

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 79 20776

(54) Electrode négative à base de zinc pour générateur électrochimique.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). H 01 M 4/60, 4/42.

(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.

La présente invention concerne une électrode négative à base de zinc, pour générateur électrochimique, l'électrode positive pouvant être à base d'hydroxyde de nickel, ou d'oxyde d'argent ou une électrode à air.

Elle vise également un procédé de préparation de ladite électrode
5 négative.

On sait que dans les générateurs électrochimiques secondaires où l'électrode négative est constituée ou comporte du zinc, il apparaît certains inconvénients, résultant notamment de la formation de dendrites ou de dépôts locaux de zinc.

10 Dans le but de lutter contre ces phénomènes parasites il apparaît donc souhaitable de réaliser une structure qui diminue localement le coefficient de diffusion des ions zincates et de provoquer ainsi leur précipitation au voisinage de leur lieu de formation.

On a proposé par ailleurs d'intégrer à la masse active à base de zinc
15 un polymère réticulé, en l'occurrence de l'alcool polyvinylique.

Un tel procédé d'ailleurs décrit dans la demande de brevet français n° 72.38.945 du 3 novembre 1972 pour "Procédé de préparation d'électrodes pour générateur électrochimique" consiste à couler dans un moule une solution chaude d'acétate de zinc, d'alcool polyvinylique et d'un agent réticulant,
20 puis, après solidification par refroidissement, à effectuer un traitement par de la potasse afin de transformer l'acétate de zinc en oxyde, la réticulation étant ensuite assurée par un traitement thermique approprié.

Or, il s'est révélé que la durée de vie insuffisante de telles électrodes résulte de l'impossibilité de réticuler le polymère dans des conditions
25 satisfaisantes.

Plus précisément, une telle réaction de polymérisation correspond à un mécanisme du type cationique catalysé par des protons. Or, l'acétate de zinc ou l'oxyde de zinc sont des milieux à faible concentration de protons par suite de leur effet tampon à un pH se situant aux environs de 4 et 9
30 respectivement. Il semble donc pratiquement impossible de réaliser une électrode convenable par un tel procédé.

On a proposé également à titre de variante de préparer une telle électrode à base de zinc par mise en oeuvre de réactions macromoléculaires dont le mécanisme réactionnel est indépendant du pH et cela en ayant recours à un
35 polymère sélectif de préférence réticulé et obtenu "in situ" par réaction entre radicaux organiques.

A cet effet on a donc réalisé un polymère tridimensionnel à partir de monomères mono et bi-éthyléniques lesquels peuvent être non seulement mis en oeuvre par coulage, mais également par imprégnation et cela avant
40 leur polymérisation.

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 certain cas provoquer l'emballement de la réaction et même une explosion.

La présente invention permet de remédier à ces inconvénients et elle a pour objet une électrode négative à base de zinc pour générateur électrochimique présentant un rendement élevé tout en étant aisément réalisable et selon un prix de revient modique.

L'invention a donc pour but une électrode négative à base de zinc pour générateur électrochimique du type comportant en outre une électrode positive, et une membrane séparant ces électrodes, caractérisée par le fait que ladite électrode négative 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 telle électrode négative, caractérisé par le fait que l'on réalise les étapes successives suivantes :

- on effectue un mélange dudit monomère hydrophile, dudit monomère hydrophobe et dudit monomère biéthylénique auquel on ajoute un initiateur de polymérisation
- on immerge dans ce mélange et sous vide un collecteur électronique confectionné en un matériau présentant une forte surtension vis-à-vis de l'hydrogène, ce collecteur étant enrobé au sein d'un matériau poreux comprenant du zinc ou de l'oxyde de zinc, la porosité étant telle que la quantité de copolymère contenue dans les pores après imprégnation soit de 5 à 30 parties pondérales pour 95 à 70 parties pondérales de zinc ou d'oxyde de zinc,
- on rétablit la pression atmosphérique afin d'assurer l'imprégnation dudit collecteur par le mélange de monomères,
- on polymérise lesdits monomères par chauffage à une température comprise entre 50 et 70°C de préférence à l'abri de l'air,
- on immerge l'électrode ainsi obtenue dans une solution de potasse concentrée.

Une variante du procédé selon l'invention est caractérisée par le fait que l'on réalise les étapes successives suivantes :

- on effectue un mélange dudit monomère hydrophile, dudit monomère hydrophobe et dudit monomère biéthylénique, auquel on ajoute un initiateur de polymérisation

- on disperse dans ce mélange 70 à 80% en poids de zinc ou d'oxyde de zinc, par rapport au poids total de monomères et du zinc ou d'oxyde de zinc
- on dégaze la barbotine ainsi obtenue sous vide,
- on coule ladite barbotine dans un moule à l'intérieur duquel on a disposé
- 5 un collecteur électronique présentant une forte surtension vis-à-vis de l'hydrogène,
- on polymérise lesdits monomères par chauffage à une température comprise entre 50 à 70°C de préférence à l'abri de l'air,
- on démoule,
- 10 - on immerge l'électrode ainsi obtenue dans une solution de potasse concentrée.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront de la description qui suit donnée à titre d'exemple purement illustratif mais nullement limitatif.

- On va donc préciser maintenant quelques exemples concrets de compositions
- 15 des copolymères, ainsi que le mode d'intégration desdits copolymères à la matière active afin de constituer une électrode négative à base de zinc.

- Pour réaliser l'électrode on met en oeuvre un monomère hydrophile à savoir l'acide acrylique ou méthacrylique à raison de 4 à 30% en poids, un monomère hydrophobe, notamment la vinyl pyrrolidone à raison de 50 à 85%
- 20 en poids, un monomère biéthylénique, en l'occurrence le divinyl benzène à raison de 4 à 20% en poids, ainsi qu'un initiateur de polymérisation tel que le peroxyde de benzoyle, ou l'azo-bis-isobutyronitrile à raison de 1 à 5% en poids. Eventuellement un accélérateur réactionnel, tel que la diméthyl aniline, peut être additionné à un tel mélange. Bien entendu à ce mélange
- 25 est incorporé soit de l'oxyde de zinc, soit du zinc en poudre dans le cas de compositions riches en acide acrylique ou méthacrylique. En effet, dans ce dernier cas, on a constaté que l'acidité du monomère provoque avec l'oxyde de zinc un échauffement et une polymérisation en surface qui inhibe la poursuite de la réaction vers le coeur de l'électrode. Aussi est-il préférable d'utiliser
- 30 du zinc métallique qui ne présente pas un tel inconvénient.

Les divers pourcentrages indiqués ci-dessus s'entendent par rapport au poids total des réactifs mis en oeuvre pour la copolymérisation : monomères, initiateur et éventuellement accélérateur.

- Le procédé de préparation consiste à mélanger les monomères, l'initiateur
- 35 de polymérisation et éventuellement l'accélérateur réactionnel, à immerger dans ce mélange ou barbotine et sous vide un collecteur électronique confectionné en un matériau tel que l'argent présentant une forte surtension vis-à-vis de l'hydrogène autour duquel on a disposé le zinc ou l'oxyde de zinc au moyen d'un liant tel que l'alcool polyvinylique ou le polytetrafluorethylène (PTFE)
- 40 de telle sorte qu'une structure poreuse soit élaborée. On rétablit la pression

atmosphérique. La structure poreuse se trouve ainsi imprégnée, la porosité étant telle que la quantité de copolymère contenue dans les pores après imprégnation soit de 5 à 30% parties pondérales pour 95 à 70% parties pondérales de zinc ou d'oxyde de zinc.

- 5 On polymérise ensuite par chauffage vers 50 à 70°C de préférence à l'abri de l'air, puis on immerge l'électrode dans une solution de potasse concentrée.

Une variante du procédé consiste à mélanger les monomères, l'initiateur de polymérisation et éventuellement l'accélérateur réactionnel. Dans ce
10 mélange ou barbotine, on disperse 70 à 80% en poids de zinc, par rapport au poids total du mélange de monomères et de zinc ou d'oxyde de zinc. Ladite barbotine est alors dégazée sous vide puis coulée dans un moule à l'intérieur duquel on a disposé un collecteur électronique confectionné par exemple en argent comme dans le cas précédent.

- 15 On effectue alors la polymérisation des monomères comme précédemment, suivie du démoulage et de l'immersion de l'électrode dans la potasse.

On va donner maintenant quelques exemples concrets de compositions de l'électrode négative, les compositions étant données en poids :

1er EXEMPLE

- 20 On dispose par compression autour d'un déployé d'argent, 2,5gr de poudre de zinc aggloméré par 2% de PTFE.

L'imprégnation de cette structure est réalisée par le mélange suivant :

	acide méthacrylique	28,5%
	vinyl pyrrolidone	50%
25	divinyl benzène	20%
	peroxyde de benzoyle	1%
	diméthyl aniline	0,5%

- On polymérise en maintenant l'électrode sous légère pression entre deux films de PTFE et par chauffage à 50°C pendant 10 minutes puis à 70°C
30 pendant 30 minutes

2ème EXEMPLE

On dispose par compression autour d'un déployé d'argent la composition suivante :

	poudre de zinc	89%
35	poudre d'argent	9%
	PTFE	2%

La poudre d'argent est avantageusement ajoutée pour augmenter la surtension.

On imprègne cette structure des composés tels que mentionnés dans le 1er exemple.

3ème EXEMPLE

5 On comprime un mélange d'oxyde de zinc additionné de 5% de PTFE autour d'un déployé d'argent.

On imprègne ensuite par le mélange suivant :

	vinyl pyrrolidone	75,5%
	acide acrylique	15%
10	divinyl benzène	5%
	azo-bis-isobutyronitrile	4,5%

Après rétablissement de la pression atmosphérique, l'ensemble est traité sous légère pression entre deux films de PTFE à 50°C pendant 30 minutes puis à 70°C pendant 1 heure.

15 4ème EXEMPLE

Les conditions sont analogues à celles de l'exemple n° 3 sauf en ce qui concerne la composition de la barbotine d'imprégnation qui est la suivante :

	vinyl pyrrolidone	73,5%
	acide acrylique	15%
20	divinyl benzène	7%
	azo-bis-isobutyronitrile	4,5%

5ème EXEMPLE

On dispose par compression autour d'un déployé d'argent la composition suivante :

25	oxyde de zinc	84%
	oxyde d'argent	10%
	oxyde mercurique	1%
	PTFE	5%

30 Les oxydes de mercure et d'argent ont pour effet avantageux d'augmenter la surtension.

On imprègne cette structure des composés tels que mentionnés dans le 3ème exemple.

6ème EXEMPLE

Les conditions sont analogues à celles des exemples n° 3, 4 et 5 sauf en ce qui concerne la structure poreuse obtenue dans ce cas par coulage d'une barbotine aqueuse d'oxyde de zinc dans un moule à parois poreuses dans lequel a été disposé au préalable un collecteur en mousse d'argent. Le séchage est effectué dans le moule pendant 1 heure à 80°C puis après démoulage à 60° pendant également 1 heure.

La barbotine d'imprégnation est obtenue en dispersant 70 à 80% en poids d'oxyde de zinc dans de l'eau additionnée de 1 à 2% d'un agent dispersant tel que le Darvan ou le ET 85 qui sont des marques déposées par Vanderbilt, Zschimmer et Schwarz respectivement ou encore l'huile de ménadène. Ce mélange est alors dégazé sous vide.

Dans les exemples précédents le pourcentage de polymère imprégné dans les pores est de l'ordre de 18%.

15 7ème EXEMPLE

On disperse 8g d'oxyde de zinc recristallisé dont la granulométrie est comprise entre 1 à 20 microns dans 2g du mélange suivant :

	acide méthacrylique	12,5%
	vinyl pyrrolidone	72,5%
20	divinyl benzène	5%
	huile de ménadène	4%
	ET 85	4%
	azo-bis-isobutyronitrile	2%

Cette barbotine est alors dégazée sous vide puis coulée dans un moule dans lequel on a disposé préalablement un collecteur en mousse d'argent. La polymérisation est réalisée à l'abri de l'air entre 60 et 70°C pendant 1 à 2 heures.

L'invention est mise en oeuvre dans les générateurs électrochimiques de grande énergie spécifique.

Bien entendu l'invention n'est nullement limitée par les exemples de réalisation décrits, mais elle en couvre au contraire toutes les variantes.

REVENDICATIONS

- 1/ Electrode négative à base de zinc pour générateur électrochimique du type comportant en outre une électrode positive, et une membrane séparant ces électrodes, caractérisée par le fait que ladite électrode négative comporte
- 5 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/ Electrode selon la revendication 1, caractérisée par le fait que ledit monomère hydrophile est de l'acide acrylique ou méthacrylique à raison de 4 à 30% en poids par rapport au poids total des réactifs mis en oeuvre pour
- 10 la copolymérisation.
- 3/ Electrode selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée par le fait que ledit monomère hydrophobe est de la vinyl-pyrrolidone à raison de 50% à 85% en poids par rapport au poids total des réactifs.
- 4/ Electrode selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait
- 15 que ledit monomère biéthylénique est du divinyl-benzène à raison de 4 à 20% en poids par rapport au poids total des réactifs.
- 5/ Electrode selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que ladite électrode négative comporte 5 à 30% parties pondérales dudit copolymère pour 95 à 70% parties pondérales de zinc ou d'oxyde de zinc.
- 20 6/ Procédé de préparation d'une électrode négative pour générateur électrochimique selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que l'on réalise les étapes successives suivantes :
- on effectue un mélange dudit monomère hydrophile, dudit monomère hydrophobe et dudit monomère biéthylénique, auquel on ajoute un initiateur de polymérisation
 - 25 - on immerge dans ce mélange et sous vide un collecteur électronique confectonné en un matériau présentant une forte surtension vis-à-vis de l'hydrogène, ce collecteur étant enrobé au sein d'un matériau poreux comprenant du zinc ou de l'oxyde de zinc, la porosité étant telle que la quantité de copolymère contenue dans les pores après imprégnation soit de 5 à 30 parties pondérales
 - 30 pour 95 à 70 parties pondérales de zinc ou d'oxyde de zinc,
 - on rétablit la pression atmosphérique afin d'assurer l'imprégnation dudit collecteur par le mélange de monomères,
 - on polymérise lesdits monomères par chauffage à une température comprise entre 50 et 70°C de préférence à l'abri de l'air,
 - 35 - on immerge l'électrode ainsi obtenue dans une solution de potasse concentrée.
- 7/ Procédé de préparation d'une électrode négative pour générateur électrochimique selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que l'on réalise les étapes successives suivantes :

- on effectue un mélange dudit monomère hydrophile, dudit monomère hydrophobe et dudit monomère biéthylénique, auquel on ajoute un initiateur de polymérisation
- on disperse dans ce mélange 70 à 80% en poids de zinc ou d'oxyde de zinc, par rapport au poids total du mélange de monomères et du zinc ou d'oxyde
- 5 de zinc,
- on dégaze la barbotine ainsi obtenue sous vide,
- on coule ladite barbotine dans un moule à l'intérieur duquel on a disposé un collecteur électronique présentant une forte surtension vis-à-vis de l'hydrogène,
- 10 - on polymérise lesdits monomères par chauffage à une température comprise entre 50 et 70°C de préférence à l'abri de l'air,
- on démoule
- on immerge l'électrode ainsi obtenue dans une solution de potasse concentrée.
- 8/ Procédé selon l'une des revendications 6 ou 7, caractérisé par le fait
- 15 que ledit initiateur de polymérisation est choisi dans le groupe comportant le peroxyde de benzoyle, et l'azo-bis-isobutyronitrile à raison de 1 à 5% en poids par rapport au poids total du mélange de monomères et du composé de zinc.
- 9/ Procédé selon l'une des revendications 6 à 8, caractérisé par le fait
- 20 que l'on ajoute en outre audit mélange un accélérateur réactionnel tel que la diméthyl-aniline.
- 10/ Générateur électrochimique comportant au moins une électrode négative selon l'une des revendications 1 à 5.
- 11/ Générateur électrochimique comportant au moins une électrode négative
- 25 préparée par mise en oeuvre du procédé selon l'une des revendications 6 à 9.