



⑫ **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑳ Numéro de dépôt : **92400200.9**

⑤① Int. Cl.⁵ : **C25C 5/02**

㉔ Date de dépôt : **27.01.92**

③① Priorité : **28.01.91 FR 9100922**

④③ Date de publication de la demande :
05.08.92 Bulletin 92/32

⑥④ Etats contractants désignés :
BE CH DE ES FR GB IT LI LU NL SE

⑦① Demandeur : **METALEUROP S.A.**
Le Pérípole 118, 58, rue Roger Salengro
F-94126 Fontenay-sous-Bois Cédex (FR)

⑦② Inventeur : **Albert, Luc**
13, rue de Bures
F-78990 Elancourt (FR)

⑦④ Mandataire : **Martin, Jean-Jacques**
Cabinet REGIMBEAU 26, Avenue Kléber
F-75116 Paris (FR)

⑤④ **Procédé d'obtention d'une poudre fine de cadmium dendritique et poudre obtenue par le procédé.**

⑤⑦ l'invention concerne un procédé d'obtention d'une poudre fine de cadmium dendritique, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- (a) production électrolytique de cadmium métal sur une électrode, dans des conditions telles qu'on forme une éponge constituée de dendrites polymorphes enchevêtrées,
- (b) débatissage et lavage de l'éponge,
- (c) délitage de l'éponge en milieu pulpeux dans des conditions telles qu'on libère les dendrites, pour obtenir une poudre dendritique de granulométrie

La présente invention concerne un procédé d'élaboration d'une poudre dendritique de cadmium, ainsi qu'une poudre obtenue par le procédé.

Dans le cadre général du développement des accumulateurs nickel/cadmium, on tend constamment à rechercher une amélioration des performances. Ainsi les structures d'électrodes sont particulièrement étudiées afin de pouvoir contenir une charge de matière active la plus élevée possible (Nombre d'Ampères.heure maximal) et la plus disponible possible (intensité maximale).

Un aspect particulier de ces recherches a consisté à élaborer de nouvelles techniques de fabrication d'électrodes qui mettent en oeuvre des quantités plus faibles de ces matières.

Ainsi, notamment dans le domaine des accumulateurs portables, la structure d'électrode négative, habituellement en nickel fritté, a été remplacée par une structure dite PBT dans laquelle un mélange d'oxyde de cadmium et de poudre métallique est enduit sur une bande. Dans cette technique connue, le rôle de la poudre conductrice est de distribuer de façon homogène le courant d'électrons dans le volume de la masse active d'hydroxyde de cadmium.

On utilise classiquement un certain nombre de types de poudres métalliques, soit de cadmium, soit de nickel. Souvent sphériques ou sphéroïdes, ces poudres connues sont ajoutées en des proportions importantes, typiquement de l'ordre de 20% en poids, pour atteindre la résistivité requise pour l'électrode.

La demande de brevet japonais publiée sous le No. 55-76569 le 9.6.80 enseigne l'élaboration d'une telle poudre et son incorporation dans l'électrode dans de telles proportions.

La présente invention est basée sur la constatation suivant laquelle, avec une poudre qui s'écarte de la forme sphérique (en d'autres termes avec un facteur de forme qui est très supérieur à 1), et en particulier avec une poudre dendritique, les performances électriques sont grandement améliorées, et en particulier l'énergie volumique est accrue. Cela signifie que, pour obtenir les mêmes performances qu'avec une électrode de l'art antérieur, une poudre dendritique est ajoutée à la pâte de l'électrode en une quantité sensiblement plus faible qu'une poudre sphérique, d'où un gain de poids.

Le document FR-A-2 194 792 enseigne un procédé d'élaboration d'une électrode poreuse à partir d'une poudre de cadmium de nature aciculaire ou dendritique. Cette poudre, obtenue par dépôt sur une électrode puis grattage à sec, est ensuite comprimée pour former l'électrode, et n'a aucune vocation à être utilisée comme agent de répartition du courant comme évoqué ci-dessus. Plus précisément, les conditions opératoires décrites dans ce document sont telles que la poudre ne présente pas la finesse requise. En outre, le principe d'électrolyse décrit dans ce brevet oblique à travailler avec des quantités d'électricité faibles, avec des grattages extrêmement fréquents.

La présente invention vise ainsi à proposer un procédé électrolytique d'obtention d'une poudre dendritique de cadmium, qui permette d'obtenir par un contrôle approprié de paramètres simples un poudre de qualité et de caractéristiques particulièrement appropriées, notamment en matière de finesse, pour une incorporation dans une électrode négative d'accumulateur nickel/cadmium. Elle propose également un procédé pouvant être mis en oeuvre avec des quantités d'électricité importantes, pour obtenir avant réduction en poudre une épaisseur d'électrode pouvant atteindre plusieurs centimètres sans souffrir de défauts d'homogénéité.

Elle concerne à cet effet un procédé d'obtention d'une poudre fine de cadmium dendritique, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- (a) production électrolytique de cadmium métal sur une électrode, dans des conditions telles qu'on forme une éponge constituée de dendrites polymorphes enchevêtrées,
- (b) débatissage et lavage de l'éponge,
- (c) délitage de l'éponge en milieu pulpeux dans des conditions telles qu'on libère les dendrites, pour obtenir une poudre dendritique de granulométrie essentiellement inférieure à une limite déterminée.

L'invention concerne également une poudre dendritique obtenue par le procédé ci-dessus, caractérisée en ce que ses particules présentent la forme de fougères comportant une âme centrale de laquelle partent en oblique des dendrites secondaires.

Un avantage du procédé selon l'invention réside en ce qu'il offre la possibilité de constituer une matrice métallique dont les caractéristiques physiques peuvent être choisies sans avoir à subir la contrainte forte de la distribution granulométrique. Ainsi les inventeurs ont pu déterminer les conditions d'obtention par dépôt électrolytique d'une structure dendritique ou bien d'une structure en éponge. La transition d'une forme de structure à l'autre découle du mode de cristallisation. Ainsi la structure dendritique évolue vers l'éponge lorsque la section des cristaux orientés dans le champ diminue et que la germination bidimensionnelle se poursuit sur les dendrites pré-existantes.

Il se crée ainsi, par enchevêtrement, des dendrites polymorphes constituant une véritable structure poreuse qui se caractérise par une densité volumique en cadmium très faible (de l'ordre de 0,1 kg/dm³). On a également observé que les conditions de génération de l'éponge pouvaient être réglées pour obtenir un rendement faradique élevé, typiquement supérieur à 70%, en rendant le procédé particulièrement économique

sur le plan énergétique.

La constitution de l'éponge par dépôt sur la cathode ne pose pas de difficulté de démarrage particulière. On peut utiliser des substrats par exemple en acier inoxydable ou en titane. Il est indifférent que la surface soit vierge ou qu'il y subsiste un résidu de cadmium de l'opération précédente.

5 Grâce au procédé selon l'invention, on peut réaliser des éponges de cadmium d'épaisseurs très importantes (typiquement de 3 à 6 cm) qui se caractérisent par:

- une bonne homogénéité de structure sur toute l'épaisseur;
- un développement en épaisseur également homogène (absence de protubérances ou de creux sur la surface libre);
- 10 - une bonne adhérence de l'éponge sur son substrat, permettant d'extraire l'électrode de la cellule d'électrolyse dans risque de séparation ou de chute de l'éponge.

La séparation de l'éponge de son substrat (débatissage) s'effectue par des moyens mécaniques légers de type classique.

L'éponge séparée est alors lavée afin de récupérer l'électrolyte qui l'imprègne encore. Ici encore, la structure particulière de l'éponge permet un lavage très efficace avec une quantité d'eau très faible.

Une fois lavée, l'éponge s'avère parfaitement stable chimiquement, que ce soit vis-à-vis d'une dissolution par attaque acide ou par oxydation à l'air.

La seconde opération du procédé consiste à effectuer une dilacération de l'éponge. Elle est réalisée dans des appareils de délitage à cuve munis de mobiles d'agitation particuliers, fonctionnant en continu ou en discontinu. Afin de favoriser une libération complète des particules de l'éponge, il est ici préférable de travailler avec un taux de pulpe quine dépasse pas 200 g de matière sèche par litre. Comme on le verra plus loin, la vitesse périphérique du mobile d'agitation est un facteur important pour obtenir une granulométrie appropriée.

Après l'opération de délitage, on prévoit avantageusement, mais facultativement, une opération de tamisage destinée à éliminer les particules grossières, et préférentiellement les particules de taille supérieure à 125 µm.

Une autre caractéristique importante de la présente invention réside en ce que l'étape de délitage libère des particules dont la taille et la solidité sont déterminées essentiellement par les conditions opératoires de l'étape électrolytique de constitution de l'éponge, et ne sont que très faiblement influencées par un temps de séjour trop long de la matière dans l'appareil de délitage et par le choix de la géométrie des mobiles d'agitation. Ainsi plusieurs types de mobiles de dilacération ont été testés, avec ou sans contre-pales, sans que soient modifiées de façon notable la morphologie et la granulométrie de la poudre. En outre on n'a observé aucun surbroyage de la poudre.

On a constaté par ailleurs que la granulométrie de la poudre obtenue, évaluée par le taux de refus à l'étape de tamisage, n'était influencée que par la vitesse périphérique des mobiles de dilacération.

35 La bonne tenue mécanique des particules constituant la pulpe autorise un stockage à l'état décanté sans modification de la distribution granulométrique. En outre, la pulpe obtenue en sortie du délitage peut être pompée, par exemple par une pompe centrifuge à vortex, sans subir d'altération granulométrique.

Comme on le verra en détail plus loin, la morphologie de la poudre obtenue est caractéristique du procédé selon l'invention. Les particules ont la forme de fougères constituées d'une colonne centrale de laquelle partent, avec un angle de l'ordre de 60°, des fougères secondaires. La forme globale est généralement aciculaire, forme bien adaptée à l'application visée.

On va maintenant décrire plus en détail la mise en oeuvre concrète du procédé selon l'invention.

La cellule d'électrolyse peut être alimentée indifféremment par une solution pure de cadmium ou par du cadmium métallique de pureté appropriée.

45 Dans le cas d'une solution de cadmium, on choisit de préférence une solution concentrée. L'anion associé est avantageusement le sulfate. L'acidité de la solution peut varier par exemple entre 5 et 80 g/l d'acide sulfurique. Pour l'obtention d'une poudre de cadmium de pureté compatible avec l'application visée, la teneur totale en impuretés métalliques de la solution, exprimée par rapport au cadmium, doit être inférieure à 100 g/t.

Dans le cas où la cellule d'électrolyse est alimentée par du cadmium métal, il peut prendre toute forme appropriée, avec de préférence une pureté de 99,99% ou mieux. On peut utiliser une anode coulée ou alimentée en boules ou baguettes de métal. Les essais ont permis de constater que, quel que soit le type d'alimentation, la réaction anodique ne limite en rien le processus d'obtention de l'éponge de cadmium à la cathode.

L'électrolyte est composé de sulfate de cadmium et d'acide sulfurique. La teneur en acide est conditionnée par la recherche d'une bonne conductivité ionique de l'électrolyte. Cette teneur est avantageusement comprise entre 5 et 100 g/l, une valeur proche de 50 g/l étant particulièrement intéressante car elle confère une très bonne conductivité tout en limitant la corrosion acide de l'éponge.

Le choix de la concentration en cadmium est étroitement lié au choix de la densité de courant cathodique. Des essais effectués par la Demanderesse ont permis de découvrir que, dans la gamme de densités de courant

allant d'environ 700 à environ 1500 A/m², il est avantageux que la concentration en cadmium réponde à la relation suivante:

$$100 \text{ A.m/kg} \leq J/(CD) \leq 200 \text{ A.m/kg}$$

où

- 5 J est la densité de courant exprimée en A/m²;
(CD) est la concentration en cadmium exprimée en kg/m³.

Ainsi, pour une densité de courant comprise entre 900 et 1200 A/m², la concentration en cadmium est de préférence comprise entre 4 et 15 g/l, plus préférentiellement entre 7 et 11 g/l.

- 10 La température de fonctionnement est maintenue de préférence dans un intervalle compris entre 20 et 35°C, plus préférentiellement entre 25 et 30°C.

Comme on l'a indiqué, le substrat cathodique est de préférence de l'acier inoxydable ou du titane. On a constaté qu'une bonne adhérence de l'éponge était obtenue avec une rugosité de surface correspondant à l'état brut de laminage.

- 15 La circulation de l'électrolyte est assurée soit naturellement quant l'oxygène est dégagé, pour une cellule à anodes insolubles, soit de façon provoquée. Le choix du type de circulation n'a pratiquement aucune influence sur la morphologie de l'éponge.

La durée d'électrolyse entre deux débatissages est de préférence comprise entre 4 et 8 heures. Dans les conditions optimisées de densité de courant et de concentration en cadmium telle que mentionnées plus haut, une durée de l'ordre de 6 heures convient tout particulièrement.

- 20 La conception concrète des cellules d'électrolyse est de type classique, et ne sera pas décrite en détail. On peut faire appel par exemple à des cellules du type utilisé dans l'industrie du zinc ou du cuivre.

Dans le cas d'un processus d'électrolyse à anodes solubles, on observe que la composition de l'électrolyte ne reste pas stable. En effet, la réaction à la cathode, où les protons sont réduits et de l'hydrogène est engendré, constitue une réaction parasite qui provoque une décroissance de l'acidité du milieu, à laquelle est associé un accroissement de la concentration en cadmium.

- 25 Selon un aspect particulier de la présente invention, pour ne pas avoir à purger le système en cadmium et à ajouter de l'acide, on prévoit de combiner le processus d'électrolyse à anodes solubles avec un processus d'électrolyse à anodes insolubles, travaillant sur le même électrolyte. Par simple ajustement de la surface cathodique du processus fonctionnant avec anodes insolubles, de telle sorte que cette surface constitue un pourcentage déterminé de la surface cathodique totale, pourcentage égal au rendement faradique cathodique de dégagement d'hydrogène, on compense alors précisément l'excès de dissolution anodique précitée. On engendre également sur les anodes insolubles l'acidité consommée par la réaction parasite sus-mentionnée. Le système est donc globalement équilibré et peut fonctionner dans des conditions stables pratiquement sans nécessiter d'ajout ou de purge, ce qui garantit pour l'éponge formée, et par suite pour la poudre, une qualité constante.

Après électrolyse puis débatissage et lavage de l'éponge comme indiqué plus haut, l'éponge est soumise à l'opération de délitage. L'action de dilacération est réalisée par un mobile d'agitation n'ayant pas de fonction de pompage ou de cisaillement importante. On recherche en effet principalement un effet de choc sur les parties périphériques du mobile qui ont une surface active faible.

- 40 Comme évoqué plus haut, le paramètre essentiel est la vitesse périphérique du mobile. Elle est de préférence située entre 20 et 50 m/s pour des diamètres de mobiles d'agitation variant entre 83 et 380 mm. Pour des vitesses inférieures à cette gamme, on observe un accroissement rapide du taux de particules refusées au tamisage. Concrètement, on a constaté que, pour un mobile d'un diamètre de 380 mm, une vitesse périphérique de 30 m/s était suffisante pour atteindre un taux de refus au tamisage à 125 µm inférieur à 0,5%.

- 45 Le temps de séjour des éponges dans l'appareil de délitage est par exemple compris entre 3 et 5 minutes. On a cependant constaté qu'un excès de temps de séjour de 100 à 200% par rapport à ces durées n'entraînait aucune conséquence sur la distribution granulométrique.

Le taux de pulpe est fixé à une valeur compatible à la fois avec les impératifs de productivité du procédé et avec l'impératif de conservation de la distribution granulométrique. Concrètement un quantité de matière sèche par litre de solution de mise en pulpe comprise entre 50 et 200 g/l s'avère appropriée. Au delà de la limite supérieure, la distribution granulométrique devient plus grossière.

- Après l'opération de délitage, la pulpe est tamisée, comme indiqué plus haut, par exemple à l'aide d'un tamis vibrant. La pulpe est ensuite décantée et conditionnée. On a constaté dans des conditions de stockage humide un taux d'oxydation inférieur à 1% par mois.

- 55 On a illustré sur les vues au microscope des figures 1 et 2 l'aspect de la poudre de cadmium obtenue. Les grossissements utilisés étaient respectivement de 200 et de 800. On observe une poudre dendritique dont les particules sont en forme de fougères caractérisées par une âme centrale, d'une section transversale comprise entre environ 4 et environ 20 µm², sur laquelle se sont développées des dendrites secondaires orientées obli-

quement par rapport à la direction de l'âme, avec une inclinaison moyenne d'environ 60°. L'aire spécifique de la poudre, mesurée selon la méthode BET, est comprise entre 1 et 3 m²/gu. Le diamètre moyen, déterminé par granulométrie au laser, est d'environ 20 µm, une répartition granulométrique typique étant la suivante:

$$d_{98} \approx 64 \text{ } \mu\text{m}$$

$$d_{90} \approx 37 \text{ } \mu\text{m}$$

$$d_{10} \approx 7 \text{ } \mu\text{m}$$

Par ailleurs, le procédé de l'invention garantit un titre très élevé en cadmium métallique par rapport au cadmium total. Ainsi on constate que, malgré une surface spécifique très élevée, le produit final est très peu oxydé.

Une composition typique est la suivante:

Cadmium total $\geq 99\%$

Cadmium métal $\geq 95\%$

Zn $\leq 50 \text{ g/t}$

Pb $\leq 30 \text{ g/t}$

Ni $\leq 10 \text{ g/t}$

Cu $\leq 10 \text{ g/t}$

Fe $\leq 30 \text{ g/t}$

SO₄= $\leq 50 \text{ g/t}$

Bien entendu, la présente invention n'est nullement limitée à la description ci-dessus, mais l'homme de l'art saura y apporter toute variante ou modification conforme à son esprit.

Revendications

1. Procédé d'obtention d'une poudre fine de cadmium dendritique, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes:

(a) production électrolytique de cadmium métal sur une électrode, dans des conditions telles qu'on forme une éponge constituée de dendrites polymorphes enchevêtrées,

(b) débatissage et lavage de l'éponge,

(c) délitage de l'éponge en milieu pulpeux dans des conditions telles qu'on libère les dendrites, pour obtenir une poudre dendritique de granulométrie essentiellement inférieure à une limite déterminée.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'étape (a) est réalisée avec une densité de courant comprise entre 700 et 1500 A/m², une concentration en cadmium dans l'électrolyte comprise entre 3,5 et 15 kg/m³, et avec une solution électrolytique composée de sulfate de cadmium et d'acide sulfurique, la teneur en acide sulfurique étant comprise entre 5 et 100 g/l.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la concentration en cadmium dans l'électrolyte est déterminée par la relation:

$$100 \text{ A.m/kg} \leq J/(CD) \leq 200 \text{ A.m/kg}$$

où

J est la densité de courant exprimée en A/m²;

(CD) est la concentration en cadmium exprimée en kg/m³.

4. Procédé selon l'une des revendications 2 et 3, caractérisé en ce que l'étape (a) est conduite à une température comprise entre 20 et 35°C, de préférence entre 25 et 30°C.

5. Procédé selon l'une des revendications 2 à 4, caractérisé en ce que l'étape (c) est effectuée dans une cuve de délitage avec un taux de pulpe compris entre environ 50 et environ 200 g de cadmium par litre de solution de mise en pulpe et avec un mobile d'agitation dont la surface active vis-à-vis de la pulpe est faible et dont la vitesse périphérique est comprise entre environ 20 et environ 50 m/s.

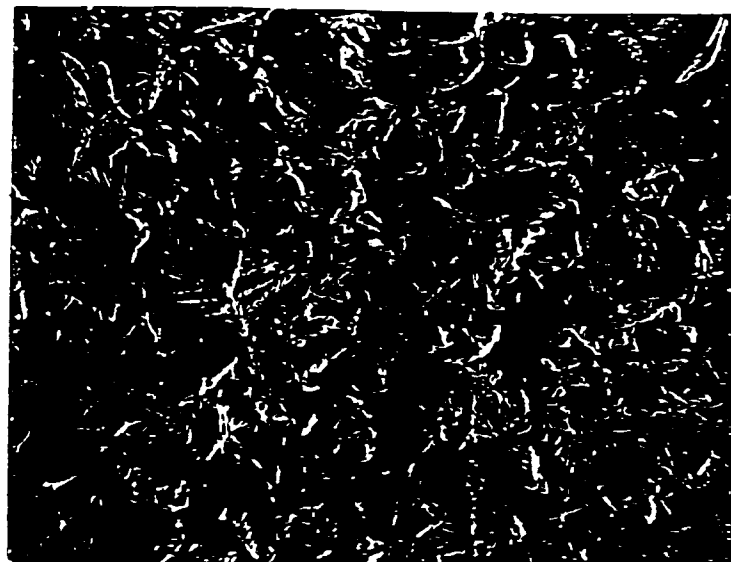
6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'étape (c) est conduite pendant une durée supérieure à trois minutes.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'étape (a) est réalisée en alimentant un appareil d'électrolyse avec du cadmium métal et en ce que l'appareil comprend au moins une cellule fonctionnant avec anodes solubles et au moins une cellule fonctionnant avec anodes insolubles, la surface cathodique de la ou des cellules fonctionnant avec anodes insolubles étant choisie de manière à constituer

un pourcentage de la surface cathodique totale égal au rendement faradique cathodique de dégagement d'hydrogène.

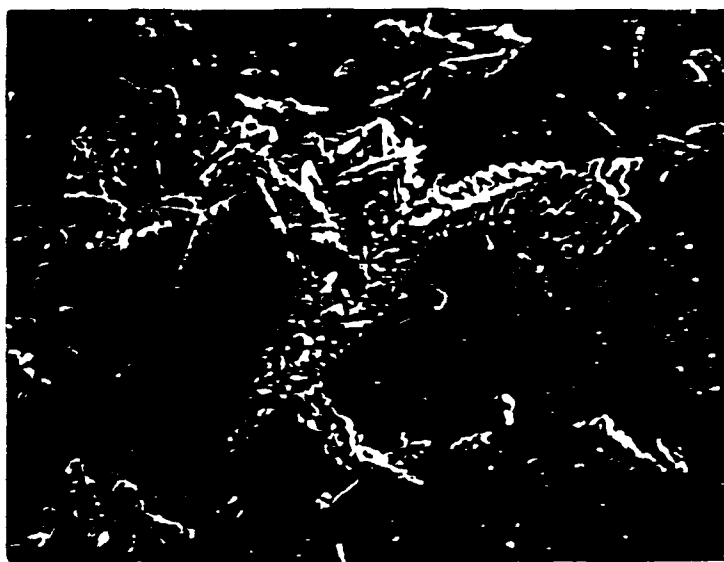
- 5 8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'étape (c) est suivie d'une étape (d) de tamisage de la pulpe pour éliminer les particules solides d'une taille supérieure à une taille limite déterminée.
- 10 9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'étape (d) élimine les particules d'une taille supérieure à environ 125 μm .
- 15 10. Poudre dendritique obtenue par le procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que ses particules présentent la forme de fougères comportant une âme centrale de laquelle partent en oblique des dendrites secondaires.
- 20 11. Poudre selon la revendication 10, caractérisée en ce que la section de l'âme centrale est comprise entre environ 4 et environ 20 μm^2 .
- 25 12. Poudre selon l'une des revendications 10 et 11, caractérisée en ce qu'elle présente une surface spécifique, mesurée selon la méthode BET, comprise entre environ 1 et environ 3 m^2/g .
- 30 13. Poudre selon l'une des revendications 10 à 12, caractérisée en ce qu'elle présente une granulométrie inférieure à 125 μm .
- 35 14. Poudre selon la revendication 13, caractérisée en ce qu'elle présente un d_{90} de l'ordre de 35 μm et un d_{10} de l'ordre de 7 μm .
- 40 15. Poudre selon l'une des revendications 10 à 14, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins 95% de cadmium métal.
- 45 16. Poudre selon l'une des revendications 10 à 15, caractérisée en ce que l'angle moyen des dendrites secondaires par rapport à l'âme centrale est de l'ordre de 60°.
- 50
- 55

FIG. 1



G - 200

FIG. 2



G - 800



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 92 40 0200

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
P, X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 385 27 Septembre 1991 & JP-A-3 153 892 (DOWA MINING CO LTD) 1 Juillet 1991 * abrégé *	1, 2	C25C5/02
Y, D	FR-A-2 194 792 (P. R. MALLORY & CO. INC) 1 Mars 1974 * page 4; exemples 1, 2 * * page 6; revendications 1-4 *	1, 2	
Y, D	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 4, no. 121 (E-23)(603) 27 Août 1980 & JP-A-55 076 569 (SANYO DENKI K.K.) 9 Juin 1980 * abrégé *	1, 2	
A	US-A-3 400 056 (STANLEY HILLS) 3 Septembre 1968 * colonne 7 - colonne 8; revendications 1-3 *	1	
A	US-A-3 326 721 (I. H. S. HENDERSON) 20 Juin 1967 * colonne 6 - colonne 8; revendications 1-11 *	1	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C25C
Lien de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 10 AVRIL 1992	Examineur GROSEILLER P. A.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ----- & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

EPO FORM 1503 03.92 (P0602)