RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 463 513**
(A n'utiliser que pour les commandes de reproduction).

A1

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

(21) **N° 79 20775**

(54) **Membrane pour générateur électrochimique.**

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). **H 01 M 2/16.**

(22) Date de dépôt ..... 16 août 1979.
(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande ..... B.O.P.I. — « Listes » n° 8 du 20-2-1981.

(71) Déposant : COMPAGNIE GENERALE D'ELECTRICITE, société anonyme, résidant en France.

(72) Invention de : Gérard Duperray et Bernadette Pichon.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Michel Fournier, SOSPI,
14-16, rue de la Baume, 75008 Paris.

2463513

La présente invention concerne une membrane pour générateur électrochimique présentant des propriétés de sélectivité vis-à-vis des ions zincates par rapport aux ions hydroxyles.

On sait que dans les générateurs à électrode négative à base de zinc, une telle électrode est le siège de dépôts de dendrites de zinc durant la recharge. Ces dendrites, qui se développent en direction de l'électrode positive, endommagent les séparateurs, provoquant ainsi à plus ou moins longue échéance un court-circuit. Pour remédier à cet inconvénient on interpose généralement une membrane dite permsélective suffisamment étanche aux ions zincates afin de stopper la croissance des dendrites.

Une membrane de ce type a d'ailleurs été décrite par la Demanderesse dans la demande de brevet français n° 71 45 268 du 16 décembre 1971.

On rappelle que cette membrane était obtenue par coulage d'une solution d'alcool polyvinylique, de diméthylolurée et de catalyseur. Après séchage, le film obtenu était traité à chaud afin de le réticuler par formation de ponts du type acétal entre la diméthylolurée et les fonctions alcool du polymère vinylique.

On a également proposé de réaliser des membranes par copolymérisation de monomères éthyléniques par voie radicalaire.

Cependant, une telle variante présente quelques inconvénients mineurs.

En particulier, la sensibilité de la polymérisation radicalaire vis-à-vis de l'oxygène nécessite d'effectuer la réaction à l'abri de l'air ou sous courant d'azote. On constate en effet une désactivation résultant de la formation à partir de la molécule d'oxygène d'un biradical susceptible d'additionner une dizaine de molécules de monomères pour former un radical stable s'accumulant dans le milieu réactionnel et inhibant la réaction.

En outre, la rapidité du mécanisme de formation du polymère se traduit pour certains d'entre eux par un violent dégagement de chaleur pouvant dans certains cas provoquer l'emballement de la réaction et même une explosion.

La présente invention permet de remédier à de tels inconvénients et elle a pour objet une membrane pour générateur électrochimique présentant une excellente étanchéité au zinc ou aux ions zincates tout en étant aisément réalisable selon un prix de revient modique.

L'invention a donc pour but une membrane pour générateur électrochimique du type comportant une électrode négative, une électrode positive séparées par ladite membrane, caractérisée par le fait qu'elle comporte un copolymère résultant de la copolymérisation d'au moins un monomère hydrophile, d'au moins un monomère hydrophobe, ainsi que d'au moins un monomère biéthylénique.

L'invention vise également un procédé de préparation d'une membrane

pour générateur électrochimique caractérisé par le fait que l'on réalise les étapes successives suivantes :

- on effectue un mélange d'au moins un monomère hydrophile, d'au moins un monomère hydrophobe et d'au moins un monomère du type biéthylénique auquel on ajoute un agent épaississant ainsi qu'un initiateur et le cas échéant un accélérateur de polymérisation,
- on procède au dégazage sous vide dudit mélange,
- on coule le produit obtenu sur une plaque portée à une température de l'ordre de 50 à 70°C, que l'on maintient de 15 minutes à 1 heure environ, ladite plaque étant balayée par un courant d'azote,
- on désolidarise la membrane ainsi obtenue de ladite plaque.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortent de la description qui suit donnée à titre d'exemple purement illustratif mais nullement limitatif en référence aux diagrammes annexés donnés aux figures 1 à 5.

Le principe de l'invention consiste à ajuster les propriétés hydrophiles d'un copolymère en milieu alcalin, notamment en milieu potasse 8 N, en faisant varier les proportions respectives d'au moins un monomère hydrophile et d'au moins un monomère hydrophobe, le taux de gonflement étant en effet directement lié à la perméabilité au zinc ou au zincate et à la résistance spécifique des monomères. De plus on ajoute systématiquement un monomère biéthylénique pour réaliser une polymérisation tridimensionnelle.

En outre, les membranes étant élaborées notamment par enduction à la râcle, il est nécessaire d'avoir une viscosité suffisante afin d'obtenir une épaisseur régulière.

A titre d'exemples, les divers pourcentages étant donnés en poids par rapport au poids total des contituant.

Le monomère hydrophile utilisé est l'acide acrylique ou méthacrylique à raison de 20 à 70% en poids.

Le monomère hydrophobe mis en oeuvre est le styrène à raison de 5 à 50% en poids.

Le monomère biéthylénique utilisé est le divinylbenzène à raison de 4 à 30% en poids.

En outre on introduit un initiateur de polymérisation tel que le peroxyde de benzoyle à raison de 1 à 5% en poids, ainsi qu'un accélérateur tel que la diméthylaniline à raison de 0,5 à 2,5% en poids.

Par ailleurs, on introduit du polystyrène ou de la polyvinyl-pyrrolidone comme agent épaississant à raison de 5 à 10% en poids.

Une variante de composition est à titre d'exemple la suivante :

Le monomère hydrophile utilisé est également l'acide acrylique ou méthacrylique à raison de 4 à 50% en poids.

Le monomère hydrophobe mis en oeuvre est la vinyl pyrrolidone à raison de 35 à 80% en poids.

Le monomère biethylénique utilisé est le divinyl-benzène à raison de 4 à 30% en poids.

L'initiateur de polymérisation est soit le peroxyde de benzoyle à raison de 1 à 5% en poids, soit l'azo-bis-isobutyronitrile à raison de 2 à 5% en poids dans le cas de compositions riches en vinyl-pyrrolidone.

L'agent épaississant est également le polystyrène ou la polyvinyl-pyrrolidone.

Le mode de préparation d'une telle membrane est le suivant :

On mélange les monomères, l'agent épaississant et l'initiateur de polymérisation à une basse température, comprise entre 0 et -3°C jusqu'à obtention d'une solution limpide et visqueuse. Cette solution est dégazée sous vide puis on introduit l'accélérateur réactionnel éventuellement.

On étend ou coule alors le produit sur une plaque de verre dans laquelle est intégrée une résistance chauffante permettant d'obtenir une température de 50 à 60°C que l'on maintient jusqu'à durcissement du produit. La température est alors élevée vers 70°C et maintenue 15 minutes à 1 heure environ afin de terminer la polymérisation d'une part et d'éliminer par évaporation les composants non polymérisés d'autre part. Durant ces phases de chauffage la plaque de verre est surmontée d'une deuxième plaque reposant sur des tasseaux, et un courant d'azote est dirigé dans l'espace ainsi ménagé entre les plaques. Enfin, on désolidarise la membrane de la plaque de verre. Avantageusement, afin de faciliter une telle désolidarisation, on peut avant coulage du produit recouvrir la plaque de verre d'un film de polytéréphtalate de glycol.

On va donner maintenant quelques exemples concrets de compositions de la membrane séparatrice, les diverses proportions étant données en poids.

Elles sont caractérisées par une résistance spécifique exprimée en ohm.cm^2 : il s'agit de la résistance transversale de 1 cm^2 de membrane inprégnée de solution de potasse.

En ce qui concerne la perméabilité au zinc ou au zincate un tel paramètre est défini par le poids de zinc en milligrammes traversant durant 1 heure 1 cm^2 de membrane présentant une épaisseur de l'ordre de 100 microns et séparant deux compartiments dont l'un renferme une solution de potasse pure et l'autre une solution de potasse saturée en zincate.

Avantageusement les membranes selon l'invention présentent en général une résistance spécifique inférieure ou égale à 1 ohm.cm^2 et une perméabilité inférieure ou égale à 0,1.

1er EXEMPLE

acide acrylique	35%
styrène	46%
divinyl benzène	10%
polystyrène	7,5%
peroxyde de benzoyle	1%
diméthyl aniline	0,5%

Le coulage est effectué à 50°C et est suivi d'un traitement de 20 minutes à 50°C puis de 20 minutes à 70°C.

La résistance spécifique est de 2 et la perméabilité de 0,07

2ème EXEMPLE

acide acrylique	40%
styrène	36%
divinyl benzène	15%
polystyrène	7,5%
peroxyde de benzoyle	1%
diméthyl aniline	0,5%

Le coulage est effectué à 50°C et est suivi d'un traitement de 15 minutes à 70°C.

La résistance spécifique est de 0,54 et la perméabilité de 0,02.

3ème EXEMPLE

acide méthacrylique	65%
divinyl benzène	28%
polyvinyl pyrrolidone	5,5%
peroxyde de benzoyle	1%
diméthyl aniline	0,5%

Le coulage est effectué à 50°C et est suivi d'un traitement de 10 minutes à 50°C puis de 15 minutes à 70°C.

La résistance spécifique est de 0,7 et la perméabilité de 0,04.

4ème EXEMPLE

acide acrylique	46%
vinyl pyrrolidone	19,5%
divinyl benzène	28%
polyvinyl pyrrolidone	5%
peroxyde de benzoyle	1%
diméthyl aniline	0,5%

Le coulage est effectué à 50°C et est suivi d'un traitement de 15 minutes à 70°C.

La résistance spécifique est de 1,2 et la perméabilité de 0,02.

5ème EXEMPLE

acide acrylique	17%
vinyl pyrrolidone	68%
divinyl benzène	4%
polyvinylpyrrolidone	7%
azo-bis-isobutyronitrile	4%

Le coulage est effectué à 50°C et est suivi d'un traitement de 30 minutes à 50°C puis de 1 heure à 70°C.

La résistance spécifique est de 1 et la perméabilité de 0,03.

6ème EXEMPLE

acide acrylique	15%
vinyl pyrrolidone	67%
divinyl benzène	7%
polyvinyl pyrrolidone	7%
azo-bis-isobutyronitrile	4%

Le coulage est effectué à 50°C et est suivi d'un traitement de 30 minutes à 50°C puis de 1 heure à 70°C.

La résistance spécifique est de 2 et la perméabilité de 0,03.

Les diagrammes représentés figures 1 à 5 illustrent une étude systématique de la résistance spécifique et de la perméabilité de diverses compositions de membranes en unités telles que précédemment définies.

La figure 1 représente donc ces paramètres en fonction du pourcentage d'acide acrylique dans des mélanges acide acrylique styrène comportant de plus 10% de divinyl-benzène et 7,5% de polystyrène. L'épaisseur de cette membrane et de l'ordre de 60 microns.

La figure 2 représente également ces paramètres en fonction du pourcentage d'acide acrylique dans des mélanges acide acrylique styrène comportant de plus 15% de divinyl benzène et 7,5% de polystyrène. L'épaisseur de cette membrane est de l'ordre de 60 microns.

La figure 3 représente encore ces paramètres en fonction du pourcentage d'acide acrylique dans des mélanges acide acrylique vinyl pyrrolidone comportant de plus 4% de divinyl benzène et 7% de polyvinyl pyrrolidone. L'épaisseur d'une telle membrane est de l'ordre de 100 microns.

La figure 4 représente toujours ces mêmes paramètres en fonction du

pourcentage d'acide acrylique dans des mélanges acide acrylique vinyl pyrrolidone comportant de plus 7% de divinyl benzène et 7% de polyvinyl pyrrolidone. L'épaisseur d'une telle membrane est également de l'ordre de 100 microns.

La figure 5 représente également ces mêmes paramètres en fonction du pourcentage de divinyl benzène dans des mélanges de divinyl benzène et de vinyl pyrrolidone comportant de plus 14,3% d'acide acrylique et 7% de polyvinyl pyrrolidone.

De même l'épaisseur de cette membrane est de l'ordre de 100 microns. Comme précédemment indiqué, les membranes selon l'invention présentent une résistance spécifique inférieure ou égale à 1 ohm.cm^2 et une perméabilité inférieure ou égale à 0,1 mg de zinc/heure/cm^2.

L'invention trouve des applications avantageuses dans le domaine des générateurs électrochimiques de grande énergie spécifique.

Bien entendu l'invention n'est nullement limitée aux modes de réalisation décrits et représentés, mais elle en couvre au contraire toutes les variantes.

REVENDICATIONS

1/ Membrane pour générateur électrochimique du type comportant une électrode négative, une électrode positive, séparées par ladite membrane, caractérisée par le fait qu'elle comporte un copolymère résultant de la copolymérisation d'au moins un monomère hydrophile, d'au moins un monomère hydrophobe, ainsi que d'au moins un monomère biéthylénique.

2/ Membrane selon la revendication 1, caractérisée par le fait que ledit monomère biéthylénique est du divinyl benzène à raison de 4 à 30% en poids par rapport au poids total des constituants.

3/ Membrane selon la revendication 2, caractérisée par le fait que ledit monomère hydrophile est l'acide acrylique ou méthacrylique à raison de 20 à 70% ledit monomère hydrophobe étant le styrene à raison de 5 à 50% en poids par rapport au poids total des constituants.

4/ Membrane selon la revendication 2, caractérisée par le fait que ledit monomère hydrophile est l'acide acrylique ou méthacrylique à raison de 4 à 50% en poids, ledit monomère hydrophobe étant la vinylpyrrolidone à raison de 35 à 80% en poids par rapport au poids total des constituants.

5/ Membrane selon la revendication 3, caractérisée par le fait que ladite copolymérisation est réalisée en présence d'un initiateur, notamment le peroxyde de benzoyle à raison de 1 à 5% en poids, ainsi qu'en présence d'un accélérateur, notamment la diméthylaniline à raison de 0,5 à 2,5% par rapport au poids total des constituants.

6/ Membrane selon la revendication 4, caractérisée par le fait que ladite copolymérisation est réalisée en présence d'un initiateur choisi dans le groupe comprenant le peroxyde de benzoyle et l'azo-bis-isobutyronitrile à raison de 2 à 5% en poids par rapport au poids total des constituants.

7/ Membrane selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait que l'on introduit en outre un agent épaississant choisi dans le groupe comprenant le polystyrène et la polyvinyl pyrrolidone à raison de 5 à 10% en poids par rapport au poids total des constituants.

8/ Procédé de préparation d'une membrane pour générateur électrochimique selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait que l'on réalise les étapes successives suivantes :

- on effectue un mélange d'au moins un monomère hydrophile, d'au moins un monomère hydrophobe et d'au moins un monomère du type biéthylénique auquel on ajoute un agent épaississant ainsi qu'un initiateur et le cas échéant un accélérateur de polymérisation,
- on procède au dégazage sous vide dudit mélange,

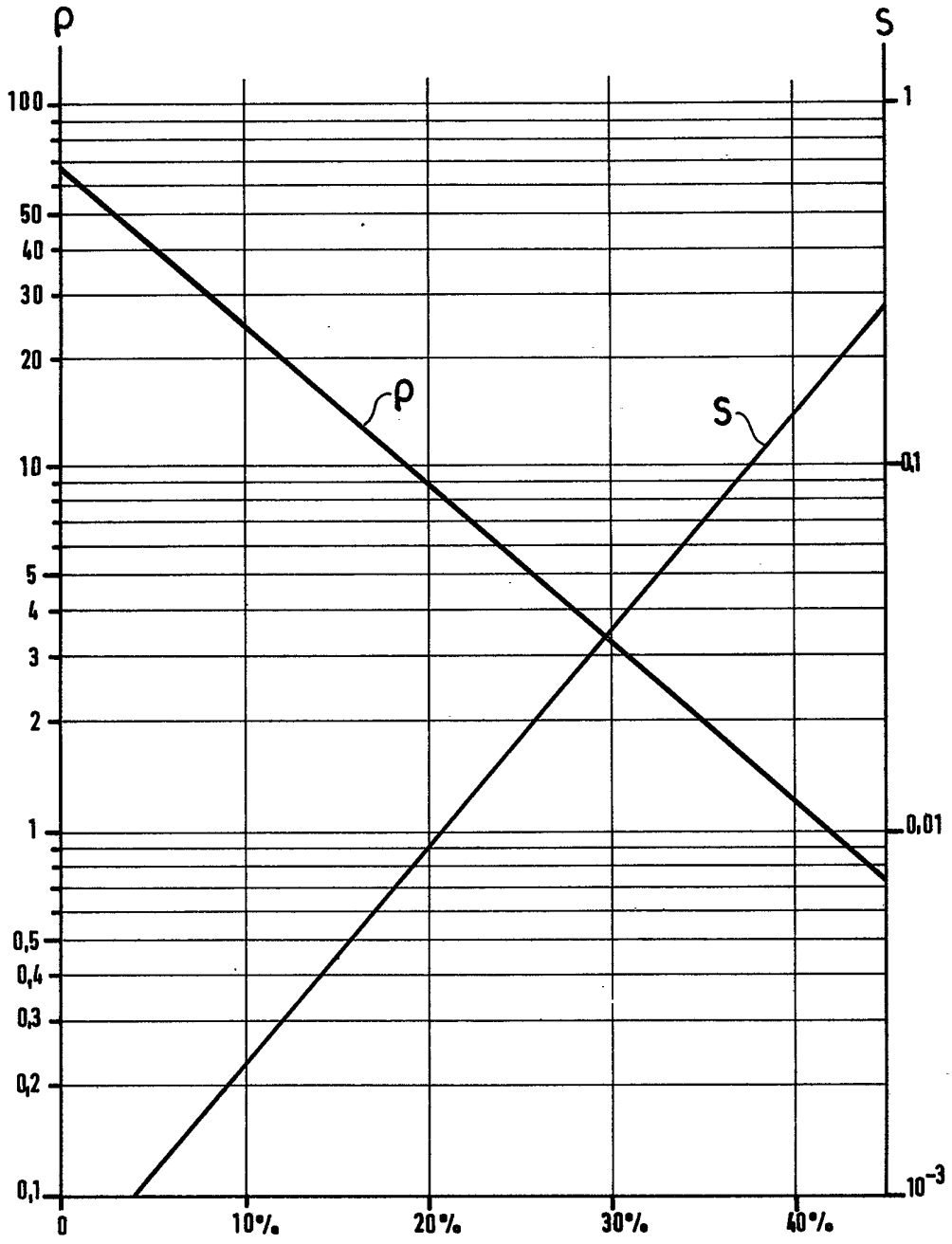
- on coule le produit obtenu sur une plaque portée à une température de l'ordre de 50 à 70°C que l'on maintient 15 minutes à 1 heure environ ladite plaque étant balayée par un courant d'azote,
- on désolidarise la membrane ainsi obtenue de ladite plaque.

9/ Générateur électrochimique comportant une membrane selon l'une des revendications 1 à 7.

10/ Générateur électrochimique comportant une membrane fabriquée selon la revendication 8.

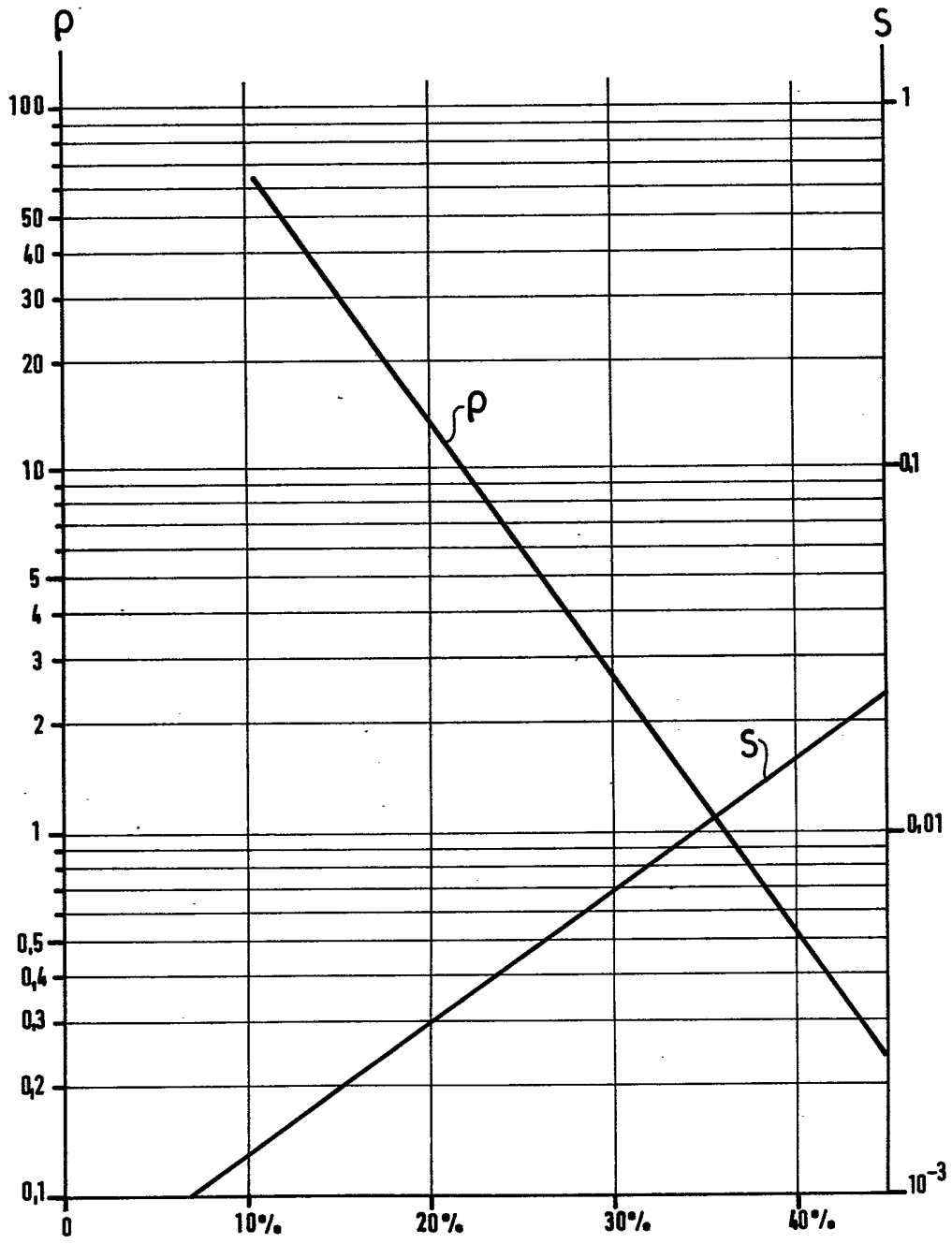
2463513

FIG. 1



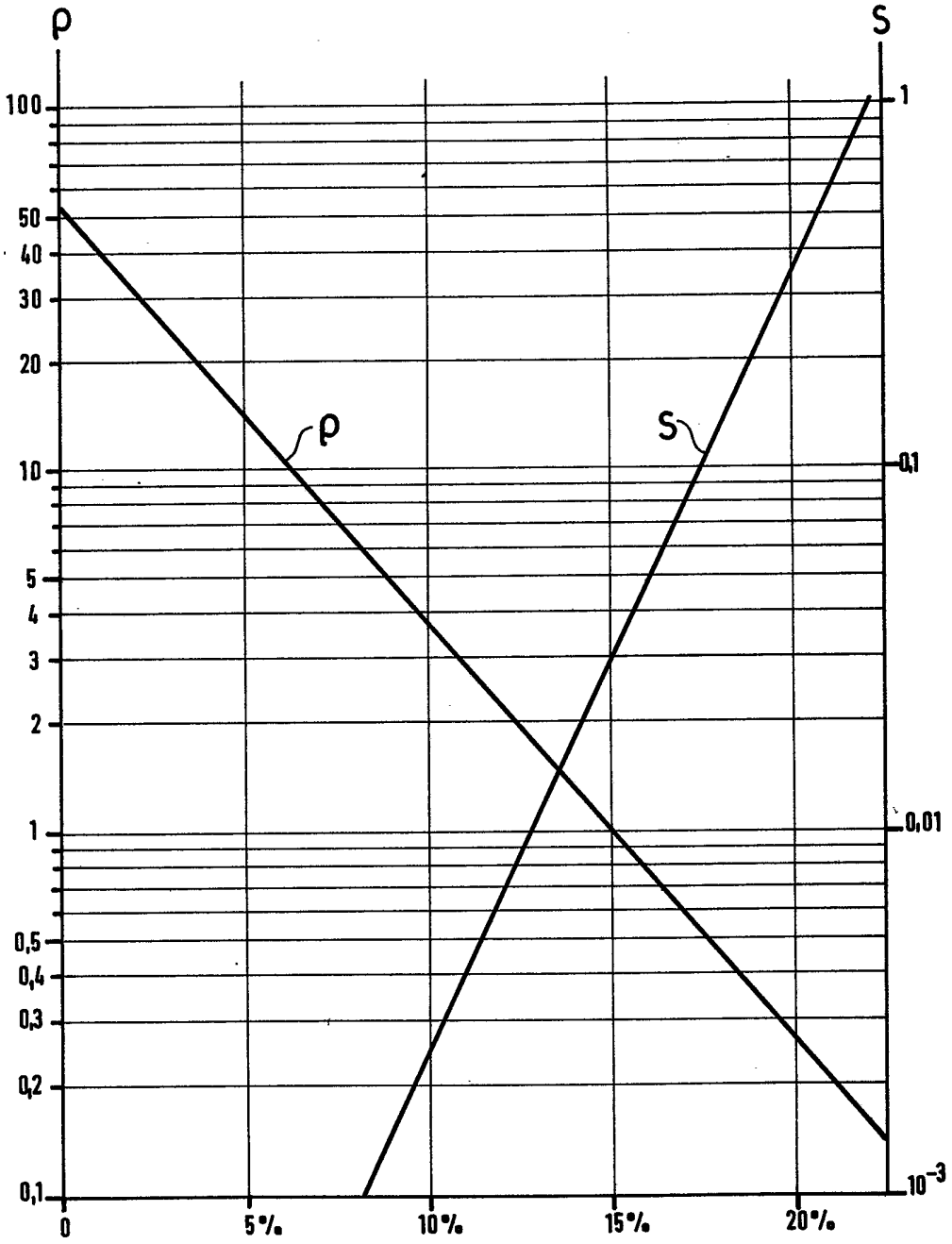
2463513

FIG. 2



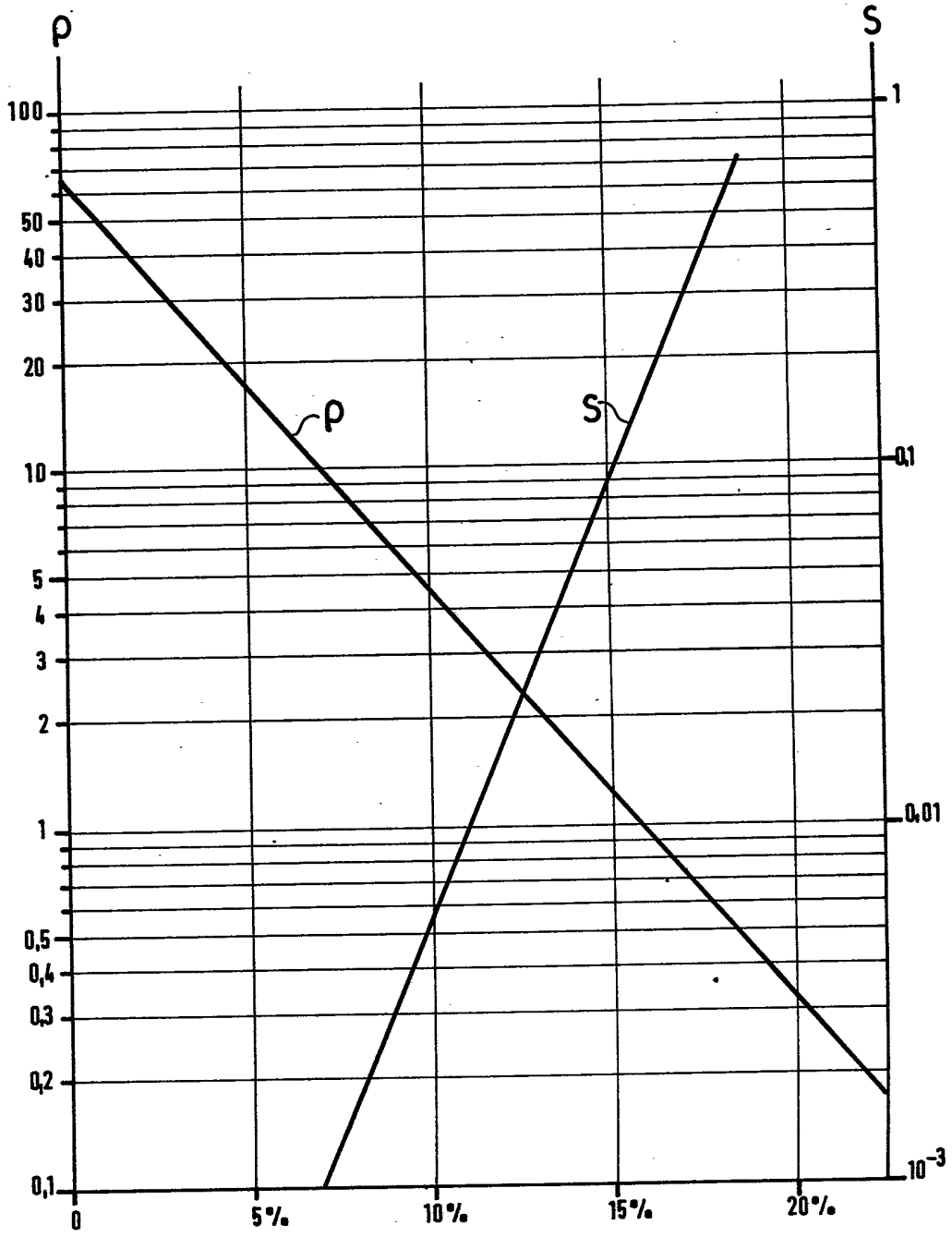
2463513

FIG. 3



2463513

FIG. 4



2463513

FIG. 5

