure résistance. On peut utiliser une telle structure de séparateur stratifiée pour obtenir la résistance nécessaire pour une introduction relativement aisée des séparateurs du type pochette et du type à pliage en U, dans les techniques de montage à remplissage élevé qui sont utilisées de façon classique pour les batteries destinées aux applications de démarrage, d'éclairage et d'allumage pour les automobiles.

On peut aisément calculer la densité de pleine charge nécessaire pour l'électrolyte, pour une application donnée. De façon caractéristique, des densités de pleine charge dans la plage de 1,255 à 1,320 sont satisfaisantes, la plage de 1,285 à 1,320 étant préférable. Pour des applications particulières, il peut être souhaitable d'utiliser des densités d'acide un peu supérieures ou inférieures.

La formation des électrodes empâtées peut être accomplie par des techniques connues. Ainsi, avant le montage dans le bac, on peut former les électrodes par la formation en cuve classique. Lorsqu'on emploie cette technique, on doit sécher les électrodes formées pour enlever l'électrolyte résiduel.

Il est cependant préférable de placer dans le bac les électrodes non formées et le séparateur, d'établir les connexions électriques nécessaires, de mettre en place le couvercle sur le bac et de le fermer, d'ajouter l'électrolyte nécessaire par l'ouverture formée dans le couvercle pour la soupape de décharge, puis de placer la soupape en position de service. On effectue ensuite la formation en employant des conditions qui conviennent pour la formation classique, en une seule opération, des batteries plomb-acide. Il peut

cependant être utile d'employer des conditions de finition de formation un peu moins sévères que celles qu'on emploie habituellement. Il peut également être souhaitable de refroidir initialement dans une certaine mesure l'électrolyte de formation.

- 5 Il faut noter de façon similaire que, lorsqu'on emploie la formation sur place, le début de la formation doit intervenir en une durée ne dépassant pas environ une demi-heure à une heure après l'addition d'électrolyte. Des durées d'attente plus longues peuvent conduire à des conditions susceptibles
10 de créer finalement des courts-circuits internes.

- La quantité d'électrolyte employée doit de préférence ne pas conduire à une saturation complète des matières absorbantes de la batterie, c'est-à-dire que la batterie doit être dans un état de manque d'électrolyte. Bien que la batterie
15 en service soit auto-régulatrice, une condition de saturation complète peut conduire à un dégagement de gaz excessif pendant les phases initiales de la charge, au cours du fonctionnement cyclique. La poursuite du fonctionnement conduit à un état d'équilibre dans lequel un cycle de recombinaison d'oxygène
20 efficace est atteint. Le dégagement de gaz un peu supérieur qui se produit pendant les phases initiales peut être pratiquement éliminé en déterminant le volume de vides particulier qui est nécessaire pour une recombinaison efficace de l'oxygène. On a cependant constaté qu'il était approprié d'ajouter de
25 l'électrolyte en quantité suffisante pour saturer la capacité d'absorption du système jusqu'à un niveau d'environ 90 %.

- Il faut prendre soin d'éviter la présence d'électrolyte libre dans la batterie. Des quantités appréciables d'électrolyte libre (c'est-à-dire non immobilisé dans les plaques et les
30 séparateurs) peuvent avoir des effets nuisibles sur les performances.

- Conformément à un aspect de l'invention, la mise en communication avec l'atmosphère extérieur à partir d'une certaine pression interne est assurée par une soupape de décharge se refermant automatiquement qui s'ouvre pour des
35 pressions internes extrêmement faibles. On utilise dans ce but une soupape qui s'ouvre pour des pressions manométriques internes d'environ $0,03 \times 10^{-5}$ Pa à $0,2 \times 10^{-5}$ Pa. En fait, il est préférable d'utiliser des pressions manométriques

internes, en fonctionnement, ne dépassant pas $0,07 \times 10^{-5}$ Pa, ou peut-être $0,14 \times 10^{-5}$ Pa, de façon à permettre l'emploi des bacs en matière plastique à parois minces utilisés habituellement.

- 5 Les exemples qui suivent illustrent davantage l'invention mais ne sont nullement limitatifs. Tous les pourcentages sont exprimés en poids, sauf mention contraire.

EXEMPLE 1

- 10 Cet exemple montre les performances de la batterie plomb-acide étanche de l'invention, par comparaison avec une batterie classique à électrolyte liquide libre, ne nécessitant pas d'entretien.

- On monte dans des bacs en caoutchouc dur des batteries d'une capacité nominale d'environ 71 A.h. Chaque batterie
15 contient 17 plaques par élément. Les alliages utilisés pour les grilles des deux batteries sont du type calcium-étain-plomb, avec une composition nominale de 0,09 % de calcium, de 0,3 % d'étain, et le reste en plomb. Les densités de pâte employées sont de $4,0 \text{ g/cm}^3$ pour les électrodes positives et
20 de $4,4 \text{ g/cm}^3$ pour les électrodes négatives, les deux valeurs étant basées sur le poids de la pâte séchée et non formée. On durcit les pâtes par exposition à une température de 60°C pendant environ 16 heures dans une atmosphère ayant une humidité relative de 100 %, suivie par une exposition à 60°C .
25 dans une atmosphère ayant une humidité relative de 0 % pendant une durée de l'ordre de 48 heures. Chaque électrode de la batterie de l'invention est enveloppée par un séparateur à deux couches comprenant une couche intérieure d'une épaisseur nominale de 0,33 mm de la matière en verre au borosilicate décrite
30 précédemment, et une couche extérieure de 0,33 mm d'une matière consistant en polypropylène, non tissée et soudée par points, ce séparateur étant plié en U autour de l'électrode de la manière représentée sur la figure 2. On utilise pour la batterie classique sans entretien un séparateur classique en
35 chlorure de polyvinyle ayant une épaisseur nominale de 0,94 mm avec une feuille de renfort de 0,30 mm.

Le tableau 1 donne d'autres détails de construction :

Tableau 1

	<u>Paramètre</u>	<u>Batterie</u> <u>étanche</u>	<u>Batterie</u> <u>classique</u>
5	Epaisseur de la grille positive (mm)	1,04	1,04
	Epaisseur de la grille négative (mm)	0,99	0,99
	Poids de la pâte positive sèche, par plaque (g)	110	110
10	Poids de la pâte négative sèche, par plaque (g)	101	101
	Rapport : poids de la pâte positive/poids de la grille (g)	70/40	70/40
15	Rapport : poids de la pâte négative/poids de la grille (g)	62,5/38,5	62,5/38,5
	Densité de l'électrolyte	1,285	1,285
	Ecartement entre plaques (mm)	0,56	0,94

Le tableau 2 indique des détails supplémentaires concernant les batteries considérées globalement.

20

Tableau 2

	<u>Paramètre</u>	<u>Batterie</u> <u>étanche</u>	<u>Batterie</u> <u>classique</u>
	Poids total de la pâte positive (kg)	3,36	3,36
25	Poids total de la pâte négative (kg)	3,38	3,38
	Poids total des grilles positives (kg)	1,92	1,92
30	Poids total des grilles négatives (kg)	2,08	2,08
	Poids total de plomb dans l'élément (kg)	10,74	10,74
	Poids total d'électrolyte (kg)	2,61	6,95

- On place les plaques et les séparateurs dans les bacs, on établit les connexions électriques nécessaires et on ajoute de l'acide de formation ayant une densité de 1,200 et refroidi à -18°C . On utilise un régime de charge de 7 A pendant 16,5 heures suivi d'un régime de 4 A pendant 3 heures et d'un régime de 2 A pendant 2 heures. On met ensuite les couvercles en place. La batterie étanche comporte une soupape de décharge Bunsen de type classique qui s'ouvre pour une pression manométrique de $0,035 \times 10^{-5}$ Pa.
- On teste ensuite les batteries et le tableau 3 indique les performances :

Tableau 3

<u>Test</u>	<u>Batterie</u> <u>étanche</u>	<u>Batterie</u> <u>classique</u>
Démarrage à froid à -18°C ;		
15 tension après 30 s, sous 550 A	8,05 V	7,60 V
Résistance électrique relative à -18°C	9,9	11,2
Capacité en réserve, décharge à 25 A (mn)	78	124

- Comme on peut le voir, la batterie étanche de l'invention offre de meilleures performances de démarrage à froid que la batterie classique sans entretien. La figure 4 montre également ces performances améliorées sur la décharge de 60 s à laquelle chaque batterie a été soumise, la courbe marquée 1 étant celle de la batterie étanche et la courbe 2 celle de la batterie classique sans maintenance.

- Cependant, comme le montre le tableau 3, la capacité en réserve de la batterie étanche de l'invention est notablement inférieure à celle de la batterie classique, sans maintenance.
- Il convient de noter que les pâtes de matière active n'ont pas été modifiées de la manière décrite précédemment et les résultats soulignent ainsi la nécessité d'une modification appropriée pour obtenir tous les avantages de l'invention.

- La batterie étanche a été soumise à un test classique pour les batteries destinées aux applications de démarrage,

d'éclairage et d'allumage, avec le régime J240 et des cycles de 12 mn, et elle est devenue défectueuse aux environs de 4500 cycles, ce qui est notablement inférieur à ce qu'on obtient de façon caractéristique avec les batteries sans
5 entretien qu'on trouve dans le commerce. On considère cependant que le mode de défaut correspond à une erreur de conception dans les grilles positives particulières utilisées.

EXEMPLE 2

Cet exemple montre les performances de durée de vie
10 qu'on peut obtenir avec une batterie étanche réalisée conformément à l'invention.

On construit une batterie d'essai ayant une capacité nominale d'environ 67 A.h, contenant 13 plaques par élément. Les alliages utilisés ont la même composition que dans l'exemple
15 1. La densité de la pâte durcie et non formée est d'environ $4,4 \text{ g/cm}^3$ pour la matière active négative et d'environ $3,9 \text{ g/cm}^3$ pour la matière active positive. La pâte négative est réalisée à partir d'une composition comprenant, en partie, 1200 g d'un mélange de litharge et de plomb, 50 g d'un mélange d'expansion
20 classique et environ 0,3 % de silice colloïdale, ces valeurs étant basées sur le poids de la pâte sèche et non formée.

On durcit les pâtes de la manière décrite dans l'exemple 1. On enveloppe les plaques positives avec deux couches de la matière en verre au borosilicate décrite
25 précédemment et on enveloppe les plaques négatives avec une seule couche de cette matière.

On place les plaques et les séparateurs dans un bac en matière plastique à parois minces du type classique utilisé pour les applications de démarrage, d'éclairage et d'allumage,
30 pour les batteries classiques sans entretien. Ce bac est modifié de façon à réduire notablement la hauteur des portées formées au fond du bac. On effectue le montage et la formation de la manière générale décrite dans l'exemple 1 et le régime de formation particulier fait intervenir une charge à 7 A
35 pendant 18 heures, suivie d'une charge à 4 A pendant 6 heures et d'une charge à 2 A pendant 2 heures.

D'autres détails de construction sont présentés dans le tableau 4 qui indique également, dans un but de comparaison

générale, les spécifications pour une batterie classique sans entretien.

Tableau 4

	<u>Paramètre</u>	<u>Batterie</u> <u>étanche</u>	<u>Spécifications</u> <u>classiques</u>
5			
	Epaisseur de la grille positive (mm)	1,91	1,63
	Epaisseur de la grille négative (mm)	1,30	1,19
	Poids de la plaque positive sèche (g)	148	149
10	Poids de la plaque négative sèche (g)	104	107
	Rapport : poids de la pâte positive/ poids de la grille (g)	89,8/58,5	87/62
	Rapport : poids de la pâte négative/ poids de la grille (g)	63,5/40,2	66/41
15	Densité de l'électrolyte	1,290	1,265

Le tableau 5 indique des détails concernant la batterie assemblée et présente également les spécifications pour la batterie classique mentionnée en relation avec le tableau 4.

Tableau 5

	<u>Paramètre</u>	<u>Batterie</u> <u>étanche</u>	<u>Spécifications</u> <u>classiques</u>
	Poids total de la pâte positive (kg)	3,23	3,13
	Poids total de la pâte négative (kg)	2,67	2,77
25	Poids total des grilles positives (kg)	2,46	2,23
	Poids total des grilles négatives (kg)	1,69	1,71
	Poids total dans les éléments (kg)	10,06	9,86
	Poids total d'électrolyte (kg)	environ 3,10	environ 5,30
30	Poids total de la batterie (kg)	14,6	17,2

On teste la batterie étanche et le tableau 6 présente les résultats, comparés aux spécifications relatives à la batterie classique décrite ici :

Tableau 6

<u>Test</u>	<u>Batterie</u> <u>étanche</u>	<u>Spécifications</u> <u>classiques</u>
Démarrage à froid à -18°C, tension		
5 après 30 s de décharge à 500 A	7,84 V	7,2 V
Capacité en réserve, à 25 A (mn)	91	102

Comme le montre le tableau 6, la batterie étanche de l'invention procure les mêmes performances améliorées de démarrage à froid que dans l'exemple 1. De plus, sans permettre
 10 encrer d'égaliser les performances de la batterie classique, la modification des grilles négatives accompagnée de l'augmentation de l'écartement entre plaques apporte une amélioration par rapport à la comparaison présentée dans l'exemple 1. On peut obtenir une amélioration supplémentaire à cet égard par une
 15 modification supplémentaire des pâtes de matière active, de la manière décrite précédemment.

La batterie étanche a été soumise au test de durée de vie J240 décrit à l'exemple 1 et elle a atteint environ 8000 cycles. Pendant ce régime de test, on décharge la
 20 batterie à 500 A et on détermine les tensions à 5 s et à 30 s. La figure 5 montre les résultats et la courbe 3 correspond à la tension à 5 s tandis que la courbe 4 correspond à la tension à 30 s. La mise hors d'usage résulte de la corrosion de la grille positive, ce qu'on considère être un défaut de conception
 25 dans ces grilles.

Il est important de noter que sur la durée de vie correspondant au test J240, la batterie étanche de l'invention n'a perdu qu'environ 68 g d'eau (avec une précision de mesure de $\pm 0,05 \%$), ce qu'on considère être inférieur d'un ordre de
 30 grandeur à ce qu'on prévoit pour une batterie classique sans entretien.

On voit ainsi que la batterie de l'invention offre tous les avantages d'une batterie étanche et procure en particulier une meilleure puissance de crête aux régimes
 35 relativement élevés, pendant de courtes durées, qu'on rencontre dans de nombreuses applications en tampon. Dans une application de démarrage, d'éclairage et d'allumage pour les automobiles, l'invention offre ainsi une plus grande puissance de démarrage

à froid. Ces performances sont obtenues tout en conservant les autres caractéristiques de performances exigées. La vitesse élevée de recombinaison de l'oxygène, même avec des pressions internes extrêmement faibles, assure d'excellentes caractéristiques en ce qui concerne l'absence d'entretien. De même, l'utilisation de pressions internes faibles permet d'employer les bacs en matière plastique classiques à parois minces, ce qui est une caractéristique extrêmement intéressante pour les applications aux automobiles, dans lesquelles un poids réduit devient de plus en plus important. En fait, la densité d'énergie en volume relativement élevée qu'on peut obtenir permet d'utiliser des bacs de taille encore plus petite, sans aucun sacrifice de performances.

Il va de soi que de nombreuses modifications peuvent être apportées au dispositif décrit et représenté, sans sortir du cadre de l'invention.

REVENDEICATIONS

1. Batterie plomb-acide ne nécessitant pas d'entretien et ayant des caractéristiques qui conviennent à l'utilisation dans des applications en tampon, caractérisée en ce qu'elle
- 5 comprend : un bac étanche (12) divisé en plusieurs éléments par des cloisons internes (14) ; plusieurs plaques positives (16) logées dans chaque élément, chacune de ces plaques comprenant une grille auto-portante et une matière active positive sous forme de pâte déposée sur cette grille ; plusieurs
- 10 plaques négatives (18) logées dans chaque élément, chacune de ces plaques comprenant une grille auto-portante et une matière active négative sous forme de pâte déposée sur la grille ; au moins une couche d'une matière de séparateur (20) absorbant et retenant un électrolyte, qui est en contact intime avec les
- 15 plaques positives et négatives et sépare ces plaques; un électrolyte consistant en acide sulfurique absorbé dans les plaques et les séparateurs, ces plaques et séparateurs étant suffisamment poreux pour retenir une quantité suffisante d'électrolyte pour donner une capacité d'au moins 25 A.h;
- 20 et au moins une vanne de décharge (28), fermée au repos, qui équipe le bac et qui est capable d'évacuer dans l'atmosphère les gaz contenus dans le bac lorsque la pression manométrique à l'intérieur du bac est dans la plage d'environ $0,03 \times 10^{-5}$ Pa à $0,2 \times 10^{-5}$ Pa
- 25 2. Batterie selon la revendication 1, caractérisée en ce que les grilles positives ou les grilles négatives, ou les deux, consistent en un alliage calcium-étain-plomb.
3. Batterie selon la revendication 1, caractérisée en ce que la matière active positive a une densité d'environ
- 30 3,0 à 4,2 g/cm³.
4. Batterie selon la revendication 1, caractérisée en ce que la matière active positive contient environ de 0,05 % à 1,0 % en poids d'un agent de rétention d'électrolyte.
5. Batterie selon la revendication 4, caractérisée
- 35 en ce que l'agent de rétention d'électrolyte est de la silice colloïdale.
6. Batterie selon la revendication 1, caractérisée en ce que la matière active négative a une densité d'environ

3,2 à 4,1 g/cm³.

7. Batterie selon la revendication 1, caractérisée en ce que la matière active négative contient environ de 0,05 % à 1,0 % en poids d'un agent de rétention d'électrolyte.

5 8. Batterie selon la revendication 7, caractérisée en ce que l'agent de rétention d'électrolyte est de la silice colloïdale.

9. Batterie selon la revendication 1, caractérisée en ce que la matière active négative contient un agent d'expansion
10 organique présent en une proportion d'environ 0,3 % à environ 1,0 % en poids.

10. Batterie selon la revendication 1, caractérisée en ce que la matière active négative contient un additif qui minimise l'agglomération des cristaux de sulfate de plomb
15 pendant le fonctionnement cyclique et qui est présent dans une proportion d'environ 0,3 % à environ 1,0 % en poids.

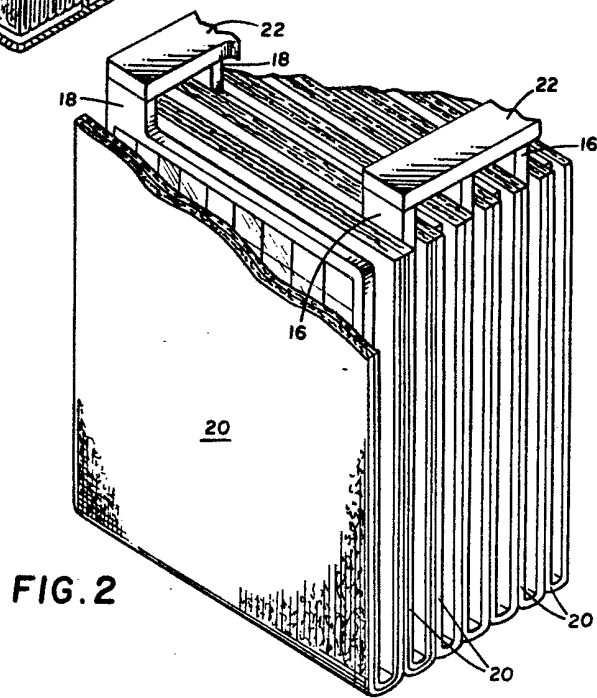
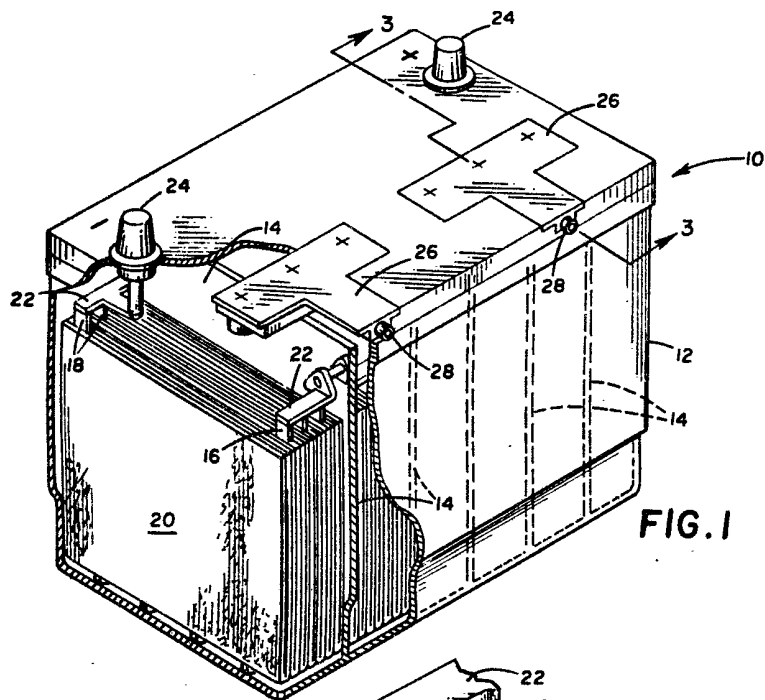
11. Batterie selon la revendication 1, caractérisée en ce que le rapport de poids de la matière active négative par rapport à la matière active positive est inférieur à 1,0.

20 12. Batterie selon la revendication 11, caractérisée en ce que le rapport de poids est dans le plage d'environ 0,75 à 0,92.

13. Batterie selon la revendication 1, caractérisée en ce que la matière de séparateur absorbant et retenant
25 l'électrolyte est un verre au borosilicate.

14. Batterie selon la revendication 12, caractérisée en ce qu'elle comporte au moins deux couches de la matière absorbant et retenant l'électrolyte, et la couche adjacente aux plaques est une matière en verre au borosilicate.

30 15. Batterie selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'un collecteur commun relie plusieurs des éléments à la vanne de décharge (28).



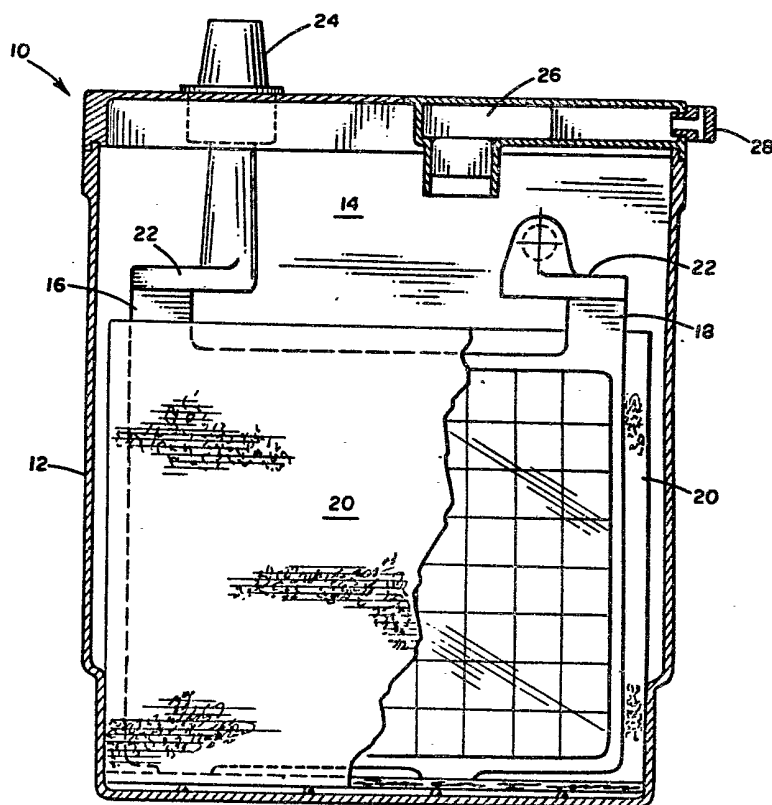


FIG. 3

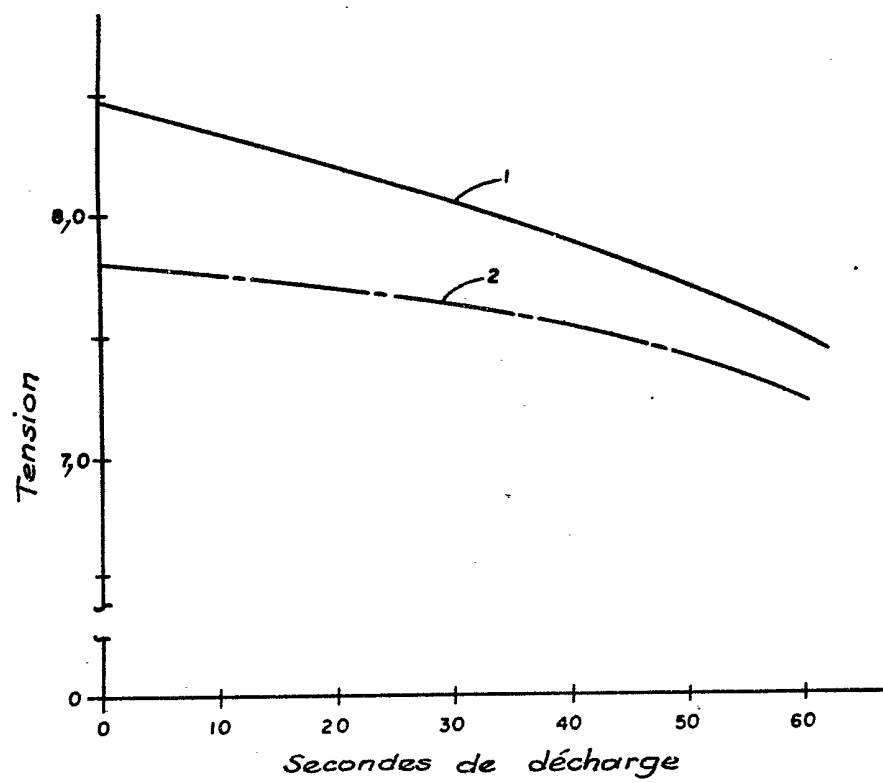


FIG. 4

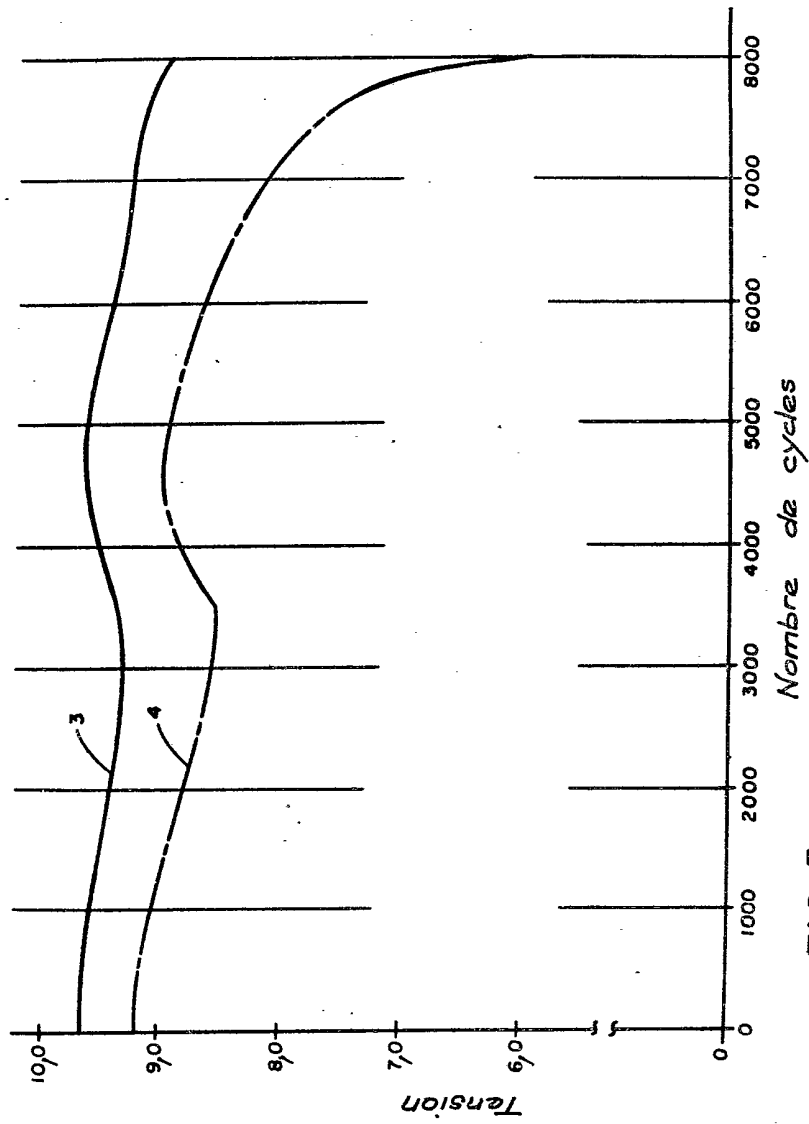


FIG. 5