

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 495 842

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 25855

(54) Générateur électrochimique à électrode négative liquide.

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). H 01 M 6/14, 4/40, 10/36.

(22) Date de dépôt 5 décembre 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 23 du 11-6-1982.

(71) Déposant : COMPAGNIE GENERALE D'ELECTRICITE, SOCIETE ANONYME, résidant en France.

(72) Invention de : Lionel Bernard, Jean-Pierre Lelieur et Alain Le Mehaute.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

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

Générateur électrochimique à électrode négative liquide

La présente invention concerne un nouveau générateur électrochimique secondaire dont l'électrode négative notamment se présente à l'état liquide.

5 Les générateurs électrochimiques à électrode négative comportant un métal alcalin et notamment du lithium sont bien connus et ont été l'objet jusqu'ici de nombreuses études notamment de la part de la Demanderesse.

En poursuivant ses travaux, la Demanderesse a mis au point
10 une nouvelle structure de générateur électrochimique dont notamment l'électrode négative se présente à l'état liquide et dont la structure sera explicitée dans ce qui suit.

L'invention a donc pour but un générateur électrochimique comportant une électrode négative, une électrode positive, un électrolyte,
15 un séparateur, caractérisé par le fait que ladite électrode négative comporte un métal alcalin ou alcalino-terreux dissous dans l'ammoniac liquide, ladite électrode positive étant constituée d'une solution, d'une émulsion ou d'une suspension dans ledit ammoniac d'un corps accepteur électronique choisi parmi les chalcogènes ou un composé
20 solide dans le milieu apte à intercaler l'élément alcalin de l'électrode négative, ledit électrolyte comprenant une solution d'un iodure d'un métal alcalin ou alcalino-terreux dans ledit milieu.

Le chalcogène est notamment le soufre.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortent
25 de la description qui suit donnée à titre d'exemple purement illustratif mais nullement limitatif en référence aux dessins annexés dans lesquels :

- La figure 1 représente très schématiquement la structure d'un générateur expérimental selon l'invention.
- Les figures 2 à 6 représentent les performances d'un générateur
30 selon l'invention.
- La figure 7 représente un mode de réalisation pratique d'un générateur selon l'invention.

La figure 1 représente très schématiquement un générateur selon l'invention.

35 La référence 1 désigne l'électrode négative et 2 l'électrode positive séparées par un électrolyte 3 en démixion ou séparation

de phases avec l'électrode négative 1. Un séparateur 4 est disposé entre l'électrode 2 et l'électrolyte 3. Les références 5 et 6 désignent les bornes de sortie.

5 L'électrode négative 1 est une solution d'un métal alcalin tel que le sodium, le potassium, le lithium ou un métal alcalino-terreux tel que le calcium dans l'ammoniac liquide.

L'électrode positive 2 est constituée d'une solution d'un chalcogène tel que le soufre ou de polysulfures dans l'ammoniac liquide. Cette solution imprègne un feutre de graphite.

10 L'électrode 2 peut être constituée de même d'une suspension ou d'une émulsion d'un composé pouvant intercaler l'élément alcalin de l'électrode négative tel que Li_xNiPS_3 , Li_xFeS_2 , Li_xTiS_2 également dans l'ammoniac liquide. Pour ce dernier type de système on décrira figure 7 un dispositif plus approprié.

15 L'électrolyte est formé d'une solution d'iodure d'un métal alcalin ou alcalino-terreux tel que LiI , NaI , KI , CaI_2 dans l'ammoniac liquide.

20 Le séparateur 4 est une membrane échangeuse de cations dans le cas du soufre ou simplement d'une membrane non sélective et poreuse dans le cas de composés d'intercalation tels que mentionnés ci-dessus.

Un tel générateur fonctionne entre -70°C jusqu'à 50°C (sous pression).

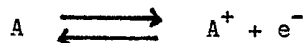
Les avantages d'un tel générateur sont les suivants :

25 L'électrode négative présente une excellente réversibilité d'où possibilité d'effectuer un grand nombre de cycles charge-décharge présentant des polarisations limitées, à basses températures.

L'électrode positive qui peut être une électrode de soufre associée à un échangeur de cation sélectif, présente une grande réversibilité.

30 L'utilisation des composés d'intercalation des métaux alcalins de l'électrode négative, autorise également une bonne rechargeabilité.

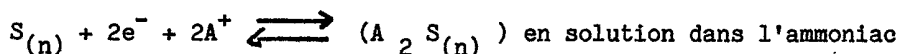
Le principe de fonctionnement d'un tel générateur est le suivant : Si A est le métal alcalin de l'électrode négative en solution dans l'ammoniac liquide, on a les réactions suivantes :



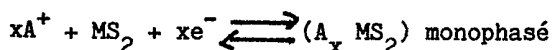
35 A^+ en solution traverse l'échangeur séparateur.

- 3 -

Dans le cas du soufre comme matière positive on a les réactions :



Dans le cas d'un composé d'intercalation de type polysulfure on a :



5 M étant un métal et $S_{(n)}$ un polymère de soufre.

Un tel générateur peut être rechargé.

On va donner ci-après quelques exemples de réalisations concrètes de générateurs selon l'invention.

La structure du générateur est telle que celle illustrée figure 1.

10 L'électrode négative comprend du potassium dissous dans de l'ammoniac liquide. L'électrolyte est une solution saturée d'iode de potassium dans l'ammoniac liquide, l'électrode positive est préalablement une électrode de soufre dissoute à température ambiante et sous pression dans l'ammoniac liquide. Le séparateur est une membrane
15 échangeuse de cations de 7mm^2 de surface du type P2291 disponible sous la marque "Permion" et vendue par la Société RAI. Les collecteurs de courant sont en tungstène.

Un tel générateur présente une tension à vide de l'ordre de 2,3 volt.

20 Les figures 2 à 4 illustrent les caractéristiques (tension E en abscisse en volt, intensité I en ordonnée en microampère) d'un tel générateur et cela à des températures de -40°C (figure 2) -18°C (figure 3) et $-2,5^\circ\text{C}$ (figure 4).

La capacité du générateur est de l'ordre de 1'Ah, et l'élec-
25 trode positive est constituée de 5 moles pour cent de soufre dans l'ammoniac liquide.

La figure 5 illustre la variation de la tension E en volt en fonction du temps en heures et cela en charge (courbe A) en décharge (courbe B) respectivement sous des intensités de 13,5 et $8,4\text{ mA/cm}^2$
30 à partir de l'état initial à -40°C .

On constate l'excellente stabilité des caractéristiques.

La figure 6 illustre les caractéristiques charge-décharge en fonction du temps à une température de -40°C pour un générateur dont l'électrode positive ne comporte pas de feutre de graphite (courbes C
35 et D) et dans le cas où elle en comporte (courbes A et B). On voit

donc qu'il est souhaitable d'utiliser un tel feutre.

La figure 7 illustre un mode de réalisation pratique d'un générateur selon l'invention.

Il comprend deux plaques 11 et 12 circulaires en acier inoxydable
5 posées l'une sur l'autre et jointes de façon étanche au moyen d'un joint torique 13 en silicone.

Les plaques délimitent une cavité interne 14 dans laquelle se trouvent disposées l'électrode négative 15, l'électrode positive 16 et l'électrolyte 17.

10 La référence 18 désigne une grille destinée à maintenir la membrane séparatrice 19 ; des joints toriques tels que 20 assurent l'étanchéité et permettent de limiter la membrane en deça du joint 13.

Les références 21 désignent des bouchons obturant des canalisations de remplissage 22, des robinets 23 étant par ailleurs prévus au niveau
15 desdites canalisations.

L'invention trouve des applications avantageuses dans le domaine des générateurs de haute puissance réversibles fonctionnant à basse température.

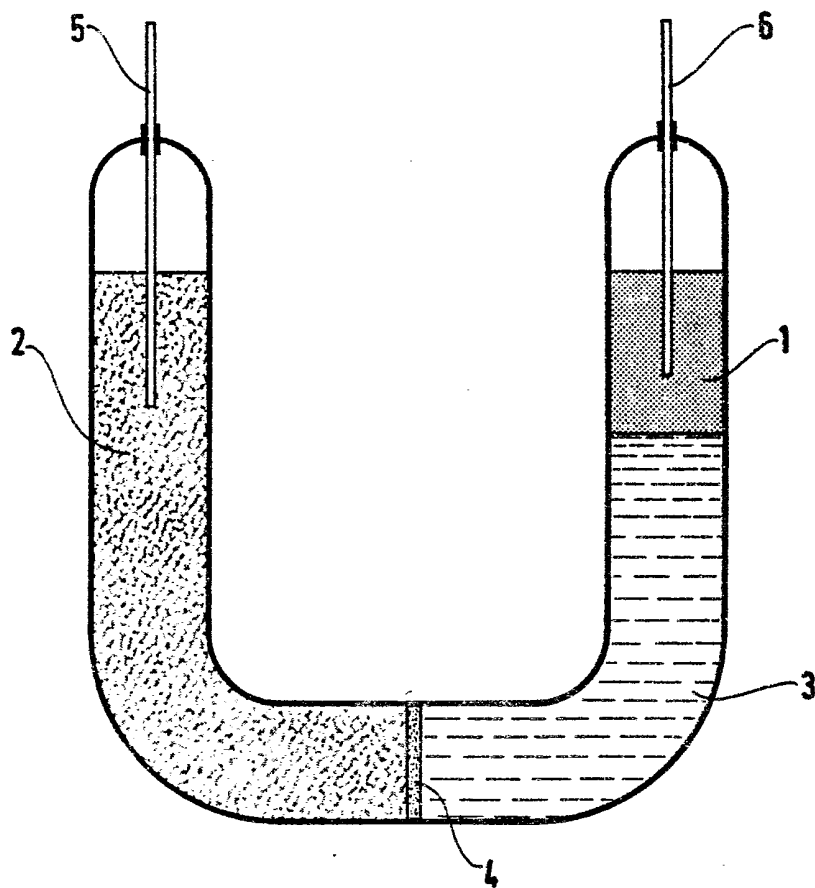
Bien entendu l'invention n'est nullement limitée aux modes
20 de réalisation décrits et représentés mais elle en couvre au contraire toutes les variantes.

REVENDECATIONS

- 1/ Générateur électrochimique comportant une électrode négative, une électrode positive, un électrolyte, un séparateur, caractérisé par le fait que ladite électrode négative comporte un métal alcalin
- 5 ou alcalino-terreux dissous dans l'ammoniac liquide, ladite électrode positive étant constituée d'une solution d'une émulsion ou d'une suspension dans ledit ammoniac d'un corps accepteur électronique choisi parmi les chalcogènes ou un composé solide dans le milieu
- 10 apte à intercaler l'élément alcalin de l'électrode négative, ledit électrolyte comprenant une solution d'un iodure d'un métal alcalin ou alcalino-terreux dans ledit milieu.
- 2/ Générateur selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ledit métal alcalin est choisi parmi le sodium, le potassium et le lithium, ledit métal alcalino-terreux étant de préférence le calcium.
- 15 3/ Générateur selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que ledit chalcogène est le soufre.
- 4/ Générateur selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que ledit corps apte à intercaler l'élément alcalin de l'électrode négative est choisi parmi Li_xNiPS_3 , Li_xFeS_2 , Li_xTiS_2 .
- 20 5/ Générateur selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que ledit séparateur est une membrane échangeuse de cations lorsque ladite électrode positive comporte du soufre.
- 6/ Générateur selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que ledit séparateur est une membrane non sélective lorsque
- 25 ladite électrode positive comporte un corps apte à intercaler l'élément alcalin de l'électrode négative.

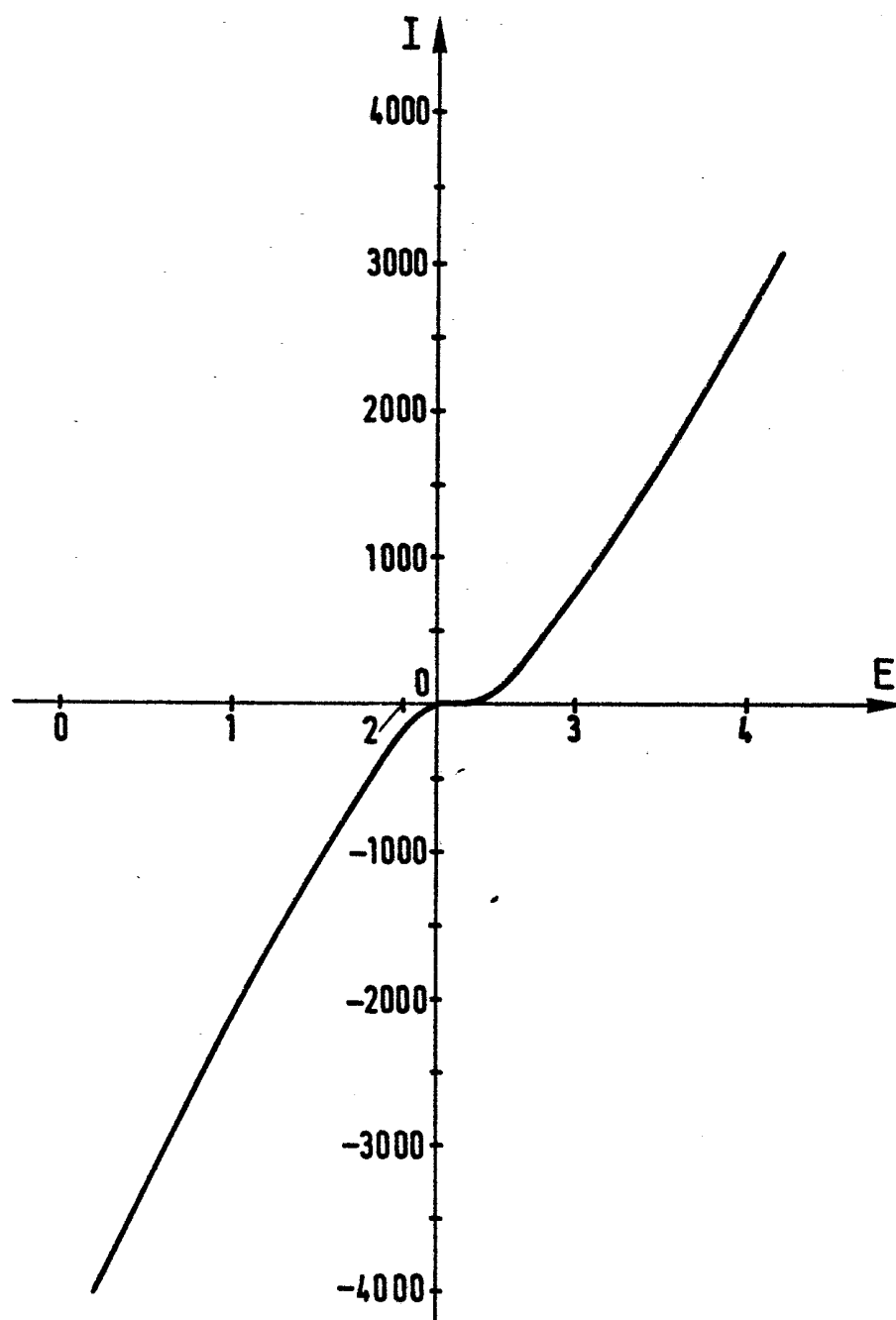
1/6

FIG.1



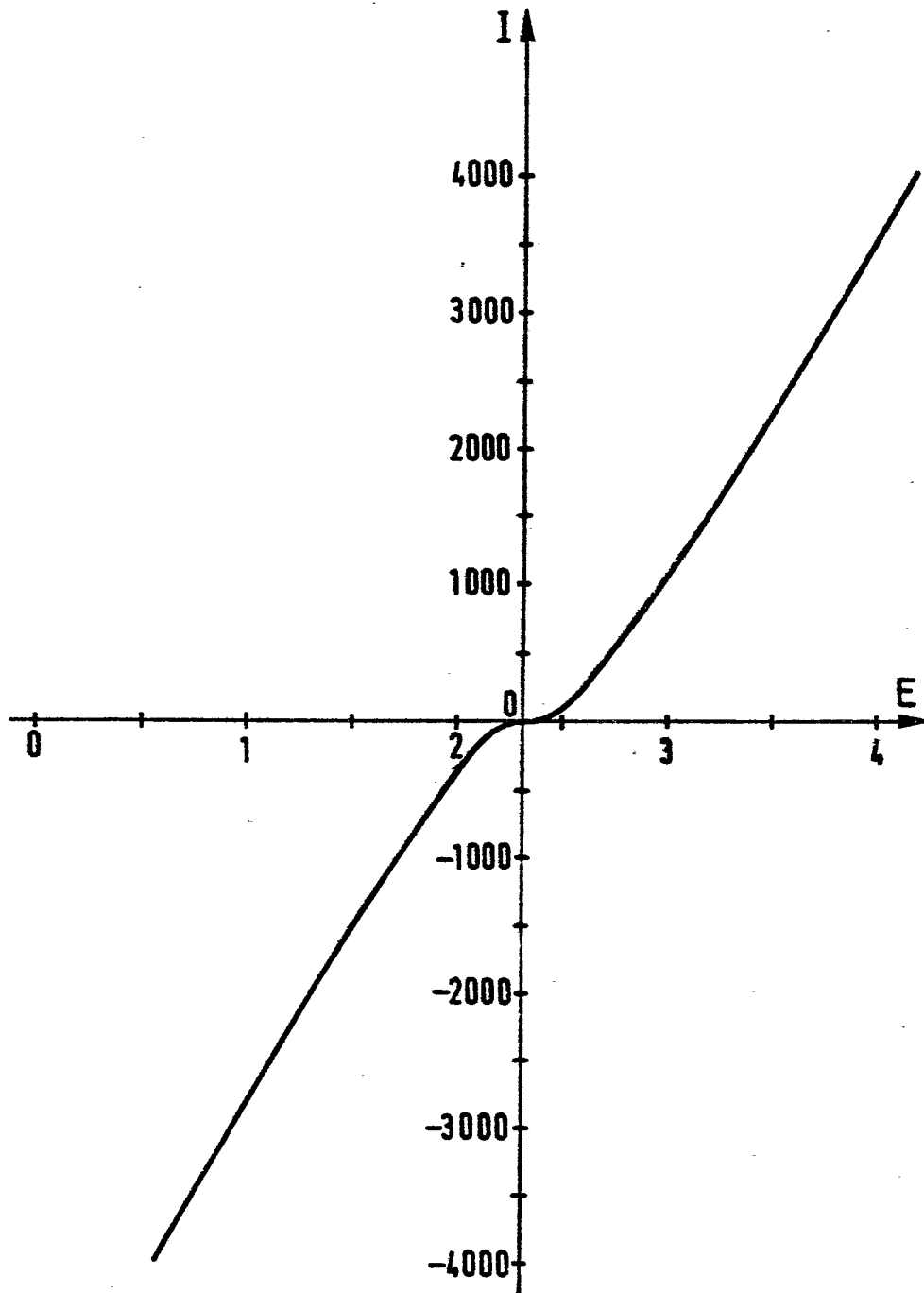
2/6

FIG.2



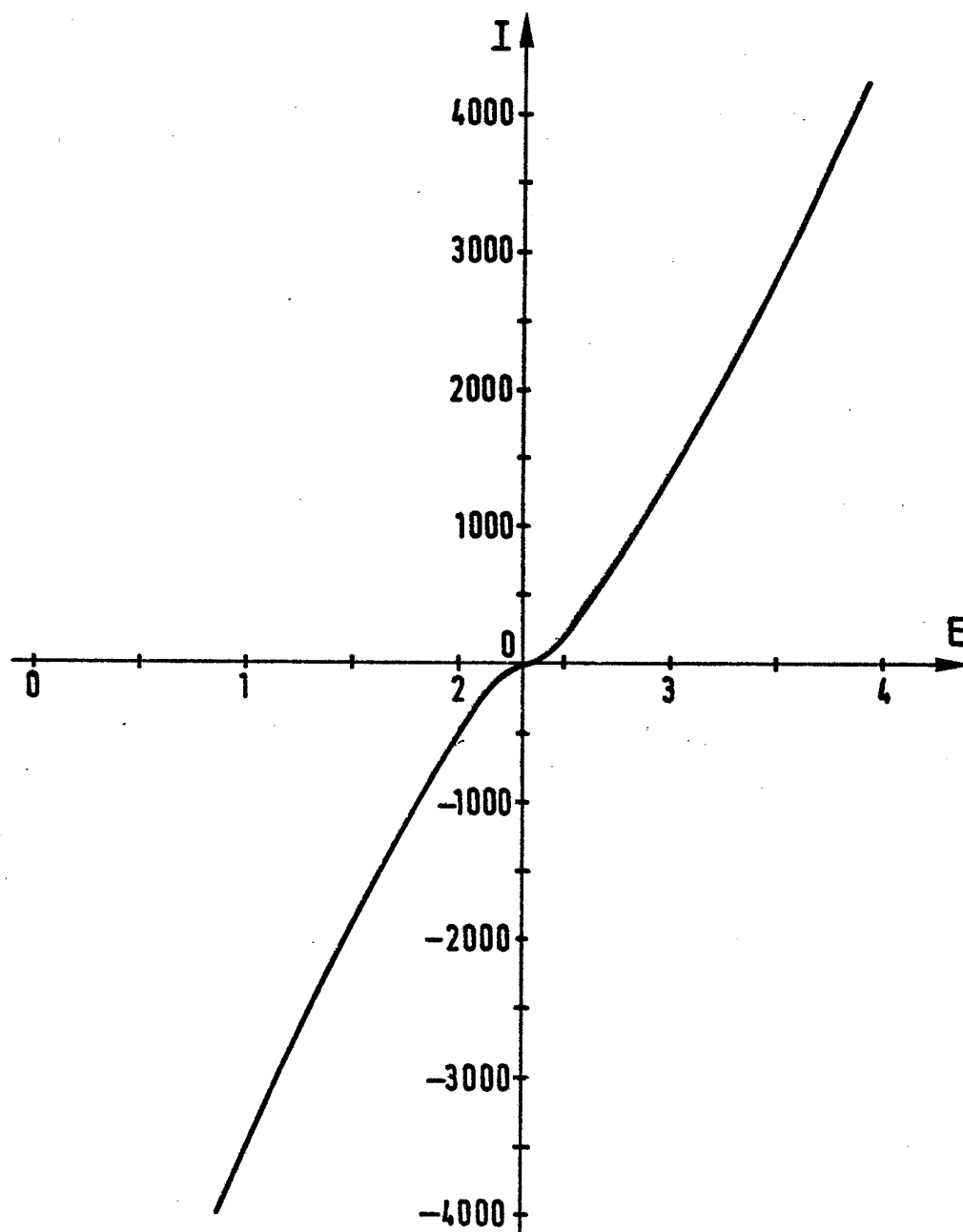
3/6

FIG.3



4/6

FIG.4



5/6
FIG.5

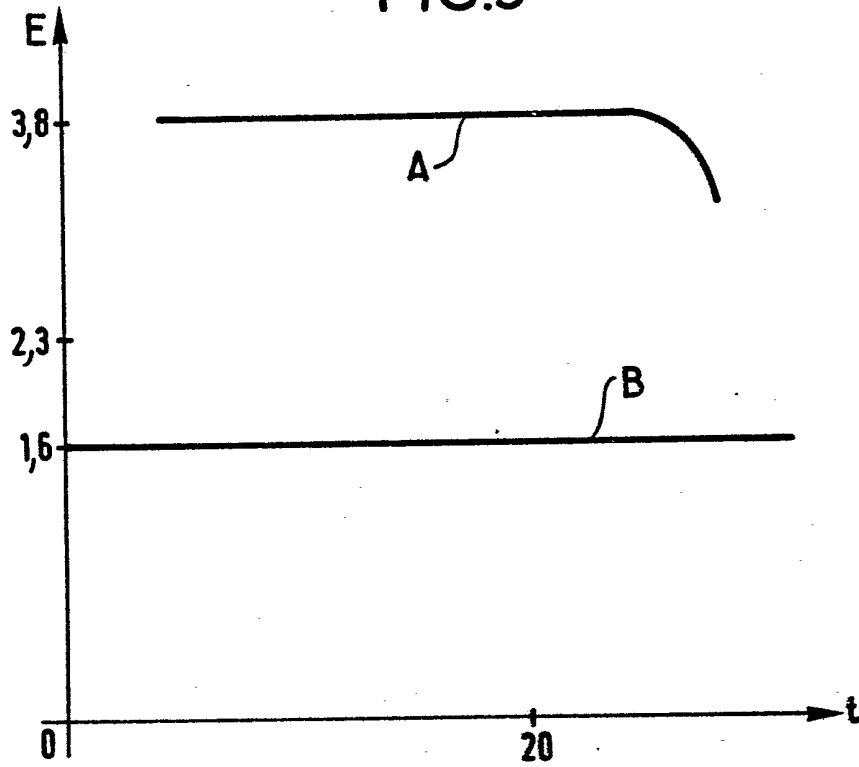


FIG.6

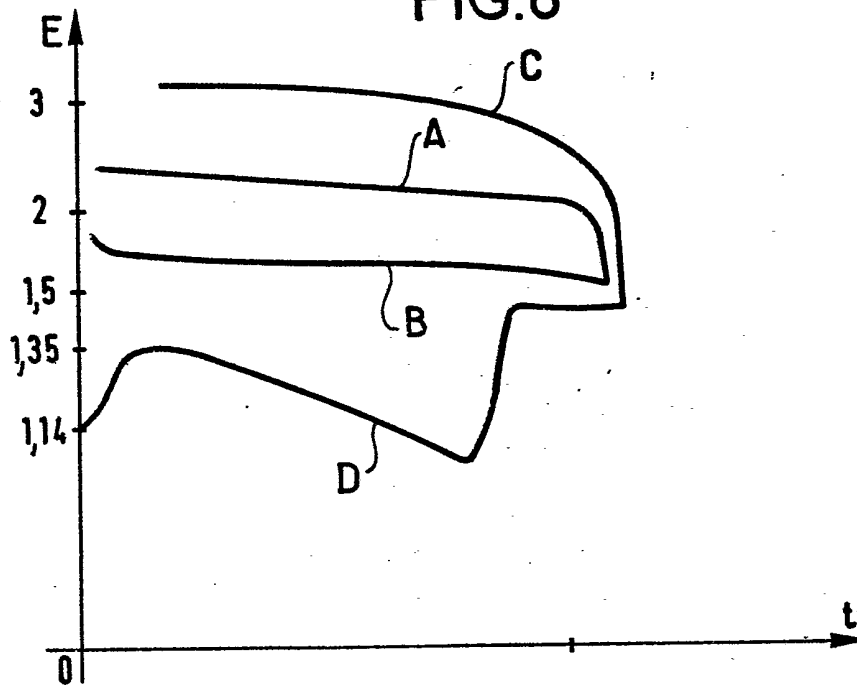


FIG. 7

