

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
27 avril 2017 (27.04.2017)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2017/067992 A1

(51) Classification internationale des brevets :
H01M 8/18 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2016/075107

(22) Date de dépôt international :
19 octobre 2016 (19.10.2016)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
15 59991 20 octobre 2015 (20.10.2015) FR

(71) Déposant : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES [FR/FR]; Bat le Ponant, 25 rue Leblanc, 75015 Paris (FR).

(72) Inventeurs : GUTEL, Thibaut; 46 lotissement les cordées, 38113 Veurey-Voroize (FR). DUBOIS, Lionel; Chef Lieu, 73460 Verrens-Arvey (FR). MORIN, Arnaud; 21 chemin de la Tour des Chiens, 38700 Corenc (FR).

(74) Mandataire : BREVALEX; 95, rue d'Amsterdam, 75378 Paris Cedex 8 (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : ELECTROLYTE-CIRCULATING REDOX BATTERY OPERATING WITH A SINGLE REDOX COMPOUND

(54) Titre : BATTERIE REDOX A CIRCULATION D'ELECTROLYTE FONCTIONNANT AVEC UN COMPOSE REDOX UNIQUE

(57) Abstract : The invention relates to electrolyte-circulating redox battery cells including: a first compartment including a positive electrode supplied with power by an organic redox compound in an electrolyte, and a second compartment including a negative electrode supplied with power by an organic redox compound in an electrolyte, said first compartment and said second compartment being separated from one another by an ion-conducting membrane. The invention is characterized in that the organic redox compound of the first compartment and the organic redox compound of the second compartment are identical and comprise, respectively, at least one group capable of capturing electrons and at least one group capable of giving up electrons, said organic redox compound including both, as a group or groups capable of capturing electrons, at least one group selected from among the conjugated carbonyl groups, the carboxylate groups and the disulfide groups and, as a group or groups capable of giving up electrons, at least one group selected from among the enolic or enolate groups and the nitroxide groups.

(57) Abrégé : L'invention a trait à des cellules de batterie redox à circulation d'électrolyte comprenant: -un premier compartiment comprenant une électrode positive alimenté par un composé redox organique compris dans un électrolyte; et -un deuxième compartiment comprenant une électrode négative alimenté par un composé redox organique compris dans un électrolyte, ledit premier compartiment et ledit deuxième compartiment étant séparés, l'un de l'autre, par une membrane conductrice ionique, caractérisée en ce que le composé redox organique du premier compartiment et le composé redox organique du deuxième compartiment sont identiques et comportent respectivement au moins un groupe apte à capter des électrons et au moins un groupe apte à céder des électrons, ledit composé redox organique comprenant, à la fois, comme groupe(s) apte(s) à capter des électrons, au moins un groupe choisi parmi les groupes carbonyles conjugués, les groupes carboxylates et les groupes disulfures et, comme groupe(s) apte(s) à céder des électrons, au moins un groupe choisi parmi les groupes énoliques ou énolates et les groupes nitroxydes.

WO 2017/067992 A1

BATTERIE REDOX A CIRCULATION D'ELECTROLYTE FONCTIONNANT AVEC UN COMPOSE REDOX UNIQUE

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention a trait à des cellules de batteries redox à circulation d'électrolytes (également dénommées batteries redox à flux, ce qui correspond à la terminologie anglaise « Redox Flow Batteries » ou RFB) comprenant des électrolytes spécifiques, qui permettent notamment d'obtenir de bonnes performances en termes de densité d'énergie et de puissance.

Du fait de leurs capacités à stocker de l'énergie de manière simple et efficace, de leurs grandes durées de vie et leurs coûts modérés, ces batteries constituent une des technologies les plus prometteuses pour le stockage stationnaire des énergies renouvelables intermittentes et peuvent trouver application, dans tous les domaines nécessitant une source d'énergie autonome, tels que le domaine de l'alimentation électrique des automobiles.

Les batteries redox à circulation d'électrolytes constituent une classe particulière de dispositifs de stockage d'énergie électrochimique, la caractéristique redox se référant aux réactions d'oxydation et de réduction à l'origine de la fourniture d'énergie, lors du processus de décharge, lesquelles réactions se déroulent dans des compartiments distincts, dans lesquels circulent des électrolytes distincts.

Plus spécifiquement, comme illustré sur la figure 1 jointe en annexe, une batterie redox à circulation d'électrolytes 1 monocellulaire (c'est-à-dire que la batterie ne comprend qu'une seule cellule) comprend, classiquement, l'assemblage de deux demi-cellules ou compartiments, à savoir :

-un premier compartiment 3 comprenant une électrode positive (ou cathode), généralement poreuse, 5 alimentée par un premier électrolyte 7 comprenant un composé redox comprenant au moins un groupe apte à capter des électrons (soit, en d'autres termes, au moins un groupe oxydant), qui subit donc une réduction lors du processus de décharge, lequel premier électrolyte est fourni au compartiment *via* un

réservoir 9 stockant cet électrolyte, qui est relié au premier compartiment *via* une conduite d'alimentation 11 munie d'une pompe 13 et également *via* une conduite d'évacuation 15 chargée de réacheminer l'électrolyte du compartiment vers le réservoir ;

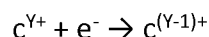
-un deuxième compartiment 17 comprenant une électrode négative (ou anode), généralement poreuse, 19 alimentée par un deuxième électrolyte 21 comprenant un composé redox comprenant au moins un groupe apte à céder des électrons (soit, en d'autres termes, au moins un groupe réducteur), qui subit donc une oxydation lors du processus de décharge, lequel deuxième électrolyte est fourni au compartiment *via* un réservoir 23 stockant cet électrolyte, qui est relié au deuxième compartiment *via* une conduite d'alimentation 25 munie d'une pompe 27 et également *via* une conduite d'évacuation 29 chargée de réacheminer l'électrolyte du compartiment vers le réservoir.

Le premier compartiment et le deuxième compartiment sont séparés l'un de l'autre par une membrane conductrice ionique 31, dont le rôle est d'assurer l'électroneutralité du système tout en évitant la migration des composés redox du premier compartiment vers le deuxième compartiment et *vice versa*.

Le premier électrolyte peut être qualifié de catholyte, tandis que le deuxième électrolyte peut être qualifié d'anolyte.

D'un point de vue du fonctionnement, si l'on nomme le composé redox du premier compartiment C^{Y+} et le composé redox du deuxième compartiment A^{X+} , les demi-réactions électrochimiques se produisant aux interfaces électrode/électrolyte peuvent être représentées par les réactions suivantes :

*à l'interface électrode positive/électrolyte :



*à l'interface électrode négative/électrolyte :



les électrons issus de cette dernière demi-réaction circulant de l'électrode négative vers l'électrode positive *via* le circuit extérieur 33, qui est ainsi alimenté en électricité.

La quantité de composés redox soumise à ces réactions peut être ajustée en fonction des besoins en énergie ou capacité et plus spécifiquement en jouant

sur le volume des réservoirs qui alimentent les compartiments en composés redox appropriés, tandis que la taille des électrodes et, de manière plus générale, des compartiments peut être ajustée en fonction des besoins en puissance. Aussi, les batteries redox à circulation d'électrolytes permettent, avantageusement, d'effectuer un découplage entre puissance et capacité.

A ce jour, les batteries redox à circulation d'électrolyte existantes fonctionnent avec des électrolytes aqueux mettant en œuvre notamment un couple redox à base de vanadium. Si ce type de batterie pourrait être utilisé pour le stockage à l'échelle d'un réseau de distribution d'électricité, la diffusion de ces batteries est freinée en raison des ressources limitées en vanadium engendrant, de ce fait, des coûts élevés d'approvisionnement, des problèmes de toxicité liés à la présence d'importantes quantités de solutions de sels de vanadium en solution et également de solubilité de ces mêmes sels. En alternative, en variante du vanadium, il a été proposé d'utiliser un couple redox à base de brome, avec toutefois l'inconvénient d'une toxicité élevée et des problèmes de corrosion sévères difficiles à gérer, proscrivant toutes applications domestiques et freinant les applications industrielles à grande échelle.

Qui plus est, il nécessite la présence, dans chacun des compartiments, de deux composés redox distincts, ce qui oblige, par la même occasion, de mettre en place deux réservoirs distincts et des coûts importants, qui s'ensuivent pour l'installation d'une telle batterie.

Au vu de ce qui précède, les inventeurs se sont fixé pour but de proposer de nouvelles batteries redox qui permettent de surmonter tout ou partie des inconvénients susmentionnés et, tout spécialement, en particulier, les problèmes de coûts liés à la nécessité d'utiliser des composés redox distincts pour chacun des compartiments et les problèmes de complexité d'installation liés à la nécessité de mettre en place des réservoirs distincts.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

Ainsi, l'invention a trait à une cellule de batterie redox à circulation d'électrolyte comprenant :

-un premier compartiment comprenant une électrode positive alimenté par un composé redox organique compris dans un électrolyte ; et

-un deuxième compartiment comprenant une électrode négative alimenté par un composé redox organique compris dans un électrolyte,

5 ledit premier compartiment et ledit deuxième compartiment étant séparés, l'un de l'autre, par une membrane conductrice ionique, caractérisée en ce que le composé redox organique du premier compartiment et le composé redox organique du deuxième compartiment sont identiques et comportent respectivement au moins un groupe apte à capter des électrons et au moins un groupe apte à céder des électrons,
10 ledit composé redox organique comprenant, avantageusement, à la fois, comme groupe(s) apte(s) à capter des électrons, au moins un groupe choisi parmi les groupes carbonyles conjugués, les groupes carboxylates et les groupes disulfures et, comme groupe(s) apte(s) à céder des électrons, au moins un groupe choisi parmi les groupes énoliques ou énoles et les groupes nitroxydes.

15 Aussi, l'utilisation tant au niveau du premier compartiment que du deuxième compartiment du même composé redox, qui est capable d'assurer, de par la présence d'au moins un groupe apte à capter des électrons et d'au moins un groupe apte à céder des électrons, le rôle de matériau actif oxydant et de matériau actif réducteur, permet d'accéder aux avantages suivants :

20 -une diminution des coûts liée à cette simplification et également au fait qu'un seul composé redox est à se procurer ou à produire ; et

-une élimination des problèmes de pollution croisée entre les deux compartiments, comme cela peut être le cas avec des cellules fonctionnant avec deux composés distincts et donc alimentées *via* deux réservoirs distincts.

25 Par composé organique, on entend, classiquement, un composé de la chimie du carbone, comportant des atomes de carbone et d'hydrogène et un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi l'oxygène, l'azote, le soufre, le phosphore, ces atomes et ces hétéroatomes étant uniquement liés par des liaisons de covalence, ce composé pouvant être sous forme de sels.

30 Par matériau actif oxydant, on précise qu'il s'agit du composé redox qui

capte un ou plusieurs électrons, *via* le groupe susmentionné, lors de l'étape de réduction se produisant au niveau de l'électrode positive du premier compartiment lors du processus de décharge.

Par matériau actif réducteur, on précise qu'il s'agit du composé redox qui cède un ou plusieurs électrons, *via* le groupe susmentionné, lors de l'étape d'oxydation se produisant au niveau de l'électrode négative du deuxième compartiment lors du processus de décharge.

Par membrane conductrice ionique, on entend une membrane apte à conduire des ions, tels que, par exemples, des cations comme des protons (auquel cas on peut parler de membrane conductrice de protons ou membrane conductrice protonique), des cations Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , des cations ammoniums ou des anions comme OH^- , des anions amidures.

Le composé redox utilisé dans les cellules de l'invention du fait de la présence de deux types de groupes tels que définis ci-dessus peut être qualifié de composé biredox, car le groupe apte à capter des électrons appartient à un premier couple redox et le deuxième groupe apte à céder des électrons appartient à un deuxième couple redox.

Avantageusement, le groupe apte à capter des électrons appartient à un couple redox présentant un potentiel redox supérieur au potentiel redox du couple redox auquel appartient le groupe apte à céder des électrons et, de préférence, supérieur à 1 V (par exemple, allant de 1 à 5 V), moyennant quoi la cellule résultante est apte à délivrer une tension supérieure à 1 V (par exemple, allant de 1 à 5 V).

Aussi, lors du processus de décharge, dans le premier compartiment, le groupe apte à capter des électrons subit une étape de réduction tandis que, dans le deuxième compartiment, le groupe apte à céder des électrons subit une étape d'oxydation, générant ainsi une tension de cellule productrice d'électricité.

Que ce soit pour le composé redox présent dans le premier compartiment que pour le composé redox présent dans le deuxième compartiment, il peut être compris, dans l'électrolyte, à hauteur d'une concentration pouvant aller de 0,1 à 10 mol.L^{-1} , sachant que, plus la concentration en composé redox est élevée dans le

premier et le deuxième compartiments, plus cela permet d'accroître les densités d'énergie et de puissance.

Des composés redox appropriés sont, avantageusement, des composés, dans lesquels le ou les groupes aptes à capter des électrons sont:

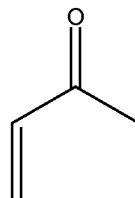
- 5 -des groupes carbonyles conjugués ;
 -des groupes carboxylates, tels que des groupes carboxylates lithiés ; ou
 -des groupes disulfures ;

et/ou dans lesquels le ou les groupes aptes à céder des électrons sont :

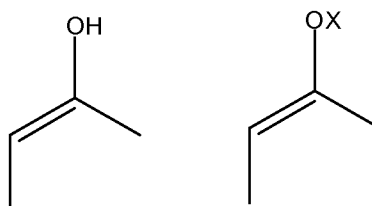
- des groupes énoliques ou énolates ; ou
10 -des groupes nitroxydes.

Des composés répondant à cette spécificité sont des composés comprenant, à la fois, au moins un groupe choisi parmi les groupes carbonyles conjugués ; les groupes carboxylates, les groupes disulfures et au moins un groupe choisi parmi les groupes énoliques ou énolates, les groupes nitroxydes.

- 15 On précise que par groupe carbonyle conjugué, on entend un groupe carbonyle conjugué avec une double liaison, un tel groupe pouvant être schématisé par la formule suivante :



- On précise que, par groupe énolique ou énolate, on entend un groupe
20 répondant respectivement aux formules suivantes :



dans laquelle X représente un cation monovalent tel que du lithium.

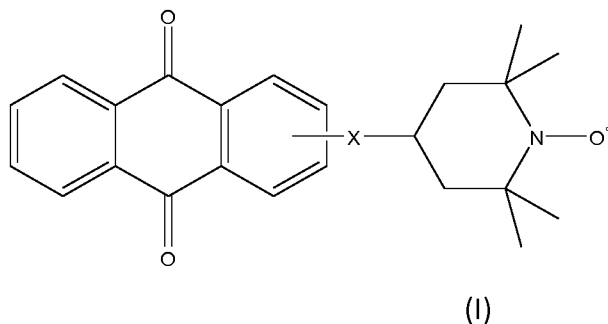
Des composés redox répondant aux spécificités mentionnées ci-dessus peuvent être des composés quinones, qui désignent des composés hydrocarbonés comprenant un ou plusieurs cycles benzéniques, sur le ou lesquels deux atomes d'hydrogène sont remplacés par deux atomes d'oxygène formant ainsi chacun une double
5 liaison avec un atome de carbone, de tels composés comprenant ainsi deux groupes carbonyles conjugués aptes à capter des électrons, lesquels composés quinones doivent être également substitués par au moins un substituant comprenant au moins un groupe apte à céder des électrons, tel qu'un groupe nitroxyde.

Les composés redox de la famille des composés quinones présentent
10 notamment l'avantage d'être à faible impact environnemental, d'être souvent bon marché et peuvent être d'origine biologique (certains composés quinones se retrouvant dans des plantes, des champignons, de bactéries voire dans certains animaux).

Plus spécifiquement, les composés quinones peuvent être choisis parmi les composés benzoquinones (tels que des composés 1,4-benzoquinones, des composés
15 1,2-benzoquinones), les composés naphtoquinones (tels que des composés 1,4-naphtoquinones, des composés 1,2-naphtoquinones, des composés 1,5-naphtoquinones, des composés 1,7-naphtoquinones, des composés 2,3-naphtoquinones, des composés 2,6-naphtoquinones) et les composés anthraquinones (tels que des composés 9,10-anthraquinones, des composés 1,2-anthraquinones, des composés 1,4-anthraquinones,
20 des composés 1,10-anthraquinones, des composés 2,9-anthraquinones, des composés 1,5-anthraquinones, des composés 1,7-anthraquinones, des composés 2,3-anthraquinones, des composés 2,6-anthraquinones) , ces composés comprenant au moins un substituant comprenant au moins un groupe apte à céder des électrons, tel qu'un groupe nitroxyde et, éventuellement, au moins un autre substituant choisi parmi -
25 $N(CH_3)_2$, $-NH_2$, $-OR$, $-OH$, $-SH$, $-CH_3$, $-SiR_3$, $-F$, $-Cl$, $-C_2H_5$, $-CHO$, $-COOCH_3$, $-CF_3$, $-CN$, $-COOH$, $-PO_3H_2$, $-SO_3H$, NO_2 , $-COOM$, $-COOR$, $-SO_3M$, $-COR$, $-C=NCH(R')R''$, avec R , R' et R'' représentant, indépendamment l'un de l'autre, H ou un groupe alkyle et M représentant Li, Na, K ou Mg.

De manière encore plus spécifique, il peut s'agir d'un composé
30 anthraquinone, tel qu'un composé 9,10-anthraquinone, comprenant au moins un

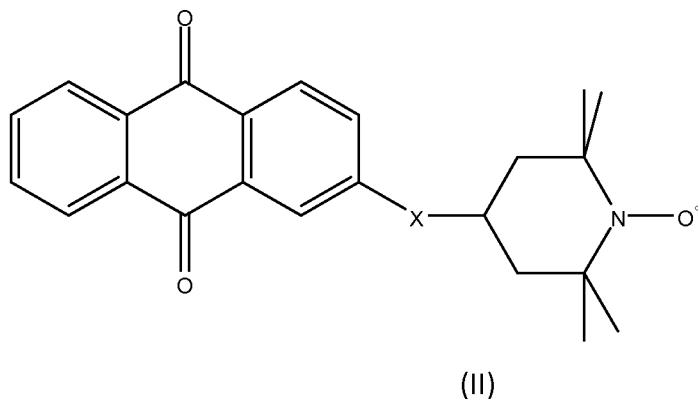
substituant comprenant au moins un groupe apte à céder des électrons, un composé redox particulier répondant aux caractéristiques mentionnées ci-dessus, répondant à la formule (I) suivante :



dans laquelle X est un groupe espaceur organique ou une liaison simple, c'est-à-dire que le groupe tétraméthylpipéridinyloxy est directement lié à l'un des atomes de carbone du cycle.

Pour précision, la liaison -X- entrecoupant le cycle indique que le groupe tétraméthylpipéridinyloxy peut être lié à l'un quelconque des atomes de carbone du cycle anthraquinone soit directement soit *via* le groupe espaceur organique.

Plus spécifiquement, ce composé redox peut répondre à la formule (II) suivante :

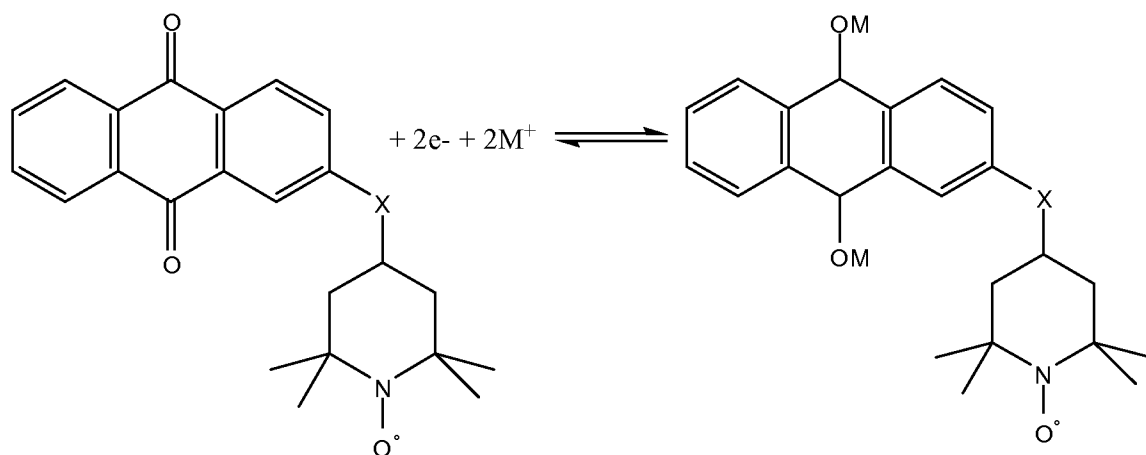


avec X étant tel que défini ci-dessus.

Lorsque X représente un groupe espaceur organique, il peut être un groupe imidazolium, dont le contre-ion peut être, par exemple, un anion halogène, un anion TFSI (TFSI étant l'abréviation correspondant au bis(trifluorométhane)sulfonimide), un anion TfO (TfO étant l'abréviation correspondant au trifluorométhanesulfonate).

Lors du fonctionnement de la cellule de batterie redox à circulation d'électrolyte (c'est-à-dire lorsque celle-ci est en processus de décharge), le composé redox spécifique mentionné ci-dessus subit une réaction de réduction à l'électrode positive du premier compartiment, cette réaction pouvant être représentée par

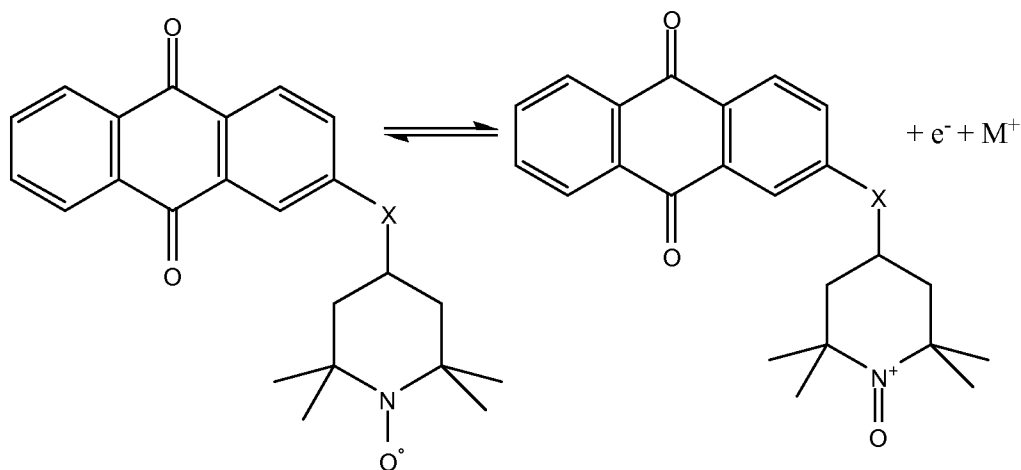
5 l'équation chimique suivante :



M^+ représentant un cation ;

tandis que le même composé redox subit une réaction d'oxydation à l'électrode négative du deuxième compartiment, cette réaction pouvant être représentée

10 par l'équation chimique suivante :



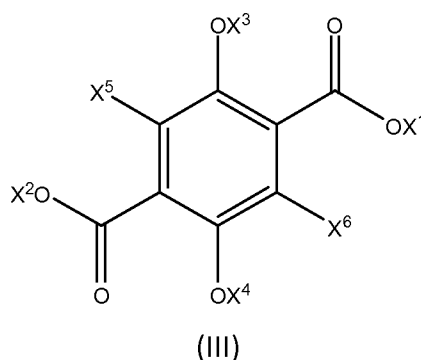
M^+ représentant un cation.

D'autres composés redox répondant aux spécificités mentionnées ci-dessus peuvent être des composés quinones sous leur forme énoate, c'est-à-dire dont les

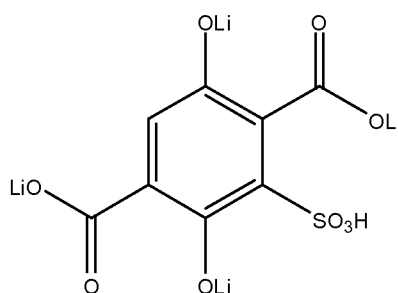
15 groupes carbonyles conjugués $=C-CO-$ sont transformés en groupes $-C=COX-$ (avec X étant un cation monovalent, tel que du lithium), lesquels composés quinones sont également

substitués par au moins un groupe apte à capter des électrons, tel qu'un groupe carboxylate, et éventuellement par un autre substituant choisi parmi $-N(CH_3)_2$, $-NH_2$, $-OR$, $-OH$, $-SH$, $-CH_3$, $-SiR_3$, $-F$, $-Cl$, $-C_2H_5$, $-CHO$, $-COOCH_3$, $-CF_3$, $-CN$, $-COOH$, $-PO_3H_2$, $-SO_3H$, NO_2 , $-COOM$, $-COOR$, $-SO_3M$, $-COR$, $-C=NCH(R')R''$, avec R , R' et R'' représentant, indépendamment l'un de l'autre, H ou un groupe alkyle et M représentant Li , Na , K ou Mg .

Plus spécifiquement, il peut s'agir d'un composé benzoquinone sous forme énolate substitué par au moins un groupe carboxylate, et encore plus spécifiquement un composé 1,4-benzoquinone substitué par au moins un groupe carboxylate (par exemple, deux groupes carboxylates) et éventuellement un autre substituant tel que ceux définis ci-dessus, un exemple de ce type répondant à la formule (III) suivante :

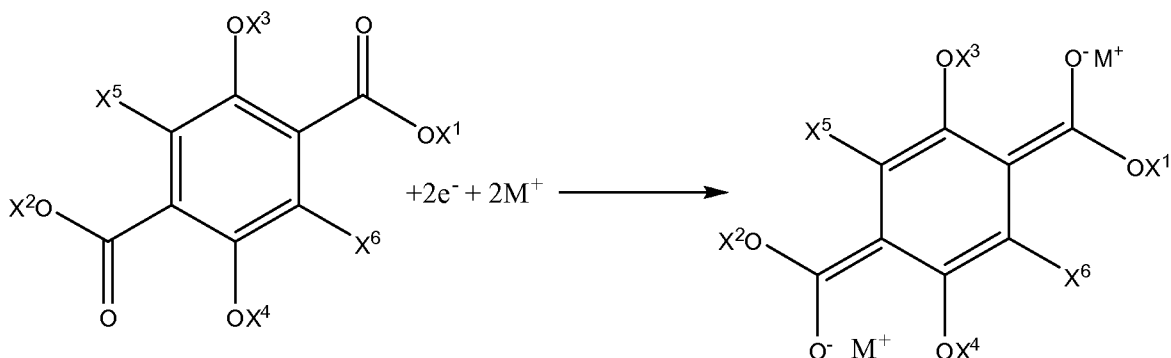


dans laquelle X^1 à X^4 représente un cation lithium et X^5 et X^6 représentent, indépendamment, l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un groupe $-SO_3H$, un composé particulier répondant à cette spécificité étant celui de formule suivante :

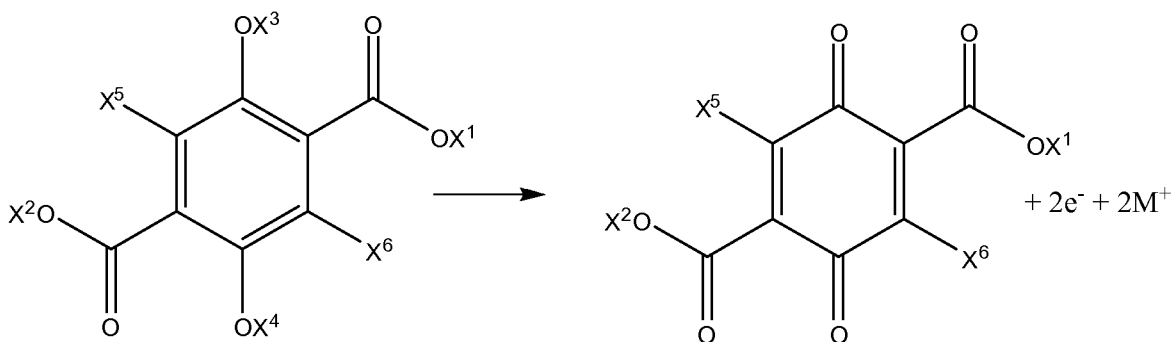


Lors du fonctionnement de la cellule de batterie redox à circulation d'électrolyte (c'est-à-dire lorsque celle-ci est en processus de décharge), le composé

redox spécifique mentionné ci-dessus subit une réaction de réduction des groupes carboxylates à l'électrode positive du premier compartiment, cette réaction pouvant être représentée par l'équation chimique suivante :



5 tandis que le même composé redox subit une réaction d'oxydation des groupes énolates à l'électrode négative du deuxième compartiment, cette réaction pouvant être représentée par l'équation chimique suivante :



10 En outre, l'électrolyte comporte, avantageusement, une solution aqueuse acide, destinée à apporter, le cas échéant, les protons nécessaires aux réactions redox et, en outre, à assurer la conduction protonique de l'électrolyte.

A titre d'exemple, il peut s'agir d'une solution aqueuse d'acide sulfurique, à une concentration pouvant aller de 0,1 à 10 M, et plus spécifiquement 1M.

15 Avantageusement, l'électrolyte du premier compartiment et l'électrolyte du deuxième compartiment sont identiques, c'est-à-dire qu'ils répondent à la même composition.

Comme mentionné ci-dessus, la cellule de batterie à circulation d'électrolyte comprend, dans son premier compartiment et dans son deuxième

compartiment, respectivement une électrode positive et une électrode négative.

Par électrode positive, on entend, classiquement, dans ce qui précède et ce qui suit, l'électrode qui fait office de cathode, en processus de décharge, c'est-à-dire, en d'autres termes, qui est le siège d'une réaction de réduction.

5 Par électrode négative, on entend, classiquement, dans ce qui précède et ce qui suit, l'électrode qui fait office d'anode, quand le générateur débite du courant (c'est-à-dire lorsqu'il est en processus de décharge), c'est-à-dire, en d'autres termes, qui est le siège d'une réaction d'oxydation.

10 Que ce soit pour l'électrode positive ou l'électrode négative, du point de vue du matériau constitutif, celui-ci peut consister en au moins un matériau carboné et, plus spécifiquement, un matériau en fibres de carbone (tel qu'un tissu, du feutre ou du papier), le caractère fibreux du matériau ayant pour avantage de pouvoir être facilement imprégné par l'électrolyte et donc une bonne alimentation de cette électrode par l'électrolyte.

15 En outre, l'électrode positive ou négative peut comporter un autre matériau carboné, tel que du noir de carbone, qui présente pour avantage, notamment, d'améliorer la conductivité électronique de l'électrode positive. Elle peut comporter, en outre, un composé ionomère conducteur ionique, qui peut être de même nature que la membrane conductrice ionique.

20 D'un point de vue structural, l'électrode positive ou négative peut se présenter sous forme d'une couche, par exemple, en fibres de carbone dont une première face est en contact avec la membrane conductrice ionique.

Cette couche peut être également avantageusement, en contact, au niveau d'une deuxième face opposée à la première face, avec une plaque de distribution
25 de l'électrolyte issu d'un réservoir extérieur à la cellule, gravée d'un canal serpentiforme ou de plusieurs canaux parallèles, qui vont assurer l'alimentation de l'électrode en électrolyte sur l'ensemble de sa surface.

La membrane conductrice ionique est destinée classiquement à permettre la séparation physique du premier compartiment et du deuxième
30 compartiment et doit, en même temps, laisser passer des ions produits lors des réactions

redox, pour assurer le maintien de l'électroneutralité de la cellule tout en tout en empêchant la migration des composés organiques redox.

D'un point de vue du matériau constitutif, la membrane peut être en un polymère conducteur ionique.

5 Des candidats efficaces pour ce type de polymères sont les polymères perfluorosulfonés, tels que ceux déposés sous les marques NAFION® de la société Dupont de Nemours.

Ces polymères comportent une chaîne principale (également dénommée squelette) comprenant un motif répétitif du type tétrafluoroéthylène et un
10 motif répétitif dérivé du type tétrafluoroéthylène greffé par une chaîne pendante comportant un groupe terminal -SO₃H.

Enfin, l'invention a trait également à une batterie à circulation d'électrolyte comprenant au moins une cellule telle que définie ci-dessus.

Lorsque la batterie comprend une seule cellule, elle peut être qualifiée
15 de monocellulaire et lorsque la batterie comprend plusieurs cellules, elle peut être qualifiée de pluricellulaires, les différentes cellules pouvant être associées en série et/ou en parallèle.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront du complément de description qui suit et qui se rapporte à un mode de réalisation
20 particulier.

Bien entendu, ce complément de description n'est donné qu'à titre d'illustration de l'invention et n'en constitue en aucun cas une limitation.

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

25 La figure 1 est une représentation schématique d'une batterie à circulation d'électrolytes.

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

EXEMPLE

30 Le présent exemple illustre une cellule électrochimique conforme à

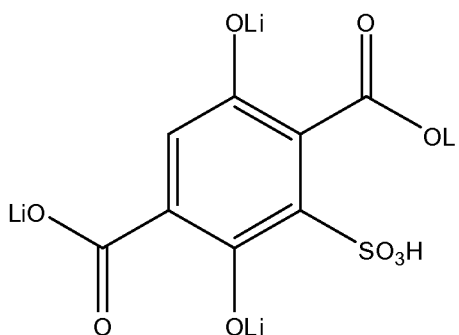
l'invention comprenant deux compartiments : un premier compartiment et un deuxième compartiment comprenant, respectivement, une électrode positive et une électrode négative, lesquels compartiments sont séparés par une membrane polymérique conductrice d'ions lithium et chacun de ces compartiments étant alimentés par un électrolyte spécifique issu d'un réservoir dédié.

L'électrode positive et l'électrode négative sont constituées d'un matériau carboné du type papier (plus spécifiquement, de la gamme Toray 120), sur lequel est déposée une couche comprenant un mélange de noir de carbone (du type Vulcan XC-72 à 4 mg/cm²) et d'un composé ionomère conducteur ionique (du type Nafion D2020 à 12 mg/cm²).

L'électrode positive et l'électrode négative sont pressées, *via* la face recouverte de la couche susmentionnée, de chaque côté de la membrane conductrice polymérique en Nafion 115.

L'autre face des électrodes est en contact avec une plaque ayant pour fonction l'alimentation en électrolyte.

L'électrolyte du premier compartiment et l'électrolyte du deuxième compartiment sont des électrolytes identiques comprenant, comme composé redox, un composé de formule suivante :



REVENDICATIONS

1. Cellule de batterie redox à circulation d'électrolyte comprenant :

-un premier compartiment comprenant une électrode positive alimenté

5 par un composé redox organique compris dans un électrolyte ; et

-un deuxième compartiment comprenant une électrode négative alimenté par un composé redox organique compris dans un électrolyte,

ledit premier compartiment et ledit deuxième compartiment étant séparés, l'un de l'autre, par une membrane conductrice ionique, caractérisée en ce que le
10 composé redox organique du premier compartiment et le composé redox organique du deuxième compartiment sont identiques et comportent respectivement au moins un groupe apte à capter des électrons et au moins un groupe apte à céder des électrons, ledit composé redox organique comprenant, à la fois, comme groupe(s) apte(s) à capter des électrons, au moins un groupe choisi parmi les groupes carbonyles conjugués, les
15 groupes carboxylates et les groupes disulfures et, comme groupe(s) apte(s) à céder des électrons, au moins un groupe choisi parmi les groupes énoliques ou énolates et les groupes nitroxydes.

2. Cellule de batterie redox selon la revendication 1, dans laquelle le
20 groupe apte à capter des électrons appartient à un couple redox présentant un potentiel redox supérieur au potentiel redox du couple redox, auquel appartient le groupe apte à céder des électrons.

3. Cellule de batterie redox selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle
25 le groupe apte à capter des électrons appartient à un couple redox présentant un potentiel redox supérieur à 1 V par rapport au potentiel redox du couple redox, auquel appartient le groupe apte à céder des électrons.

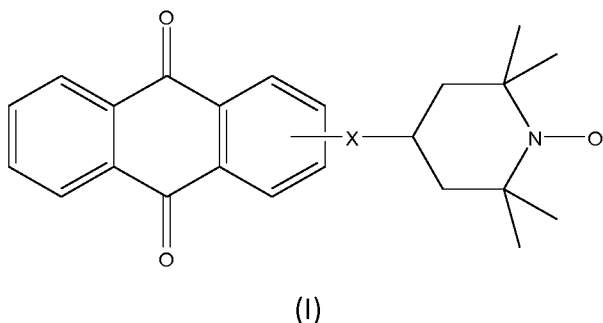
4. Cellule de batterie redox selon l'une quelconque des revendications
30 précédentes, dans laquelle le composé redox est un composé quinone, qui est un

composé quinone substitué par au moins un substituant comprenant au moins un groupe apte à céder des électrons.

5. Cellule de batterie redox selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le composé redox est un composé quinone choisi parmi les composés benzoquinones, les composés naphtoquinones et les composés anthraquinones, ces composés comprenant au moins un substituant comprenant au moins un groupe apte à céder des électrons.

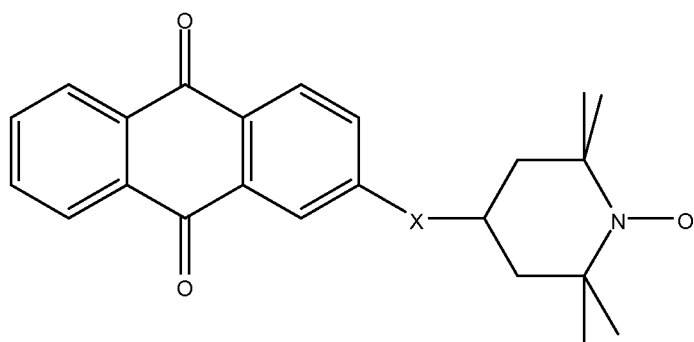
6. Cellule de batterie redox selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le composé redox est un composé anthraquinone comprenant au moins un substituant comprenant au moins un groupe apte à céder des électrons.

7. Cellule de batterie redox selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le composé redox spécifique répond à la formule (I) suivante :



dans laquelle X est un groupe espaceur organique ou une liaison simple.

8. Cellule de batterie redox selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le composé redox répondre à la formule (II) suivante :



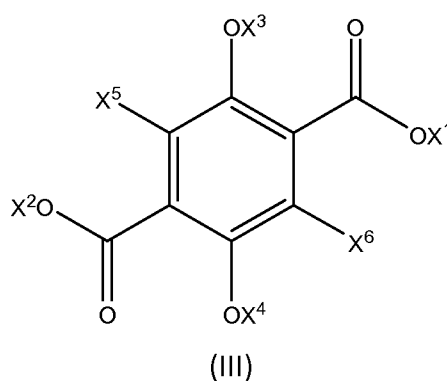
avec X étant tel que défini à la revendication 7.

5 9. Cellule de batterie redox selon la revendication 7 ou 8, dans laquelle X est un groupe imidazolium.

10 10. Cellule de batterie redox selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle le composé redox est un composé quinone sous forme énolate, substitué par au moins un groupe apte à capter des électrons.

11. Cellule de batterie redox selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 et 10, dans laquelle le composé redox est un composé benzoquinone sous forme énolate substitué par au moins un groupe carboxylate.

15 12. Cellule de batterie redox selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 et 10 ou 11, dans laquelle le composé redox est un composé de formule (III) suivante :



20 dans laquelle X¹ à X⁴ représente un cation lithium et X⁵ et X⁶

représentent, indépendamment, l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un groupe $-\text{SO}_3\text{H}$.

13. Batterie au lithium comprenant au moins une cellule électrochimique selon l'une quelconque des revendications 1 à 12.

5

10

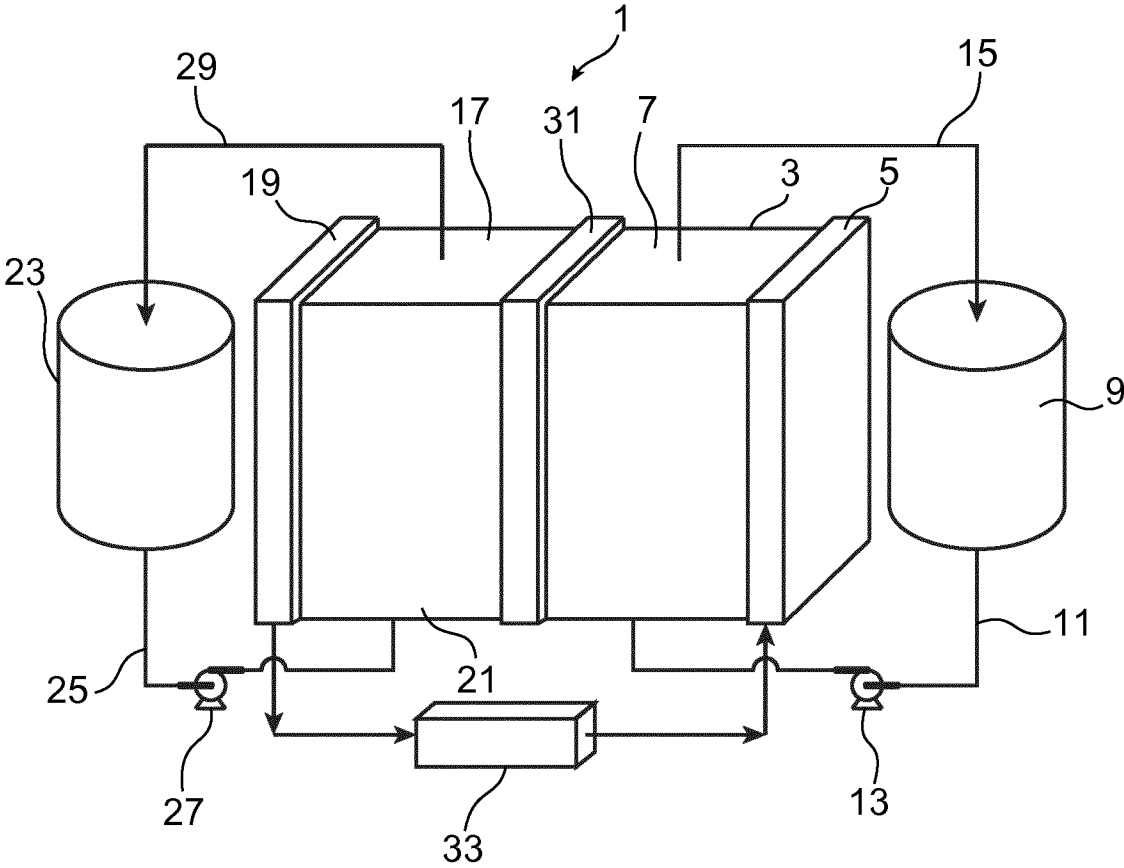


FIG. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/075107

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. H01M8/18
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2015/148357 A1 (UNIV CORNELL [US]) 1 October 2015 (2015-10-01) abstract paragraphs [0026] - [0050], [0053] - [0056] claims figures 1-3D	1-13
X	WO 2015/048550 A1 (HARVARD COLLEGE [US]) 2 April 2015 (2015-04-02) abstract page 8, lines 10-23 examples 6, 7 claims figure 1	1-6,10, 11,13
	----- -/-	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 December 2016

Date of mailing of the international search report

05/01/2017

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Riba Vilanova, Marta

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/075107

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 10 2012 015176 A1 (UNIV BRAUNSCHWEIG TECH [DE]) 6 February 2014 (2014-02-06) abstract paragraphs [0017], [0054], [0055] claims figure 1 -----	1-13
A	US 2013/266836 A1 (WANG WEI [US] ET AL) 10 October 2013 (2013-10-10) claims 1,11-15 paragraphs [0028], [0031] - [0033] -----	1-13
A	SÜLEYMAN ER ET AL: "Computational design of molecules for an all-quinone redox flow battery", CHEMICAL SCIENCE, vol. 6, no. 2, 21 November 2014 (2014-11-21), pages 885-893, XP055289776, United Kingdom ISSN: 2041-6520, DOI: 10.1039/C4SC03030C abstract section "Conclusions" figure 1 -----	1-13
A	KE GONG ET AL: "Nonaqueous redox-flow batteries: organic solvents, supporting electrolytes, and redox pairs", ENERGY & ENVIRONMENTAL SCIENCE, vol. 8, no. 12, 17 August 2015 (2015-08-17), pages 3515-3530, XP055289780, UK ISSN: 1754-5692, DOI: 10.1039/C5EE02341F abstract tables 2, 6 sections "4. Supporting electrolytes", "5.3 Metal-free redox pairs" -----	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/075107

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2015148357	A1	01-10-2015	NONE
WO 2015048550	A1	02-04-2015	AU 2014324647 A1 21-04-2016 CA 2925478 A1 02-04-2015 CN 106063017 A 26-10-2016 EP 3050151 A1 03-08-2016 JP 2016533613 A 27-10-2016 KR 20160067882 A 14-06-2016 US 2016248114 A1 25-08-2016 WO 2015048550 A1 02-04-2015
DE 102012015176	A1	06-02-2014	NONE
US 2013266836	A1	10-10-2013	AU 2012376225 A1 02-10-2014 CA 2867433 A1 10-10-2013 CN 104321924 A 28-01-2015 EP 2834875 A1 11-02-2015 KR 20150003789 A 09-01-2015 US 2013266836 A1 10-10-2013 WO 2013151588 A1 10-10-2013

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2016/075107

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. H01M8/18 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) H01M		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 2015/148357 A1 (UNIV CORNELL [US]) 1 octobre 2015 (2015-10-01) abrégé alinéas [0026] - [0050], [0053] - [0056] revendications figures 1-3D	1-13
X	WO 2015/048550 A1 (HARVARD COLLEGE [US]) 2 avril 2015 (2015-04-02) abrégé page 8, lignes 10-23 exemples 6, 7 revendications figure 1	1-6, 10, 11, 13
----- -/--		
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 20 décembre 2016		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 05/01/2017
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Riba Vilanova, Marta

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	DE 10 2012 015176 A1 (UNIV BRAUNSCHWEIG TECH [DE]) 6 février 2014 (2014-02-06) abrégé alinéas [0017], [0054], [0055] revendications figure 1	1-13
A	----- US 2013/266836 A1 (WANG WEI [US] ET AL) 10 octobre 2013 (2013-10-10) revendications 1,11-15 alinéas [0028], [0031] - [0033] -----	1-13
A	SÜLEYMAN ER ET AL: "Computational design of molecules for an all-quinone redox flow battery", CHEMICAL SCIENCE, vol. 6, no. 2, 21 novembre 2014 (2014-11-21), pages 885-893, XP055289776, United Kingdom ISSN: 2041-6520, DOI: 10.1039/C4SC03030C abrégé section "Conclusions" figure 1	1-13
A	----- KE GONG ET AL: "Nonaqueous redox-flow batteries: organic solvents, supporting electrolytes, and redox pairs", ENERGY & ENVIRONMENTAL SCIENCE, vol. 8, no. 12, 17 août 2015 (2015-08-17), pages 3515-3530, XP055289780, UK ISSN: 1754-5692, DOI: 10.1039/C5EE02341F abrégé tableaux 2, 6 sections "4. Supporting electrolytes", "5.3 Metal-free redox pairs" -----	1-13

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2016/075107

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2015148357 A1	01-10-2015	AUCUN	
WO 2015048550 A1	02-04-2015	AU 2014324647 A1 CA 2925478 A1 CN 106063017 A EP 3050151 A1 JP 2016533613 A KR 20160067882 A US 2016248114 A1 WO 2015048550 A1	21-04-2016 02-04-2015 26-10-2016 03-08-2016 27-10-2016 14-06-2016 25-08-2016 02-04-2015
DE 102012015176 A1	06-02-2014	AUCUN	
US 2013266836 A1	10-10-2013	AU 2012376225 A1 CA 2867433 A1 CN 104321924 A EP 2834875 A1 KR 20150003789 A US 2013266836 A1 WO 2013151588 A1	02-10-2014 10-10-2013 28-01-2015 11-02-2015 09-01-2015 10-10-2013 10-10-2013