



(51) Classification internationale des brevets :
H01M 4/36 (2006.01) H01M 8/20 (2006.01)
H01M 8/18 (2006.01) H01M 8/22 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2017/057719

(22) Date de dépôt international :
31 mars 2017 (31.03.2017)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1653301 14 avril 2016 (14.04.2016) FR

(71) Déposant : IFP ENERGIES NOUVELLES [FR/FR]; 1
& 4 avenue du Bois-Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON
(FR).

(72) Inventeurs : BERNARD, Julien; 0001 IMP DU NORD,
69600 OULLINS (FR). PASQUIER, David; 0008 RUE
VAUBAN, 69006 LYON (FR). SAUVANT-MOYNOT,
Valerie; 0038 BD DES BROTEAUX, 69006 LYON
(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, KH, 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 : SYSTEM AND METHOD FOR STORING AND RELEASING ELECTROCHEMICAL ENERGY WITH A FLOW OF REDOX POLYMER PARTICLES

(54) Titre : SYSTEME ET PROCEDE DE STOCKAGE ET DE RESTITUTION D'ENERGIE ELECTROCHIMIQUE A FLUX DE PARTICULES DE POLYMERES REDOX

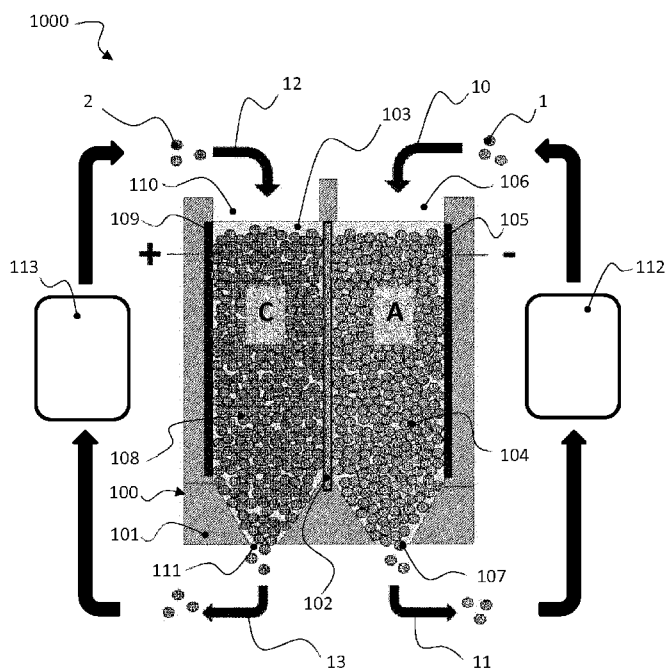


FIG. 1

(57) Abstract : The invention relates to a novel type of redox flow battery, termed a "redox particle flow" battery, in which the active positive and negative materials, e.g. the redox pairs employed at the positive electrode and the negative electrode, are solid-phase redox polymers. The redox polymers are formed as electrically conductive particles which are transported, gradually as needed, into the electrolyte-bathed reaction zone, where they form a sediment and percolate electrically to the current collectors, enabling the redox reactions to take place and the operation of the battery.

(57) Abrégé : L'invention porte sur un nouveau type de batterie à flux redox, dénommée batterie « à flux de particules redox », dans lequel les matières actives positives et négatives, e.g. les couples redox employés à l'électrode positive et à l'électrode négative, sont des polymères redox en phase solide. Les polymères redox sont mis sous forme de particules électriquement conductrices qui sont transportées au fur et à mesure des besoins dans la zone réactionnelle baignée d'un électrolyte, où elles séparent et percolent électriquement jusqu'aux collecteurs de courant, permettant de réaliser les réactions redox et le fonctionnement de la batterie.

SYSTEME ET PROCEDE DE STOCKAGE ET DE RESTITUTION D'ENERGIE ELECTROCHIMIQUE A FLUX DE PARTICULES DE POLYMERES REDOX

Domaine de l'invention

5 La présente invention concerne le domaine des systèmes de stockage et de restitution électrochimique de l'énergie, en particulier les batteries à circulation ou à flux redox (« redox flow » en anglais) dans lesquelles les matières actives sont mises en circulation et stockées dans des réservoirs externes.

 En particulier, la présente invention porte sur l'utilisation de polymères redox en tant
10 que matières actives dans un type de batterie à flux redox particulier, dit «à granulés » ou « à flux de particules redox», dans lequel les matières actives positives et négatives sont mises sous forme de grains conducteurs électriques circulant et sédimentant dans respectivement les compartiments cathodique et anodique de la batterie.

15 Contexte général

 L'usage des polymères redox en tant que matières actives est connu dans le domaine des batteries. Parmi les intérêts affichés à leur utilisation, on peut citer la recherche d'une plus faible toxicité que celle de certains matériaux à base de métaux, la recherche de meilleures performances capacitatives ou la fabrication de batteries à des coûts moindres.

20 On connaît par exemple des accumulateurs électrochimiques conventionnels qui permettent de stocker réversiblement de l'énergie électrique sous forme chimique, comportant des polymères redox en tant que matière électro-chimiquement active. Un accumulateur conventionnel est un système fermé et compartimenté comportant au moins deux compartiments comprenant chacun un collecteur de courant, pour les électrodes
25 positive et négative. Ces compartiments sont séparés par un séparateur poreux et conducteur ionique qui isole électroniquement l'électrode positive de l'électrode négative. Au sein d'un container fermé et étanche, l'électrolyte liquide qui imprègne les matières actives des électrodes positive et négative ainsi que le séparateur, permet aux molécules de solvant et aux charges ioniques de migrer au sein du système et de s'équilibrer. Lorsque
30 l'accumulateur est placé dans un circuit électrique fermé, la matière active de chaque électrode au contact de l'électrolyte est le siège de réactions électrochimiques réversibles d'oxydation (qui conduit à une perte d'électrons) et de réduction (qui conduit à un gain d'électrons). Dans cette configuration, des polymères redox ont été mis en œuvre comme

matière active d'électrodes, formulés avec des charges conductrices au besoin pour assurer une bonne conduction électronique et former un dépôt sur les collecteurs de courant. L'ensemble constitue alors une électrode. Ces accumulateurs conventionnels mettant en œuvre des polymères redox présentent des avantages en termes de capacité électrochimique, de mise en œuvre et de non toxicité. Cependant, un inconvénient majeur rencontré dans ces accumulateurs conventionnels mettant en œuvre des polymères redox consiste en des problèmes de stabilité dans le temps. En particulier, les polymères redox ont tendance à se dissoudre dans le solvant de l'électrolyte, ce qui limite leur utilisation en cyclage dans des batteries sur le long terme.

On connaît également des batteries à flux mettant en œuvre des polymères redox comme matière électro-chimiquement active. Une batterie à flux est caractérisée par la mise en circulation des réactifs (un oxydant d'un côté et un réducteur de l'autre) à partir de réservoirs de stockage, jusqu'à la cellule électrochimique à double compartiment où ils sont séparés par un séparateur et réagissent en présence des électrodes positive et négative.

Les polymères redox sont typiquement utilisés sous forme liquide, dissous dans un solvant, comme par exemple décrit dans la demande de brevet WO14026728A. Dans la demande WO14026728A, les composés électro-actifs sont en effet des matériaux de haute masse moléculaire comme les polymères redox ou les oligomères redox, et la membrane est une membrane à exclusion stérique pour séparer les composés de haute masse moléculaire du solvant. Cependant, la densité énergétique de telles batteries à flux redox est liée à la solubilité du polymère dans l'électrolyte, et par là même est limitée par la solubilisation des matières actives. Si l'on concentre le polymère redox, on se heurte alors à une augmentation de la viscosité du milieu qui pose des problèmes de pompage et conduit à un moindre rendement énergétique.

Les mises en œuvre des polymères redox dans les systèmes de stockage électrochimique de l'énergie électrique connus sont insatisfaisantes. Certaines dégradent les propriétés capacitatives de ces matériaux et ne permettent pas de remplir durablement la fonction de stockage réversible visée, d'autres présentent des problèmes de densité de puissance et/ou de densité d'énergie et/ou de pompage.

Ainsi, il existe un besoin de fournir un système de stockage et de restitution électrochimique de l'énergie mettant en œuvre des polymères redox, qui surmonte au moins en partie les problèmes de l'art antérieur décrits.

Par ailleurs, la demanderesse a décrit dans la demande de brevet français déposée sous le numéro 15/56.883 des batteries redox à flux redox d'un nouveau type, appelées batteries « à flux de particules redox » ou « à flux redox à granulés », dans lesquelles les matières actives positives et négatives, e.g. les couples redox employés à l'électrode positive et à l'électrode négative, sont en phase solide. Les matières actives sont mises sous forme de grains conducteurs électriques qui sont transportés au fur et à mesure des besoins dans la zone réactionnelle baignée d'un électrolyte, où ils sédimentent et percolent électriquement jusqu'aux collecteurs de courant, ce qui permet de réaliser les réactions redox et le fonctionnement de la batterie. Ces batteries utilisent typiquement des couples redox des accumulateurs conventionnels, par exemple les couples Pb/PbSO_4 et $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$ utilisés dans les batteries de type plomb-acide, ou encore des couples redox classiquement utilisés dans les batteries de type alcalin NiMH ou NiCd ou dans les batteries de type lithium-ion (Li-ion).

La présente invention porte sur l'utilisation de polymères redox en tant que matières actives dans ce nouveau type de batterie redox à flux.

Objectifs et résumé de l'invention

La présente invention vise en particulier à fournir un système de stockage et de restitution électrochimique de l'énergie qui présente des performances améliorées en termes de densité de puissance et d'énergie, en comparaison avec les systèmes connus mettant en œuvre des polymères redox, et qui peut être cyclé durablement sans rencontrer les limitations de l'état de l'art.

De manière générale, la présente invention vise à fournir un système de stockage et de restitution d'énergie électrochimique à flux redox permettant d'utiliser des polymères redox en tant que matière électro-active :

- tout en améliorant la sécurité et en limitant les risques environnementaux liés au stockage de liquides toxiques et/ou inflammables ;
- permettant, comme les batteries à flux redox classiques, le découplage entre la puissance et la capacité énergétique du système, et pouvant avoir une forte capacité énergétique selon la taille des réservoirs de matière active employés ;
- permettant de diminuer le coût énergétique lié au pompage de l'électrolyte si un tel pompage est envisagé.

Ainsi, pour atteindre au moins l'un des objectifs susvisés, parmi d'autres, la présente invention propose, selon un premier aspect, un système de stockage et de restitution d'énergie électrochimique à flux de particules redox comportant :

- au moins une cellule électrochimique comprenant une enceinte formée par un compartiment anodique et un compartiment cathodique contenant un électrolyte et séparés par un séparateur isolant électrique et perméable aux ions contenus dans l'électrolyte, ledit séparateur étant disposé selon un axe sensiblement vertical ;
 - ledit compartiment anodique comprenant une électrode négative sous forme d'un lit d'un premier type de particules redox sédimentées baignant dans l'électrolyte, ledit compartiment anodique étant défini entre ledit séparateur et un premier collecteur de courant électrique en contact avec ladite électrode négative, et ledit compartiment anodique comprenant une entrée à son sommet et une sortie à sa base pour respectivement recevoir et évacuer un flux entrant et un flux sortant du premier type de particules redox ;
 - ledit compartiment cathodique comprenant une électrode positive sous forme d'un lit d'un deuxième type de particules redox sédimentées baignant dans l'électrolyte, ledit compartiment cathodique étant défini entre ledit séparateur et un deuxième collecteur de courant électrique en contact avec ladite électrode positive, et ledit compartiment cathodique comprenant une entrée à son sommet et une sortie à sa base pour respectivement recevoir et évacuer un flux entrant et un flux sortant du deuxième type de particules redox ;
 - lesdits lits du premier et deuxième type de particules étant mobiles selon un écoulement gravitaire depuis l'entrée vers la sortie de chacun des compartiments anodique et cathodique, et lesdites particules de premier type et de deuxième type étant électriquement conductrices ;
 - des moyens de régulation des flux entrant et des flux sortant des particules redox de premier type et de deuxième type ;
 - un premier réservoir de stockage pour le premier type de particules redox, ledit premier réservoir étant en communication avec le compartiment anodique ;
 - un deuxième réservoir de stockage pour le deuxième type de particules redox, ledit deuxième réservoir étant en communication avec le compartiment cathodique ;
- lesdites particules redox de premier type et/ou lesdites particules redox de deuxième type comprenant un polymère redox.

Selon un mode de réalisation, le polymère redox est non soluble dans l'électrolyte ou mis en forme de manière à ne pas être soluble dans l'électrolyte.

Selon un mode de réalisation, les particules redox de premier type et/ou de deuxième type sont des grains solides et poreux, de préférence sensiblement sphériques, formés par moussage dudit polymère redox, et comportant un percolant électronique, tel que du noir de carbone.

Selon ce mode de réalisation, les grains sont de préférence recouverts d'une couche solide en matériau électriquement conducteur, poreux et perméable à l'électrolyte et ses ions.

10 Selon un autre mode de réalisation, les particules redox de premier type et/ou de deuxième type sont des grains solides et poreux, de préférence sensiblement sphériques, formés par un support poreux conducteur comprenant un polymère redox.

Selon ce mode de réalisation, les particules redox de premier type et/ou de deuxième type sont obtenues par greffage d'un polymère redox sur ledit support poreux, ou par réticulation dudit polymère redox dans le support poreux, ou par précipitation dudit polymère redox dans ledit support poreux, ou encore par enduit ou imprégnation du support poreux par une encre comportant ledit polymère redox et un percolant électronique.

20 Le support poreux peut être une sphère constituée d'un matériau conducteur électronique et renfermant ledit polymère redox, de préférence une sphère de mousse métallique ou de mousse de carbone, ladite mousse de carbone étant de préférence graphitique.

Selon un mode de réalisation, le polymère redox a un squelette vinylique choisi dans le groupe constitué par les polyacrylates, les polyméthacrylates, le polyacrylamide et le polystyrène, et comprend des groupements redox choisis dans le groupe constitué par les radicaux nitroxydes, quinones, quinoxalines, bipyridines, e.g. viologènes, verdazyl et ferrocènes.

Selon un mode de réalisation, le polymère est conducteur électronique, de préférence choisi dans le groupe constitué par la polyaniline, le polypyrrole, le polythiophène.

30 Selon un mode de réalisation, les particules redox de premier type ont une taille au moins 10 fois plus petite qu'une première largeur définie entre le séparateur et le premier collecteur de courant, et les particules redox de deuxième type ont une taille au moins 10 fois plus petite qu'une deuxième largeur définie entre le séparateur et le deuxième collecteur de courant, les particules redox de premier type et les particules redox de deuxième type

ayant de préférence un diamètre moyen compris entre 100 μm et 5 mm, et plus préférentiellement compris entre 500 μm et 2 mm.

Selon un mode de réalisation, le premier type de particules redox et le deuxième type de particules redox comprennent chacun un polymère redox.

5 Selon un mode de réalisation, le système comprend en outre des moyens de circulation de l'électrolyte pour faire circuler l'électrolyte hors de ladite enceinte.

Selon un mode de réalisation, le système comprend en outre :

- une cuve contenant l'électrolyte et comportant une première zone communiquant avec la sortie du compartiment anodique pour recueillir le flux sortant du premier type de particules redox et une deuxième zone communiquant avec la sortie du compartiment cathodique pour recueillir le flux sortant du deuxième type de particules redox, lesdites première et deuxième zones étant séparées par une paroi ;
 - une première conduite munie d'une première pompe pour assurer le transport d'un premier mélange comprenant l'électrolyte et les particules redox de premier type depuis la première zone de la cuve jusqu'au premier réservoir ; et
 - une deuxième conduite munie d'une deuxième pompe pour assurer le transport d'un deuxième mélange comprenant l'électrolyte et les particules redox de deuxième type depuis la deuxième zone de la cuve jusqu'au deuxième réservoir ;
 - des moyens de séparation, tel qu'un tamis, dans chacun des réservoirs pour séparer les particules de l'électrolyte contenues dans chacun des premier et deuxième mélanges,
 - des moyens d'alimentation reliant respectivement le premier réservoir au compartiment anodique et le deuxième réservoir au compartiment cathodique pour alimenter ledit compartiment anodique en particules redox de premier type et ledit compartiment cathodique en particules redox de deuxième type, lesdits moyens d'alimentation comprenant les moyens de régulation du flux entrant de particules redox ;
 - des moyens d'introduction de l'électrolyte issu des réservoirs dans ladite cuve ;
- et dans lequel les moyens de circulation de l'électrolyte comprennent les première et deuxième conduites et les moyens d'introduction de l'électrolyte.

Selon un autre mode de réalisation, le système comprend en outre :

- un dispositif de récupération de l'électrolyte et des particules redox, ledit dispositif de récupération étant positionné en aval des sorties des compartiments anodique et cathodique, ledit dispositif de récupération comportant un récipient muni d'un fond surmonté d'un tamis pour retenir les particules redox de premier type et de deuxième type dans deux zones

séparées du récipient recevant chacune un type de particules redox, et pour laisser passer l'électrolyte dans le fond du récipient ; et

- un système de conduites muni d'une pompe pour transporter l'électrolyte depuis le fond du récipient jusqu'en tête des compartiments de l'enceinte ;

5 les moyens de circulation de l'électrolyte comprenant ledit système de conduites.

Selon un mode de réalisation, le système comprend en outre :

- une cuve contenant l'électrolyte et comportant une première zone communiquant avec la sortie du compartiment anodique pour recueillir le flux sortant du premier type de particules redox et une deuxième zone communiquant avec la sortie du compartiment cathodique pour
10 recueillir le flux sortant du deuxième type de particules redox, lesdites première et deuxième zones étant séparées par une paroi ;

- des premier moyens de transport du premier type de particules redox depuis ladite cuve jusqu'au premier réservoir ;

- des deuxième moyens de transport du deuxième type de particules redox depuis ladite
15 cuve jusqu'au deuxième réservoir ;

- des moyens d'alimentation reliant respectivement le premier réservoir au compartiment anodique et le deuxième réservoir au compartiment cathodique pour alimenter ledit compartiment anodique en particules de premier type et ledit compartiment cathodique en
20 particules de deuxième type, lesdits moyens d'alimentation comprenant les moyens de régulation du flux entrant de particules.

Les premier et/ou deuxième moyens de transport peuvent être mécaniques, et comprendre de préférence un système de vis sans fin.

Selon un mode de réalisation, le premier réservoir de stockage et/ou le deuxième réservoir de stockage comprend des moyens de brassage des particules.

25 Selon un deuxième aspect, la présente invention propose un procédé de stockage et de restitution d'énergie électrochimique mettant en œuvre un système selon l'invention, dans lequel :

- on fait circuler le premier type de particules redox électriquement conductrices entre le premier réservoir de stockage et le compartiment anodique de la cellule électrochimique, et

30 on fait circuler le deuxième type de particules redox électriquement conductrices entre le deuxième réservoir de stockage et le compartiment cathodique de ladite cellule, ledit premier type de particules et/ou ledit deuxième type de particules comprenant un polymère redox ;

- on réalise des réactions redox dans les compartiments anodique et cathodique de ladite cellule et on collecte le courant généré par les réactions redox au moyen des collecteurs de courant afin de stocker ou de restituer de l'énergie électrochimique ;

- on détermine le flux entrant et le flux sortant pour chacun des premier et deuxième types de particules de manière à créer un écoulement gravitaire desdites particules dans chacun desdits compartiments anodique et cathodique pour former le lit mobile de particules sédimentées tel que les réactions redox et la conduction électrique sont assurées par percolation des électrons et de l'électrolyte dans les particules sédimentées du lit mobile.

Selon un troisième aspect, la présente invention propose l'utilisation d'un système de stockage et de restitution d'énergie électrochimique selon l'invention, comprenant de préférence une pluralité de cellules électrochimiques, pour le stockage stationnaire de l'énergie électrique, de préférence le stockage stationnaire de l'énergie électrique provenant de sources d'énergies renouvelables, de préférence provenant de systèmes photovoltaïques ou éoliens.

D'autres objets et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description qui suit d'exemples de réalisations particuliers de l'invention, donnés à titre d'exemples non limitatifs, la description étant faite en référence aux figures annexées décrites ci-après.

20 **Brève description des figures**

La figure 1 est une vue schématique en coupe du système de stockage et de restitution de l'énergie électrochimique selon l'invention.

La figure 2 est un schéma représentant un détail du système illustré à la figure 1, plus précisément un détail du compartiment cathodique d'une cellule électrochimique du système selon l'invention.

La figure 3 est un schéma du système de stockage et de restitution de l'énergie électrochimique selon un premier mode de réalisation de l'invention, sans circulation de l'électrolyte.

La figure 4 est un schéma du système de stockage et de restitution de l'énergie électrochimique selon un second mode de réalisation de l'invention, avec circulation de l'électrolyte.

La figure 5 est un schéma du système de stockage et de restitution de l'énergie électrochimique selon un troisième mode de réalisation de l'invention, avec circulation de l'électrolyte.

La figures 6 est une vue schématique en 3D d'un exemple de particules redox selon l'invention.

La figure 7 est une vue schématique en 3D d'un autre exemple de particules redox selon l'invention.

5

Sur les figures, les mêmes références désignent des éléments identiques ou analogues.

Description de l'invention

10 L'objet de l'invention est de proposer un système de stockage et de restitution d'énergie électrochimique « à flux de particules redox », et un procédé mettant en œuvre un tel système, dans lequel la matière électro-active sous forme de particules solides comprend des polymères redox.

15 Le système de stockage et de restitution d'énergie électrochimique dit « à flux de particules redox », et le procédé mettant en œuvre un tel système, font l'objet de la demande de brevet français déposée sous le N° 15/56.883, dont une grande partie de la description est reprise ci-après.

20 Dans un tel système, le flux de matière électro-active circulant entre la cellule électrochimique et les réservoirs est avant tout un flux de particules solides, ledit flux circulant pouvant éventuellement comprendre l'électrolyte. La matière électro-active mise sous la forme de particules solides, ne se dissout pas ou peu dans l'électrolyte, et les réactions d'oxydo-réduction se produisent au sein des particules baignées de l'électrolyte dans les zones réactives de la cellule électrochimique.

25 Selon la présente invention, la matière électro-active, sous forme de particules solides, comprend au moins un polymère redox.

On parlera en particulier de batterie « à flux de particules de polymères redox » pour désigner ce nouveau type de batterie à flux de particules redox mettant en œuvre des polymères redox en tant que matière électro-active.

30 Terminologie

Quelques éléments de terminologie sont donnés ci-après pour une meilleure compréhension de l'invention.

Par compartiment anodique, on entend la zone réactionnelle où a lieu une réaction électrochimique d'oxydation (émission d'électrons), par opposition au compartiment

cathodique qui est la zone réactionnelle où a lieu une réaction électrochimique de réduction (absorption d'électrons).

Partout dans la description, la contraction « redox » est utilisée pour désigner les réactions chimiques de réduction et d'oxydation. Un polymère redox est ainsi un polymère
5 pouvant connaître des réactions de réduction et d'oxydation.

Le compartiment anodique contient l'électrode négative ou anode, et le compartiment cathodique contient l'électrode positive ou cathode.

Dans le système selon l'invention, qui est un accumulateur, ces rôles s'inversent selon que le système se décharge ou se charge car les réactions redox sont réversibles.

10 Ainsi, le compartiment anodique où se produit une réaction d'oxydation permettant l'émission d'électrons lorsque le système débite (se décharge), devient le lieu d'une réaction de réduction si un courant est appliqué au système afin de le recharger.

Par conséquent, les expressions compartiments anodique et cathodique sont définies dans la présente description en prenant comme référence l'état de fonctionnement
15 en décharge du système.

Par particules redox, on entend des particules solides comprenant des composés redox. Selon l'invention les particules redox d'au moins un compartiment de la cellule comportent un polymère redox. Une description plus détaillée de ces particules est donnée plus bas, notamment en relation avec les figures 6 et 7. Dans la présente description, on
20 parlera également de matière active, ou de matière électro-active, pour désigner les polymères redox intervenant dans les réactions d'oxydo-réduction à l'origine de la transformation de l'énergie chimique en énergie électrique.

La présente invention n'exclut pas l'utilisation de couples redox autres que des polymères redox, par exemple tels que décrits dans la demande de brevet français déposée
25 sous le N° 15/56.883, pour former des particules redox d'un compartiment alors que l'autre compartiment comprend des particules de polymères redox. Des exemples de tels couples redox sont décrits plus loin.

Selon l'invention, les particules restent sous une forme solide, que les matières actives qu'elles contiennent soient sous forme réduites ou oxydées.

30 Selon l'invention, les particules peuvent contenir un percolant électrique, aussi appelé percolant électronique. Par percolant électrique, on entend un composé qui permet le passage des électrons, tel que du noir de carbone.

Dans la batterie selon l'invention, l'électrolyte est un liquide conducteur ionique qui imprègne les particules. Il n'a pas vocation à solubiliser les matières actives contenues dans

les particules. En ce sens, l'électrolyte ne contient pas ou peu, sous forme dissoute, les polymères redox sous leur forme réduite ou oxydée utilisés aux électrodes. L'électrolyte contient cependant des ions dissous permettant la conduction ionique entre les électrodes et/ou des ions secondaires participant aux réactions redox à chacune des électrodes. Par exemple, il peut s'agir d'une solution aqueuse comprenant par exemple de l'acide sulfurique H_2SO_4 (ions H_3O^+ , SO_4^{2-}). On utilise également le terme de solvant dans la présente description pour désigner le liquide contenant les ions dissous. Cette définition de l'électrolyte rejoint donc celle habituellement donnée pour les accumulateurs classiques (« secondary batteries »).

Dans la présente invention, on entend par électrode la matière active sous forme d'un lit de particules solides baignées dans l'électrolyte où se produisent les réactions redox et dans lequel les électrons se déplacent jusqu'au collecteur de courant. On distingue ainsi dans la présente description l'électrode et le collecteur de courant, ce dernier étant formé de matière non électro-active (ne subit pas de réactions redox) et servant à collecter les électrons provenant de la cellule ou d'un circuit électrique extérieur et à les transporter vers ou depuis ce circuit extérieur. Ledit collecteur de courant est ainsi défini de la même manière que dans les batteries classiques (« primary batteries » et « secondary batteries »).

Par cyclage d'une batterie, on entend le processus cyclique de charge et de décharge électrique subi par la batterie. On utilise également les termes « cycliser » et « cyclé(e) » faisant référence à l'action de charge/décharge cyclique.

Système et procédé selon l'invention

Le système à flux de particules redox et son procédé de fonctionnement sont décrit ci-dessous de manière générale, en référence à la figure 1.

Le système de stockage et de restitution d'énergie électrochimique 1000 comporte au moins une cellule électrochimique 100 comprenant une enceinte 101 formée par un compartiment anodique A et un compartiment cathodique C. Dans la figure 1, la cellule 100 est représentée selon une coupe verticale.

Les deux compartiments, qui sont les zones comportant la matière active et où se produisent les réactions redox, contiennent un électrolyte 103, et sont séparés par un séparateur 102, isolant électrique et perméable aux ions contenus dans l'électrolyte.

Le séparateur 102 est une surface, disposée selon un axe sensiblement vertical tel que représenté à la figure 1. Par exemple, le séparateur 102 comprend ou est constitué d'un polymère poreux.

L'électrolyte est une solution liquide comprenant des ions qui vont participer aux réactions redox de part et d'autre du séparateur dans chacun des compartiments. A titre d'exemple non limitatif, il peut s'agir d'une solution aqueuse, comprenant par exemple de l'acide sulfurique H_2SO_4 , de l'hydroxyde de potassium KOH, ou du sulfate de potassium, ou
5 une solution organique, par exemple à base de carbonates d'alkyles et d'un sel de type perchlorate de tétraéthylammonium $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+ \text{ClO}_4^-$ ou hexafluorophosphate de Lithium LiPF_6 .

Les ions dissous (cations et anions) sont de préférence choisis parmi les ions suivants, sans être limitatif :

10 - cations : protons (H^+ , ou sous forme solvatée, par exemple H_3O^+ dans l'eau) ; alcalins (Li^+ , Na^+ , K^+), Tri-alkylammonium ou tetra-alkylammonium, imidazolium substitués ou non, tetraalkylphosphonium, alkylpyridinium, dialkylpyrrolidinium ;

- anions : sulfate (SO_4^{2-}); perchlorate (ClO_4^-), hydroxide OH^- ; chlorure (Cl^-), bromure (Br^-), bis(trifluoromethane)sulfonimide (TFSI^-), tétrafluoroborate (BF_4^-), hexafluorophosphate
15 PF_6^- .

Le choix de l'électrolyte est réalisé en fonction du type de matière électro-active, e.g. les polymères redox, choisis pour le système 1000.

De préférence l'électrolyte n'est pas un solvant du polymère. L'électrolyte peut alternativement être un solvant du polymère si le polymère redox est mis en forme de
20 manière à n'être pas ou peu soluble dans l'électrolyte, comme cela peut être le cas des particules sous forme de grains formés par un support poreux comportant un polymère redox greffé, ou emprisonné dans la porosité du support par réticulation. Ces mises en formes sont décrites plus loin.

Le compartiment anodique A comprend une électrode négative 104 sous forme d'un
25 lit d'un premier type de particules redox 1 sédimentées, baignant dans l'électrolyte 103. Le compartiment cathodique C comprend une électrode positive 108 sous forme d'un lit d'un deuxième type de particules redox 2 sédimentées, baignant dans l'électrolyte 103. Les compartiments anodique A et cathodique C sont définis chacun par un volume compris entre le séparateur 102 et un collecteur de courant dédié à chaque compartiment (105, 109). Les
30 collecteurs de courant 105 et 109 sont par exemple des plaques métalliques ou des plaques formées de carbone vitreux ou graphitique ou encore d'un matériau composite conducteur électronique, par exemple un polymère chargé de particules conductrices non électroactives, telles que le graphite, les nanotubes de carbone, le graphène, le carbone vitreux. Les collecteurs de courant ne subissent pas eux-mêmes d'activité redox. Les collecteurs peuvent

être des plaques comportant une surface munie d'éléments en relief, par exemple munie de picots, afin d'augmenter la surface d'échange avec les particules redox et de limiter les chemins électroniques entre les particules. Chaque compartiment anodique A et cathodique C comporte à son sommet une entrée (106,110) pour recevoir un flux entrant de particules (10,12), et à sa base une sortie (107,111) pour évacuer un flux sortant de particules (11,13).
5 Chaque lit de particules (104, 108) est mobile selon un écoulement gravitaire qui se fait depuis l'entrée (106, 110) du compartiment vers sa sortie (107, 111).

Dans le compartiment anodique A, l'électrode 104 est en contact avec le collecteur de courant 105 : le lit de particules est en contact avec le collecteur sur toute la hauteur de ce dernier. Il en est de même dans le compartiment cathodique C, où l'électrode positive 108
10 est en contact de la même manière avec le collecteur de courant 109.

L'ensemble formé par les compartiments et le séparateur, délimité de part et d'autre du séparateur par les collecteurs de courant, peut également être désigné sous le terme d'entrefer dans le domaine des procédés électrochimiques. Cet ensemble, ou entrefer, baigne tout entier dans l'électrolyte. Les particules redox 1 et 2 sous forme de lits sédimentés dans les compartiments ont une structure poreuse, ce qui permet qu'elles soient également imprégnées d'électrolyte, et sont électriquement conductrices, de manière à permettre le passage des électrons entre les particules en contact au sein du lit jusqu'au collecteur électrique.
15

20 Le système 1000 comprend également des moyens de régulation (non représentés) des flux entrant (10,12) et des flux sortant (11,13) des particules redox, afin de produire l'écoulement gravitaire donnant lieu à la sédimentation des particules dans chaque compartiment.

25 Les particules redox de premier type 1 et de deuxième type 2 sont respectivement stockées hors de la cellule 100 dans les réservoirs de stockage 112 et 113.

Selon l'invention, le stockage et la restitution d'énergie électrochimique sont réalisés en faisant circuler les particules redox 1 entre le réservoir de stockage 112 et le compartiment anodique A, et en faisant circuler les particules redox 2 entre le réservoir 113
30 et le compartiment cathodique C de la cellule 100.

Les réactions redox sont réalisées dans les compartiments anodique A et cathodique C de la cellule 100 afin de stocker ou de restituer de l'énergie électrochimique.

On détermine un flux entrant (10,12) et un flux sortant (11,13) pour chacun des premier et deuxième types de particules (1,2) de manière à créer un écoulement gravitaire des particules dans chacun des compartiments anodique A et cathodique C. Cet écoulement permet de former un lit mobile de particules sédimentées (104,108) dans chaque
5 compartiment, tel que les réactions redox et la conduction électrique sont assurées par percolation des électrons et de l'électrolyte 103 dans les particules sédimentées du lit mobile (104,108). En particulier, les particules 1 et 2 sont transportées depuis les réservoirs 112 et 113 jusqu'aux compartiments A et C où elles sédimentent, dans le sens où elles se déposent les unes sur les autres et s'entassent dans le compartiment, de manière à assurer une
10 percolation électrique jusqu'aux collecteurs de courant 105 et 109.

Comme illustré à la figure 2, où est représenté schématiquement en coupe un détail du compartiment cathodique C, les réactions redox à l'origine du fonctionnement de la batterie ont lieu au sein des particules de l'électrode sous forme de lit 108, les particules étant en contact les unes avec les autres, ce contact étant tel qu'une percolation électrique
15 est assurée dans le lit. Les flèches blanches en pointillé illustrent la percolation électrique avec le passage des électrons « e^- » d'une particule à l'autre, alors que les flèches noires en trait plein illustrent le passage des ions « i » de l'électrolyte au sein de particules poreuses pour participer aux réactions redox dans les particules.

Lors du processus de décharge du système 1000, la matière active de l'électrode
20 négative 104 s'oxyde en libérant des électrons collectés par le collecteur 105 et envoyés dans le circuit électrique extérieur (non représenté dans la figure 1), à l'instar de ce qui se produit dans un accumulateur électrochimique classique. A l'inverse, pendant la décharge, la matière active de l'électrode positive 108 se réduit en collectant des électrons provenant du collecteur 109. Pour permettre les réactions redox au sein des particules des électrodes, les
25 particules doivent être reliées électriquement au collecteur de courant, ce qui est assuré par la conductivité électrique des particules et par leur mise en contact au sein de lit (particules sédimentées). Les particules doivent de plus être accessibles aux ions de l'électrolyte qui participent à la réaction, ce qui est assuré par la porosité des particules. Les particules sont alors imprégnées d'électrolyte. Ces ions diffusent ainsi dans l'électrolyte entre les grains puis
30 dans la porosité des grains, jusqu'au lieu de la réaction d'oxydation ou de réduction.

La matière active « déchargée » formée par les particules 1 et 2 qui ont subi une oxydation ou une réduction est évacuée des compartiments A et C de manière continue au cours du processus de décharge, via les sorties 107 et 111 à la base des compartiments, et de la matière active « chargée » sous forme de particules 1 et 2 dans leur état d'oxydation

ou de réduction initial est introduite au sommet des compartiments, via les entrées 106 et 110.

Lors du processus de charge du système 1000, une source de courant (non représentée à la figure 1) est appliquée au système 1000 pour permettre aux réactions redox réversibles de se produire en sens inverse. Les particules 1 et 2 sont de nouveau mises en circulation pour permettre aux particules déchargées de se charger et aux particules chargées d'être évacuées et stockées dans les réservoirs 112 et 113.

On note que selon l'invention, et contrairement au fonctionnement de piles à combustible, la quantité de matière solide sous forme de particules redox, utilisée dans chacun des réservoirs et son compartiment réactionnel associé (anodique ou cathodique), est quasiment constante dans le temps. Les particules ne se consomment pas ; la matière active ne disparaît pas au cours du temps.

Parmi les avantages présentés par l'invention, on note la possibilité d'avoir une batterie avec une densité d'énergie améliorée comparativement aux batteries à flux redox connues mettant en œuvre des couples redox ou des polymères redox sous forme dissoute ou éventuellement dispersée, tout en limitant l'utilisation de métaux en tant que matière électro-active qui peuvent être toxiques, avoir un impact négatif sur l'environnement, et être onéreux.

Un autre avantage consiste à s'affranchir de l'utilisation de membranes échangeuses d'ions entre les compartiments anodique et cathodique, comme c'est le cas des batteries à flux redox classiques du type systèmes VRB, puisque les matières actives restent sous forme solide. Ainsi un simple séparateur isolant électrique, permettant une séparation physique de la matière active solide et perméable aux ions de l'électrolyte, mais sans différenciation dans le type d'ions transférés, tels que les séparateurs mis en œuvre dans les accumulateurs électrochimiques classiques, peut être utilisé à moindre coût.

On note également que la présente invention permet avantageusement, comparativement aux batteries à flux redox de type « slurry », de mettre en œuvre un électrolyte qui n'est pas rendu visqueux par la présence de particules en suspension. De ce fait, il y a peu de surcoût énergétique lié au pompage, dans le cas où celui-ci doit être mis en œuvre. En outre la conduction ionique de l'électrolyte n'est pas affectée comme cela peut être le cas lorsque l'électrolyte est visqueux, ralentissant le transport des ions. On rappelle en effet que les systèmes dits « slurry » sont des batteries à flux redox mettant en œuvre des couples redox de batteries classiques mis en suspension dans l'électrolyte en

circulation, tels que les couples utilisés dans les batteries Li-ion. La demande de brevet US2010/0047671 décrit par exemple une batterie à flux redox dans laquelle au moins une électrode comprend un électrolyte en circulation contenant des particules redox en suspension. Cet électrolyte particulier est désigné en tant que réactif semi-solide, et peut également être une suspension colloïdale, une émulsion, un gel, ou une micelle. Une difficulté majeure de ces systèmes slurry consiste à réaliser une suspension qui soit conductrice électriquement, ce qui est fait par exemple par ajout de particules conductrices telles que des particules de carbone, sans trop augmenter la viscosité pour permettre à la suspension de circuler. La viscosité importante de ce type de solutions ralentit également le transport des ions, ce qui nuit au bon déroulement des réactions redox et diminue les performances de la batterie. Ces systèmes slurry présentent également d'autres inconvénients, tels que la nécessité d'avoir des réservoirs de grandes dimensions pour stocker la matière active sous forme d'un mélange liquide-solide qui constitue un volume important, une nécessaire homogénéisation de la suspension, des risques d'écoulements hétérogènes.

Un autre avantage important de l'invention réside dans le fait que la phase liquide constituée par l'électrolyte est confinée au voisinage de la zone réactionnelle, e.g. les compartiments anodique A et cathodique C, et éventuellement à une zone plus étendue formée par une cuve dans laquelle plonge la cellule, et n'est donc pas stockée en grande quantité comme cela est le cas des batteries à flux redox classiques ou de type slurry. Le stockage limité de l'électrolyte permet d'améliorer la sécurité des batteries et de diminuer les risques environnementaux liés aux fuites possibles de liquides potentiellement toxiques et/ou inflammables.

Parmi encore d'autres avantages, on note que le transport des particules peut se faire, selon certains modes de réalisation présentés ci-après, de manière mécanique sans utilisation de pompes, par exemple à l'aide de systèmes de vis sans fin, ce qui simplifie la maintenance du système et diminue les coûts opératoires.

Le système selon l'invention peut comprendre une pluralité de cellules électrochimiques, comme dans le cas des batteries d'accumulateurs, ou dans le cas des batteries à flux classiques, montées en série pour obtenir des tensions élevées et ainsi obtenir une puissance adaptée à l'application visée. Dans ce cas, les cellules peuvent être côte à côte, et les compartiments anodique et cathodique de chaque cellule être alimentés par un réseau de distribution des particules. La mise en série peut se faire directement grâce

à la bipolarité des collecteurs de courant : le collecteur de l'électrode négative d'un compartiment peut être sur son autre face le collecteur de l'électrode positive du compartiment voisin. Les réservoirs sont de préférence communs aux différentes cellules.

Les dimensions d'un système selon l'invention peuvent aller, dans le cadre
5 d'applications industrielles, de quelques dm^3 à plusieurs centaines de m^3 .

La présente invention est particulièrement bien adaptée aux applications de stockage d'énergie stationnaire, telles que le stockage stationnaire de l'énergie électrique provenant de sources d'énergies renouvelables, de préférence de systèmes photovoltaïques
10 ou éoliens. La présente invention peut également être mise en œuvre dans d'autres applications de stockage stationnaire de l'énergie électrique telles que le stockage du surplus d'énergie électrique dans les centrales thermiques et nucléaires.

Ainsi, la présente invention porte également sur l'utilisation du système de stockage et de restitution d'énergie électrochimique décrit, comprenant de préférence une pluralité de
15 cellules électrochimiques, pour le stockage stationnaire de l'énergie électrique, avantageusement le stockage stationnaire de l'énergie électrique provenant de sources d'énergies renouvelables, de préférence provenant de systèmes photovoltaïques ou éoliens.

20 Particules de polymères redox

Polymères redox

Selon l'invention, les particules redox des électrodes négative et/ou positive comprennent un polymère redox.

On rappelle qu'un polymère est un matériau organique composé de longues
25 chaînes moléculaires appelées macromolécules. Elles sont constituées par la répétition d'une unité monomère (ou motif) selon un enchainement covalent.

Les polymères redox sont des polymères contenant des groupes électro-actifs qui peuvent réversiblement être réduits ou oxydés. Ces réactions redox, assorties d'un échange électronique, peuvent avoir lieu sur un groupe électro-actif organique ou sur un groupe
30 électro-actif inorganique ou organométallique. Les réactions redox peuvent intervenir sur la chaîne polymérique principale, comme c'est le cas des polymères quinone/hydroquinone, ou sur les chaînes latérales, comme par exemple dans le cas d'un polymère comportant des groupements latéraux organiques de type quinone ou viologène ou encore des groupements organométalliques de type ferrocène ou autres métaux chélatés Les polymères redox

peuvent être classés suivant la nature organique ou inorganique/organométallique du groupe électro-actif, comme cela est illustré par exemple dans les figures 2 et 3 de l'article de R. Garcia et D. Mecerreyes intitulé « Polymers with redox properties: materials for batteries, biosensors and more » (Polymer Chemistry, 2013, 4, 2206–2214).

5 Il est connu que les polymères redox peuvent présenter des propriétés de conductivité électronique très variables suivant la structure de la chaîne polymérique, possédant ou non des doubles liaisons conjuguées, la présence ou l'absence de groupes électro-actifs sur les chaînes latérales et leur état (oxydé ou réduit).

Les polymères redox utilisés dans le système et le procédé selon l'invention
10 peuvent être conducteurs électroniques. Ils peuvent être de bons conducteurs électroniques intrinsèques, par exemple en raison de la présence de doubles liaisons conjuguées. Ils peuvent avantageusement être choisis dans la liste non exhaustive suivante de polymères redox conducteurs électroniques: la polyaniline, le polypyrrole, le polythiophène. Les polymères redox des particules peuvent présenter une conductivité électronique adaptée à
15 leur utilisation dans une batterie telle que décrite, sans toutefois être de bons conducteurs intrinsèques (structure par exemple avec peu ou pas de doubles liaisons conjuguées, et/ou structure avec sites électro-actifs spatialement localisés), en raison d'un mécanisme connu de transport d'électrons de site électro-actif en site électro-actif (« hopping mode » en anglais), le long de la chaîne macromoléculaire (au sein de la molécule du polymère), ou
20 entre deux macromolécules (entre deux molécules du polymère).

De préférence, les polymères redox sont associés à un percolant électronique et/ou sont associés à un support intrinsèquement conducteur électronique, pour former des particules redox qui soient conductrices électriquement, comme décrit plus loin.

Selon l'invention, les polymères redox peuvent présenter un squelette (chaîne
25 polymérique principale) de nature différente. De préférence, les composés formant le squelette du polymère redox sont choisis parmi :

- les composés vinyliques, tels que :

- les polyoléfines, parmi lesquels le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), les polynorbornènes ;
 - 30 • les polymères aromatiques tels que le polystyrène et ses dérivés ;
 - les polyacrylates, les polyméthacrylates, par exemple le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), le polyacrylamide ;
 - l'acétate de polyvinyle (PVAc) ou l'alcool polyvinylique (PVA)
- les polymères obtenus par condensation ou addition tels que les polyimides

- les polysiloxanes ;
- les polyuréthanes, les polyvinyléthers, le polyacétylène, les polyalkylène glycols ;
- la polyaniline, le polypyrrole, les polythiophènes.

5 Plus préférentiellement, les polymères redox mis en œuvre selon l'invention ont un squelette formé par des composés vinyliques, notamment les polyacrylates, polyméthacrylates, le polyacrylamides, et le polystyrène.

Les exemples de composés cités pouvant former le squelette du polymère redox ne sont pas limitatifs.

10

Les polymères redox ayant un squelette tel que décrit ci-dessus peuvent comporter des groupements redox de nature différente. Ainsi, les polymères redox peuvent comprendre, sans être limitatif, les groupements suivants :

- les radicaux nitroxydes, tels que le (2,2,6,6-tétraméthylpipéridin-1-yl)oxy (TEMPO) et ses dérivés, le Di-tert-butyl nitroxyde et ses dérivés, par exemple le poly(2,2,6,6-tétraméthylpipéridinyloxy-méthacrylate de méthyle) (PTMA) ou le poly(N-2,2,6,6-tétraméthylpipéridinyloxy acrylamide ou le poly(para N-tétra-butyl,oxyamine styrène), le poly(4-vinylpyridine) ;
- les radicaux quinones, tels que les antharquinones, les naphthoquinones, le poly(5-amino-1,4 naphthoquinone) ;
- les radicaux quinoxalines ;
- les radicaux bipyridines, tels que la 4-4' bipyridine et ses dérivés, i.e. les viologènes, par exemple le poly(xylyviologène) ;
- le poly(2-phenyl-1,3-dithiolane) ;
- les radicaux métallomères, de préférence les ferrocènes tels que le poly(vinylferrocène), le poly(éthynylferrocène) et le polyferrocène ;
- les radicaux de type pyrazine, phenazine, verdazyl et leurs dérivés.

Les polymères redox mis en œuvre selon l'invention comprennent de préférence des groupements redox choisis parmi les radicaux nitroxydes, quinones, quinoxalines, bipyridines, e.g. viologènes, verdazyl et ferrocènes.

Mise en forme de polymères redox sous forme de particules

Les particules redox comprenant les polymères redox peuvent être fabriquées selon différents procédés, afin notamment de fournir des particules solides, de préférence
5 sensiblement sphériques, de taille adaptée au fonctionnement de la cellule, et qui soient électriquement conductrices, de porosité adaptée, et non solubles dans l'électrolyte.

En particulier, les particules redox des électrodes négative et/ou positive présentent les propriétés suivantes :

- les particules comprennent un polymère redox sous une forme solide, qui est un
10 polymère redox non soluble dans l'électrolyte ou mis en forme de manière à ne pas être soluble dans l'électrolyte, dans les conditions opératoires de la cellule électrochimique, que ce soit sous sa forme oxydée ou réduite. La matière active reste intègre au cours des cycles de charge/décharge, modulo un changement possible de densité ;

- les particules sont sous une forme solide. Elles sont ainsi mécaniquement
15 résistantes de manière à réduire leur érosion liée à leur mise en circulation et à leur mode de stockage au fur et à mesure des cycles ;

- les particules sont poreuses afin de permettre leur imprégnation par l'électrolyte pour un bon déroulement des réactions redox. Les particules ont de préférence une macroporosité pour favoriser la circulation d'électrolyte, et ont également de préférence une
20 mésoporosité pour maximiser la surface d'échange entre la matière active et l'électrolyte. La macroporosité est classiquement définie comme formée par des pores de taille supérieure à environ 50 nm, et la mésoporosité comme formée par des pores de taille comprise entre environ 2 nm et 50 nm. Des méthodes de détermination de la distribution de la taille de pores sont décrites dans les documents normatifs ISO 15901-1, ISO 15901-2 et ISO 15901-3 ;

- les particules sont conductrices électriquement, de préférence au niveau de leur
25 surface externe et également de préférence en leur sein, pour permettre d'une part le contact électrique entre les grains et d'autre part d'amener les électrons vers la matière active ;

- les particules ont une taille adaptée au fonctionnement de la cellule telle que
30 décrite. Elles doivent notamment avoir des dimensions suffisamment grandes pour permettre la sédimentation en phase liquide et pour permettre une séparation d'avec l'électrolyte lors de leur transport hors de la cellule, mais également des dimensions suffisamment petites et pour permettre le transfert ionique sans trop affecter la puissance du système pour que les transports ioniques se fassent sur des distances ne limitant pas la puissance du système. De

préférence, les particules ont une taille au moins 10 fois plus petite que la largeur définie entre le séparateur 102 et le collecteur de courant 105 ou 109, notamment afin d'assurer un bon écoulement des particules. Par exemple, les particules ont un diamètre moyen compris entre 100 μm et 5 mm, et de préférence compris entre 500 μm et 2 mm.

- 5 - les particules sont de préférence sensiblement sphériques pour faciliter leur circulation et la percolation dans les compartiments A et C.

Au moins un polymère redox est utilisé selon l'invention : au moins une des électrodes positive 108 ou négative 104 comprend un polymère redox. De préférence, 10 chacune des électrodes positive 108 et négative 104 comprend un polymère redox : le premier type de particules redox 1 et le deuxième type de particules redox 2 comprennent chacun un polymère redox. Le polymère redox du premier type de particules 1 a de préférence un potentiel redox éloigné du polymère redox du deuxième type de particules 2, et ont tous deux de préférence une densité d'énergie massique relativement importante, afin 15 de fournir une batterie de haute densité d'énergie et de puissance.

Selon l'invention, les particules peuvent être mises sous deux principales formes détaillées plus bas, chacune pouvant comprendre plusieurs variantes : (1) sous la forme de grains poreux formés par les polymères redox, sans support poreux, ou (2) sous la forme de 20 grains poreux formés par un support poreux renfermant les polymères redox.

Particules redox : grains poreux formés par des polymères redox, sans support poreux

Un première mise en forme principale consiste à former un grain avec un polymère 25 redox sans support poreux.

Le grain formé est solide, poreux, de préférence sensiblement sphérique, et présente les autres différentes propriétés décrites ci-dessus.

Les polymères redox sont mis sous forme de pseudo-sphères poreuses et solides.

Les grains de polymères redox peuvent être formés par moussage. Le moussage 30 consiste à formuler un polymère avec un agent de moussage, aussi communément appelé agent porogène, qui par dégradation thermique à une température modérée (inférieure à la température de dégradation du polymère redox) génère des composés gazeux aptes à provoquer le moussage.

Les polymères redox ayant généralement une conductivité électronique insuffisante, on vient charger la porosité du grain formé par le polymère redox, au moins en partie, avec une quantité adéquate d'un matériau conducteur électronique, tel que du noir de carbone. Si le polymère peut être extrudé, on peut par exemple obtenir le grain en mélangeant à chaud
5 le polymère et le percolant électronique, i.e. le noir de carbone, avec un agent porogène.

Afin de renforcer la conductivité électronique en surface du grain, on peut également recouvrir le grain par une couche solide conductrice électrique, poreuse et perméable aux ions contenus dans l'électrolyte, formant ainsi une structure de type noyau-coque (« core-shell » en anglais), grâce à une métallisation des grains ou la formation d'un
10 dépôt de carbone en surface des grains, afin d'accroître sensiblement les propriétés de transport électronique intergrains et assurer une réponse améliorée en puissance et en rendement énergétique du procédé de stockage. Les particules redox présentent ainsi une structure de type noyau-coque telle que représentée à la figure 7, où la coque 700 correspond à la couche solide en matériau électriquement conducteur, poreux et perméable
15 à l'électrolyte et ses ions, et la matière active 701, e.g. le(s) polymère(s) redox se situe(nt) à l'intérieur de cette coque 700.

Particules redox : grains poreux formés par un support poreux renfermant des polymères redox

20 Une deuxième mise en forme principale consiste à former un grain en associant un polymère redox à un support poreux conducteur électronique, ledit grain formé étant alors solide, poreux, de préférence sensiblement sphérique, et présentant les autres différentes propriétés décrites ci-dessus.

Différentes techniques peuvent être utilisées pour la fabrication de tels grains de
25 polymères redox avec support poreux.

Le support est de préférence une sphère constituée d'un matériau électronique conducteur, telle qu'une sphère de mousse métallique ou de mousse carbone, ladite mousse de carbone étant de préférence graphitique. L'utilisation d'un tel support conducteur a l'avantage de permettre l'usage de nombreux polymères, qu'ils soient conducteurs
30 électroniques ou non.

Tout autre matériau de conductivité électronique adaptée à son utilisation dans le système électrochimique selon l'invention et pouvant être mis sous la forme d'une particule poreuse peut convenir.

De préférence, on effectue un greffage de polymères redox sur le support poreux conducteur électronique.

Le greffage consiste à immobiliser par liaison de forte énergie (covalente, électrostatique etc.) une espèce chimique sur un support. Dans le cas présent il s'agit de greffer le polymère à la surface d'un support poreux conducteur. Le polymère redox est greffé sur le support poreux de manière à être présent dans le grain (dans les pores du grain).

Plusieurs méthodes de greffage sont envisageables, à condition que le polymère redox comporte des groupements fonctionnels adaptés. Par exemple, et sans être limitatifs, les techniques suivantes, bien connues en chimie, peuvent être employées :

- Sels de diazonium, physisorption par π - π stacking avec des groupements fonctionnels de type pyrène, chimie « click » qui consiste en la cyclisation entre un composé 1,3-dipolaire (azoture, diazoalcane, oxyde de nitrile) et un dipolarophile (alcyne, alcène), la cycloaddition entre un azoture et un alcyne conduisant à la formation d'une unité 1,2,3-triazole ;

- Dépôts successifs couche par couche d'un polycation, puis d'un polyanion ;

Les polymères redox peuvent également être associés au support poreux selon d'autres techniques :

- par réticulation du polymère dans la porosité du support. Dans ce cas, on peut imprégner le support avec une solution du polymère ou du monomère et avec un agent de réticulation. De manière générale la réticulation consiste en un couplage covalent de polymères avec un degré de fonctionnalité supérieur à 2 afin de former une structure tridimensionnelle covalente de masse molaire théorique infinie. Par exemple, on peut réaliser la réticulation d'un polymère vinylique par copolymérisation d'un monomère fonctionnalisé redox avec un monomère multifonctionnel comme le divinylbenzène ou encore, la réticulation par modification chimique d'un polymère.

La réticulation du polymère dans la porosité du support conduit à la formation in situ un réseau tridimensionnel (3D) du polymère. Le grain ainsi formé avec son réseau 3D du polymère dans la porosité est particulièrement intéressant pour limiter physiquement la solubilisation de polymères redox dans l'électrolyte lorsque lesdits polymères sont solubles dans l'électrolyte.

- par précipitation du polymère dans la porosité du support. Dans ce cas, on peut imprégner le support avec une solution de polymère redox (solvant adéquat) puis on le

sèche. Le polymère est alors déposé dans la porosité du support poreux. Dans le cas où les grains sont obtenus par cette technique de précipitation, on veillera à choisir un électrolyte pour la batterie qui ne soit pas un solvant du polymère redox.

- obtention d'un grain à partir de la réalisation d'une encre formée par le polymère redox en phase solvant, et comportant en outre un percolant électrique et éventuellement un liant supplémentaire, et de former des particules sphériques à partir de cette encre en enduisant ou en imprégnant des particules sphériques avec cette encre puis en séchant les particules. L'utilisation d'encres (matière redox en phase solvant avec un percolant électrique), est une méthode classique pour le dépôt de matière redox dans les batteries.

La figure 6 illustre des particules redox de type grains poreux formés par un support poreux renfermant des polymères redox. La particule redox 2 présente une structure en forme de sphère 600 obtenue à partir de la mise en forme de mousse conductrice 605, par exemple une mousse métallique ou de carbone, représentée en noir. La sphère 600 est remplie par la matière active 601, e.g. les polymères redox, représentée en gris. L'ensemble du grain est poreux. La porosité de la particule 2 est liée à celle de la mousse conductrice en tant que telle ainsi que la structure formée par les polymères redox au sein de la porosité initiale de la mousse conductrice.

L'invention n'exclut pas l'utilisation de couples redox solides autres que des polymères redox pour former des particules redox d'un compartiment de la cellule électrochimique alors que l'autre compartiment comprend des particules de polymères redox. Des exemples de tels couples sont donnés dans la demande de brevet français déposée sous le N° 15/56.883, et brièvement rappelés ci-dessous.

L'ensemble des couples redox des accumulateurs conventionnels peut être utilisé à condition de pouvoir être mis sous la forme de grains conducteurs électriques et non solubles présentant les propriétés mentionnées plus haut.

Une liste d'exemples de couples redox non exhaustive est donnée ci-dessous :

- des couples redox classiquement utilisés dans les batteries de type plomb-acide, tels que les couples redox Pb/PbSO_4 ou $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$, de préférence en association avec un électrolyte aqueux et comprenant de l'acide sulfurique H_2SO_4 ;

- des couples redox classiquement utilisés dans les batteries de type alcalin NiMH ou NiCd, par exemple le couple redox Cd/Cd(OH)_2 , un couple redox M/MH , M étant un

hydrure métallique, le couple redox $\text{NiOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$, de préférence en association avec un électrolyte aqueux et comprenant de l'hydroxyde de potassium KOH ;

- des couples redox de batteries de type lithium-ion (Li-ion) comprenant des matériaux d'intercalation des ions lithium, tels que des couples redox comportant du carbone, par exemple LiC_6/C_6 , des couples redox comportant du titanate de lithium, par exemple le couple redox $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, des couples redox comportant des alliages intermétalliques, par exemple des alliages associant le lithium avec le silicium (Si), l'étain (Sn), l'antimoine (Sb) ou l'aluminium (Al), des couples redox composites constitués de mélange des précédents couples avec le carbone comme Si/C, des oxydes de métaux de la familles des oxydes lamellaires 2D de type LiMO_2 avec M un métal tel que LiCoO_2 (LCO), $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA) et $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC), des composés de structure spinelle de type LiM_2O_4 , par exemple LiMn_2O_4 (LMO), des matériaux de type HV-spinel (High Voltage Spinel) de structure $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ comme $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$, des composés de la famille des olivines de type LiMPO_4 , comme LiFePO_4 (LFP), des alliages ou mélanges de plusieurs de ces matériaux nommés blend comme LMO blend NMC. L'électrolyte est dans ce cas un mélange de solvants organiques à base de carbonates d'alkyles et d'un sel dissous de type LiPF_6 .

Différents modes de fabrication de ces particules comprenant ce type de couples redox non polymères sont envisageables : un premier mode de fabrication consiste à mettre en forme un couple redox à la fois bon conducteur électronique à l'état oxydé et à l'état réduit, de manière à produire des sphères poreuses et solides. Par exemple, une formulation d'électrode classique d'accumulateur électrochimique, comprenant une concentration élevée en percolant électronique et comprenant un liant permettant d'obtenir une particule mécaniquement résistante peut être utilisée en tant que matériau pour former les particules redox. Un deuxième mode de fabrication consiste à imprégner des sphères de mousse métallique ou de mousse carbone, par un couple redox. Des additifs conducteurs électriques peuvent être ajoutés aux couples redox, par exemple de type noir de carbone. D'autres additifs de type liant, par exemple un polymère, peuvent être ajoutés aux couples redox. Ces types d'additifs se retrouvent sans les compositions d'électrodes d'accumulateurs électrochimiques classiques. Un troisième mode de fabrication consiste à réaliser une sphère formée d'un couple redox, bien percolée électriquement en son sein par l'ajout d'une quantité adéquate de percolant électrique, par exemple de type noir de carbone, et à recouvrir cette sphère par une couche solide conductrice électrique, poreuse et perméable

aux ions contenus dans l'électrolyte, telle qu'une couche composée de carbone. Les particules présentent ainsi une structure de type noyau-coque (core-shell).

D'autres couples redox de type molécules organiques peuvent également être utilisés pour former des particules redox d'un compartiment de la cellule électrochimique
5 alors que l'autre compartiment comprend des particules de polymères redox. Une technique de greffage des molécules redox organiques est dans ce cas requise pour former les particules, par exemple une technique d'électrogreffage par voie oxydante ou réductrice, un greffage chimique par chimie click ou à partir de sels de diazonium. Ces molécules organiques peuvent être des quinones, des quinoxalines, des nitroxydes, des métallocènes.

10 Dans ces modes de réalisation où la cellule électrochimique est en quelque sorte hybride, avec un premier type de particules comportant un polymère redox dans un compartiment et un deuxième type de particules non polymères redox (molécule organique redox non polymère ou couple redox métalliques), l'électrolyte est choisi de manière à être compatible avec les deux types de particules pour le fonctionnement de la batterie (nature du
15 solvant, sels dissous, pH).

Différents modes de réalisation du système et procédé selon l'invention

Différentes configurations du système selon l'invention sont possibles. Ainsi, l'électrolyte peut être statique dans les compartiments de la cellule électrochimique, ou être
20 mobile si le système comprend des moyens de circulation de l'électrolyte. Certaines configurations peuvent comprendre des moyens de transport mécaniques des particules redox, et d'autres des moyens de transport pneumatiques de celles-ci. Certaines configurations peuvent également comprendre deux réservoirs de stockage des particules, et d'autres quatre réservoirs permettant une séparation des particules réduites et oxydées
25 sortant des compartiments de la cellule.

Les figures 3 à 5 présentent des exemples de mode de réalisation, non limitatifs.

Selon un premier mode de réalisation, représenté schématiquement à la figure 3, le transport des particules redox 1 et 2 jusqu'aux réservoirs de stockages 312 et 313 se fait par
30 des moyens de transport mécanique, tel qu'un système de vis sans fin.

Le système 3000 comprend une cellule électrochimique 300 comportant une enceinte 301 formée des compartiments anodique A et cathodique C séparés par le séparateur 302 isolant électrique et perméable aux ions de l'électrolyte 303.

Le système est représenté comme fonctionnant dans le sens d'une décharge, tel que cela apparaît à travers le sens de circulation des électrons dans le circuit extérieur 317 relié aux collecteurs de courant 305 et 309 en contact avec les électrodes négative 304 et positive 308. Le circuit 317 permet la circulation des électrons produits à l'anode, générant
5 ainsi un courant. Le circuit 317 permet également de transmettre un courant débité par un générateur externe afin de recharger la batterie. Dans ce cas, le compartiment anodique est le lieu de réactions de réduction de la matière active des particules 1 de l'électrode négative, et le compartiment cathodique le lieu de réactions d'oxydation de particules redox de deuxième type 2.

10 Le système comprend une cuve 314 contenant l'électrolyte 303. L'enceinte 301 est plongée dans cette cuve, de manière à ce que l'électrolyte 303 baigne tout le lit de particules (304, 308) dans chacun des compartiments anodique A et cathodique C de l'enceinte 301. La cuve 314 comporte deux zones 315 et 316 séparées par une paroi 319 isolante électriquement et résistante chimiquement à l'électrolyte, et respectivement en
15 communication avec le compartiment anodique A et le compartiment cathodique C.

Les particules de premier type 1 de l'électrode négative 304 sont injectées par le haut de l'entrefer, au niveau de l'entrée 306 du compartiment anodique A, via des moyens d'alimentation de type conduites 320, de préférence positionnés en bas du réservoir de stockage 312, qui comportent des moyens de régulation 321 du flux entrant de particules,
20 par exemples des vannes mécaniques. Le lit de particules sédimentées 304 descend progressivement en même temps que les particules 1 subissent une oxydation libérant des électrons dans le système. Les particules 1 oxydées sont évacuées par la sortie 307, comportant des moyens de régulation 318 du flux sortant, de type vanne mécanique, et sont recueillies dans la zone 315 de la cuve 314, où elles s'accumulent au fond de la cuve. Les
25 particules 1 oxydées sont transportées depuis le fond de la cuve jusqu'au réservoir 312 par un dispositif comprenant une vis sans fin, permettant aux particules de s'égoutter lorsqu'elles montent dans la vis. L'électrolyte reste ainsi dans la cuve 314.

Dans le réservoir 312, les particules redox sous leur forme réduite se situent généralement en bas du réservoir, et les particules redox oxydées en haut du réservoir suite
30 à un fonctionnement prolongé en décharge. Des moyens de brassage des particules, tels que des hélices, peuvent éventuellement être montés dans le réservoir, afin d'assurer le mélange des particules si l'enchaînement des phases de charge et décharge nécessite l'apport de particules disponibles pour la recharge.

La même configuration et le même principe s'applique aux particules de deuxième type 2 de l'électrode positive 308, qui sont injectées dans le compartiment cathodique C au niveau de l'entrée 31, sous leur forme oxydée, qui subissent une réduction lors de leur progression vers le bas du compartiment. Les particules 2 sont recueillies sous leur forme
5 réduite dans la zone 316 au fond de la cuve 314, via la sortie 311 du compartiment cathodique C. Les particules 2 réduites sont alors transportées jusqu'au réservoir 313 de la même manière que les particules de premier type 1.

Selon une variante du système représenté avec les deux réservoirs 312 et 313, le système comprend quatre réservoirs de stockage, deux pour chaque type de particules
10 redox, permettant ainsi de séparer les circuits de particules redox oxydées et réduites pour chaque type de particules. Dans ce cas, pour un type de particule donné 1 ou 2, chaque réservoir alimente indépendamment par des moyens d'alimentation propres le compartiment associé de la cellule.

Lors de la recharge du système, les particules 1 de l'électrode négative sous forme
15 oxydée, ou partiellement oxydée, sont injectées par le haut de l'entrefer. Les particules 1 subissent une réduction grâce à une alimentation électrique placée sur le circuit extérieur 317 qui injecte des électrons via le collecteur 305. Les particules redox de deuxième type 2 de l'électrode positive, envoyées sous une forme réduite ou partiellement réduite dans le compartiment cathodique C, subissent dans le même temps une oxydation et des électrons
20 sont émis et collectés au collecteur 309.

Le système selon l'invention peut en outre comprendre des moyens de circulation de l'électrolyte pour faire circuler l'électrolyte hors de l'enceinte 101, afin notamment d'homogénéiser la concentration en ions aux interfaces et améliorer le fonctionnement et la
25 puissance du système. Dans ce cas, la solution électrolytique est en mouvement dans chacun des compartiments anodique A et cathodique C, et circule entre chacun des compartiments et une zone de stockage de l'électrolyte. Cette zone de stockage de l'électrolyte peut être une partie du réservoir de stockage des particules, comme cela est le cas du deuxième mode de réalisation, décrit ci-dessous en relation avec la figure 4, ou peut
30 être une zone de récupération en aval de l'enceinte, distincte des réservoirs de stockage des particules, comme cela est le cas du troisième mode de réalisation, décrit ci-dessous en relation avec la figure 5.

Selon un deuxième mode de réalisation, illustré à la figure 4, le système 4000 est sensiblement identique à celui de premier mode de réalisation pour ce qui est de la cellule 400 et de l'enceinte 401 plongeant dans une cuve 414. La partie descriptive en relation avec les références 300 à 321 est identique pour les objets identifiés sous les références 400 à 421 et n'est pas reprise ici.

Selon ce deuxième mode de réalisation, les moyens de circulation de l'électrolyte comprennent un système de conduites 422 et 423 munies de pompes 425 et 424. La conduite 422 munie de la pompe 425 permet d'assurer le transport d'un mélange comprenant l'électrolyte 403 et les particules de premier type 1 depuis la zone 415 de la cuve 414 jusqu'au réservoir 412. De même, la conduite 423 munie de la pompe 424 assure le transport d'un mélange comprenant l'électrolyte 403 et les particules de premier type 2 depuis la zone 416 de la cuve 414 jusqu'au réservoir 413.

Dans les réservoirs 412 et 413, des moyens de séparation 427, par exemple un tamis adapté à la taille des particules redox mises en œuvre, permettent de séparer les particules de l'électrolyte 403 contenues dans chacun des mélanges liquide/solide extrait de la cuve. De préférence, les tamis sont positionnés dans la partie inférieure des réservoirs, le stockage de l'électrolyte occupant un volume mineur comparativement au volume de stockage des particules. La partie des réservoirs servant au stockage de l'électrolyte 403 est reliée fluidiquement à la cuve 414 : des moyens d'introduction (425,426) de l'électrolyte 403, de type conduites, relient la partie basse des réservoirs à la cuve 414. L'introduction de l'électrolyte peut se faire directement dans les compartiments anodique A et cathodique C de la cellule 400, ou se faire dans les zones 415 et 416 de la cuve 414.

Selon un troisième mode de réalisation, illustré à la figure 5, le système 5000 est sensiblement identique à celui de premier mode de réalisation pour ce qui est de la cellule 500. La partie descriptive en relation avec les références 300 à 313, 317 et 3181 est identique pour les objets identifiés sous les références 500 à 513, 517 et 518 et n'est pas reprise ici.

Selon ce troisième mode de réalisation, les moyens de circulation de l'électrolyte comprennent un système de conduites 526 qui transportent l'électrolyte 503 évacué des compartiments anodique A et cathodique C en même temps que les particules 1 et 2, et récupéré dans un dispositif de récupération en aval des sorties (507,511). Le dispositif de récupération permet également de récupérer les particules redox et de les séparer de l'électrolyte afin de les recueillir dans deux zones séparées 515 et 516. Le dispositif de

récupération comporte ainsi un récipient 514 muni d'un fond 524 surmonté d'un tamis 525 pour retenir les particules de premier type 1 et de deuxième type 2 respectivement dans la zone 515 et la zone 516, et pour laisser passer l'électrolyte 503 dans le fond 524 du récipient.

5 Le système de conduites 526 comprend au moins une pompe 527 pour transporter l'électrolyte 503 depuis le fond 524 du récipient 514 jusqu'en tête des compartiments anodique A et cathodique C de l'enceinte 501.

 Le transport des particules de premier type 1 et de deuxième type 2 se fait de la même manière que pour le premier mode de réalisation, à l'aide de moyens de transports
10 mécaniques tel qu'un système de vis sans fin, amenant les particules depuis les zones 515 et 516 du dispositif de récupération jusqu'aux réservoirs 512 et 513

REVENDICATIONS

1. Système de stockage et de restitution d'énergie électrochimique à flux de particules redox (1000,3000,4000,5000) comportant :

5 - au moins une cellule électrochimique (100,300,400,500) comprenant une enceinte (101,301,401,501) formée par un compartiment anodique (A) et un compartiment cathodique (C) contenant un électrolyte et séparés par un séparateur (102,302,402,502) isolant électrique et perméable aux ions contenus dans l'électrolyte, ledit séparateur étant disposé selon un axe sensiblement vertical ;

10 ○ ledit compartiment anodique (A) comprenant une électrode négative (104,304,404,504) sous forme d'un lit d'un premier type de particules redox (1) sédimentées baignant dans l'électrolyte (103,303,403,503), ledit compartiment anodique (A) étant défini entre ledit séparateur (102,302,402,502) et un premier collecteur de courant électrique (105,305,405,505) en contact avec ladite électrode négative (104,304,404,504), et ledit compartiment anodique comprenant une entrée
15 (103,306,406,506) à son sommet et une sortie (107,307,407,507) à sa base pour respectivement recevoir et évacuer un flux entrant (10) et un flux sortant (11) du premier type de particules redox (1);

20 ○ ledit compartiment cathodique (C) comprenant une électrode positive (108,308,408,508) sous forme d'un lit d'un deuxième type de particules redox (2) sédimentées baignant dans l'électrolyte (103,303,403,503), ledit compartiment cathodique (C) étant défini entre ledit séparateur (102,302,402,502) et un deuxième collecteur de courant électrique (109,309,409,509) en contact avec ladite électrode positive (108,308,408,508), et ledit compartiment cathodique comprenant une entrée
25 (110,310,410,510) à son sommet et une sortie (111,311,411,511) à sa base pour respectivement recevoir et évacuer un flux entrant (12) et un flux sortant (13) du deuxième type de particules redox (2) ;

30 ○ lesdits lits du premier et deuxième type de particules étant mobiles selon un écoulement gravitaire depuis l'entrée (106,110,306,310,406,410,506,510) vers la sortie (107,111,307,311,407,411,507,511) de chacun des compartiments anodique (A) et cathodique (C), et lesdites particules de premier type (1) et de deuxième type (2) étant électriquement conductrices ;

- des moyens de régulation (318,321,418,421,518,521) des flux entrant (10,12) et des flux sortant (11,13) des particules redox de premier type (1) et de deuxième type (2) ;

- un premier réservoir de stockage (112,312,412,512) pour le premier type de particules redox (1), ledit premier réservoir étant en communication avec le compartiment anodique (A) ;

5 - un deuxième réservoir de stockage (113,313,413,513) pour le deuxième type de particules redox (2), ledit deuxième réservoir étant en communication avec le compartiment cathodique (C) ;

lesdites particules redox de premier type (1) et/ou lesdites particules redox de deuxième type (2) comprenant un polymère redox.

10 2. Système selon la revendication 1, dans lequel ledit polymère redox est non soluble dans l'électrolyte ou mis en forme de manière à ne pas être soluble dans l'électrolyte.

3. Système selon la revendication 1 ou 2, dans lequel les particules redox de premier type (1) et/ou de deuxième type (2) sont des grains solides et poreux, de préférence
15 sensiblement sphériques, formés par moussage dudit polymère redox, et comportant un percolant électronique, tel que du noir de carbone.

4. Système selon la revendication 3, dans lequel les grains sont recouverts d'une couche solide en matériau électriquement conducteur, poreux et perméable à l'électrolyte et
20 ses ions.

5. Système selon la revendication 1 ou 2, dans lequel les particules redox de premier type (1) et/ou de deuxième type (2) sont des grains solides et poreux, de préférence sensiblement sphériques, formés par un support poreux conducteur comprenant un
25 polymère redox.

6. Système selon la revendication 5, dans lequel les particules redox de premier type (1) et/ou de deuxième type (2) sont obtenues par greffage d'un polymère redox sur ledit support poreux, ou par réticulation dudit polymère redox dans le support poreux, ou par
30 précipitation dudit polymère redox dans ledit support poreux, ou encore par enduit ou imprégnation du support poreux par une encre comportant ledit polymère redox et un percolant électronique.

7. Système selon l'une quelconque des revendications 5 et 6, dans lequel le support poreux est une sphère constituée d'un matériau conducteur électronique et renfermant ledit polymère redox, de préférence une sphère de mousse métallique ou de mousse de carbone, ladite mousse de carbone étant de préférence graphitique.

5

8. Système selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ledit polymère redox a un squelette vinylique choisi dans le groupe constitué par les polyacrylates, les polyméthacrylates, le polyacrylamide et le polystyrène, et comprend des groupements redox choisis dans le groupe constitué par les radicaux nitroxydes, quinones, quinoxalines, bipyridines, e.g. viologènes, verdazyl et ferrocènes.

10

9. Système selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel ledit polymère est conducteur électronique, de préférence choisi dans le groupe constitué par la polyaniline, le polypyrrole, le polythiophène.

15

10. Système selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel les particules redox de premier type (1) ont une taille au moins 10 fois plus petite qu'une première largeur définie entre le séparateur (102,302,402,502) et le premier collecteur de courant (105,305,405,505), et les particules redox de deuxième type (2) ont une taille au moins 10 fois plus petite qu'une deuxième largeur définie entre le séparateur (102,302,402,502) et le deuxième collecteur de courant (109,309,409,509), les particules redox de premier type (1) et les particules redox de deuxième type (2) ayant de préférence un diamètre moyen compris entre 100 μm et 5 mm, et plus préférentiellement compris entre 500 μm et 2 mm.

20

25

11. Système selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le premier type de particules redox (1) et le deuxième type de particules redox (2) comprennent chacun un polymère redox.

30

12. Système selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant en outre des moyens de circulation de l'électrolyte pour faire circuler l'électrolyte (403,503) hors de ladite enceinte (401,501).

13. Système selon la revendication 12, comprenant en outre :

- une cuve (414) contenant l'électrolyte (403) et comportant une première zone (415) communiquant avec la sortie (407) du compartiment anodique (A) pour recueillir le flux sortant du premier type de particules redox (1) et une deuxième zone (416) communiquant avec la sortie (411) du compartiment cathodique (C) pour recueillir le flux sortant du deuxième type de particules redox (2), lesdites première et deuxième zones (415,416) étant séparées par une paroi (419) ;

- une première conduite (422) munie d'une première pompe (425) pour assurer le transport d'un premier mélange comprenant l'électrolyte (403) et les particules redox de premier type (1) depuis la première zone (415) de la cuve (414) jusqu'au premier réservoir (412) ; et

- une deuxième conduite (423) munie d'une deuxième pompe (424) pour assurer le transport d'un deuxième mélange comprenant l'électrolyte (403) et les particules redox de deuxième type (2) depuis la deuxième zone (416) de la cuve (414) jusqu'au deuxième réservoir (413) ;

- des moyens de séparation (427), tel qu'un tamis, dans chacun des réservoirs (412,413) pour séparer les particules de l'électrolyte (403) contenus dans chacun des premier et deuxième mélanges,

- des moyens d'alimentation (420) reliant respectivement le premier réservoir (412) au compartiment anodique (A) et le deuxième réservoir (413) au compartiment cathodique (C) pour alimenter ledit compartiment anodique (A) en particules redox de premier type (1) et ledit compartiment cathodique (C) en particules redox de deuxième type (2), lesdits moyens d'alimentation (420) comprenant les moyens de régulation (421) du flux entrant de particules redox ;

- des moyens d'introduction (425,426) de l'électrolyte (403) issu des réservoirs (412,413) dans ladite cuve (414) ; et dans lequel les moyens de circulation de l'électrolyte comprennent les première et deuxième conduites (422,423) et les moyens d'introduction de l'électrolyte (420).

14. Système selon la revendication 12, comprenant en outre :

- un dispositif de récupération de l'électrolyte (503) et des particules redox, ledit dispositif de récupération étant positionné en aval des sorties (507,511) des compartiments anodique (A) et cathodique (C), ledit dispositif de récupération comportant un récipient (514) muni d'un fond (524) surmonté d'un tamis (525) pour retenir les particules redox de premier type (1) et de deuxième type (2) dans deux zones séparées (515,516) du récipient (514) recevant chacune un type de particules redox, et pour laisser passer l'électrolyte (503) dans le fond (524) du récipient (514) ; et

- un système de conduites (526) muni d'une pompe (527) pour transporter l'électrolyte (503) depuis le fond (524) du récipient (514) jusqu'en tête des compartiments (A,C) de l'enceinte (501) ;

les moyens de circulation de l'électrolyte (503) comprenant ledit système de conduites (526).

5

15. Système selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, comprenant en outre :

- une cuve (314,414) contenant l'électrolyte (303,403) et comportant une première zone (315,415) communiquant avec la sortie (307,407) du compartiment anodique (A) pour recueillir le flux sortant du premier type de particules redox (1) et une deuxième zone (316,416) communiquant avec la sortie (311,411) du compartiment cathodique (C) pour recueillir le flux sortant du deuxième type de particules redox (2), lesdites première et deuxième zones (315,415,316,416) étant séparées par une paroi (319,419) ;

10

- des premier moyens de transport (322,422,425) du premier type de particules redox (1) depuis ladite cuve (314,414) jusqu'au premier réservoir (312,412) ;

15

- des deuxième moyens de transport (323,423,424) du deuxième type de particules redox (2) depuis ladite cuve (314,414) jusqu'au deuxième réservoir (313,413) ;

- des moyens d'alimentation (320,420) reliant respectivement le premier réservoir (312,412) au compartiment anodique (A) et le deuxième réservoir (313,413) au compartiment cathodique (C) pour alimenter ledit compartiment anodique (A) en particules de premier type (1) et ledit compartiment cathodique (C) en particules de deuxième type (2), lesdits moyens d'alimentation (320,420) comprenant les moyens de régulation (32,4211) du flux entrant de particules.

20

16. Système selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel lesdits premier et/ou deuxième moyens de transport sont mécaniques (322,323), et comprennent de préférence un système de vis sans fin.

25

17. Système selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le premier réservoir de stockage (112,312,412,512) et/ou le deuxième réservoir de stockage (113,313,413,513) comprend des moyens de brassage des particules.

30

18. Procédé de stockage et de restitution d'énergie électrochimique mettant en œuvre un système (1000,3000,4000,5000) selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel :

- 5 - on fait circuler le premier type de particules redox électriquement conductrices (1) entre le premier réservoir de stockage (112,312,412,512) et le compartiment anodique (A) de la cellule électrochimique (100,300,400,500), et on fait circuler le deuxième type de particules redox électriquement conductrices (2) entre le deuxième réservoir de stockage (113,313,413,513) et le compartiment cathodique (C) de ladite cellule (100,300,400,500), ledit premier type de particules (1) et/ou ledit deuxième type de particules (2) comprenant un
10 polymère redox ;
- on réalise des réactions redox dans les compartiments anodique (A) et cathodique (C) de ladite cellule (100,300,400,500) et on collecte le courant généré par les réactions redox au moyen des collecteurs de courant (105,109,305,309,405,409,505,509) afin de stocker ou de restituer de l'énergie électrochimique ;
- 15 - on détermine le flux entrant (10,12) et le flux sortant (11,13) pour chacun des premier et deuxième types de particules (1,2) de manière à créer un écoulement gravitaire desdites particules dans chacun desdits compartiments anodique (A) et cathodique (C) pour former le lit mobile de particules sédimentées (104,108,304,308,404,408,504,508) tel que les réactions redox et la conduction électrique sont assurées par percolation des électrons et de
20 l'électrolyte (103,303,403,503) dans les particules sédimentées du lit mobile (104,108,304,308,404,408,504,508).

19. Utilisation d'un système de stockage et de restitution d'énergie électrochimique selon l'une des revendications précédentes 1 à 17, comprenant de préférence une pluralité de
25 cellules électrochimiques, pour le stockage stationnaire de l'énergie électrique, de préférence le stockage stationnaire de l'énergie électrique provenant de sources d'énergies renouvelables, de préférence provenant de systèmes photovoltaïques ou éoliens.

1 / 5

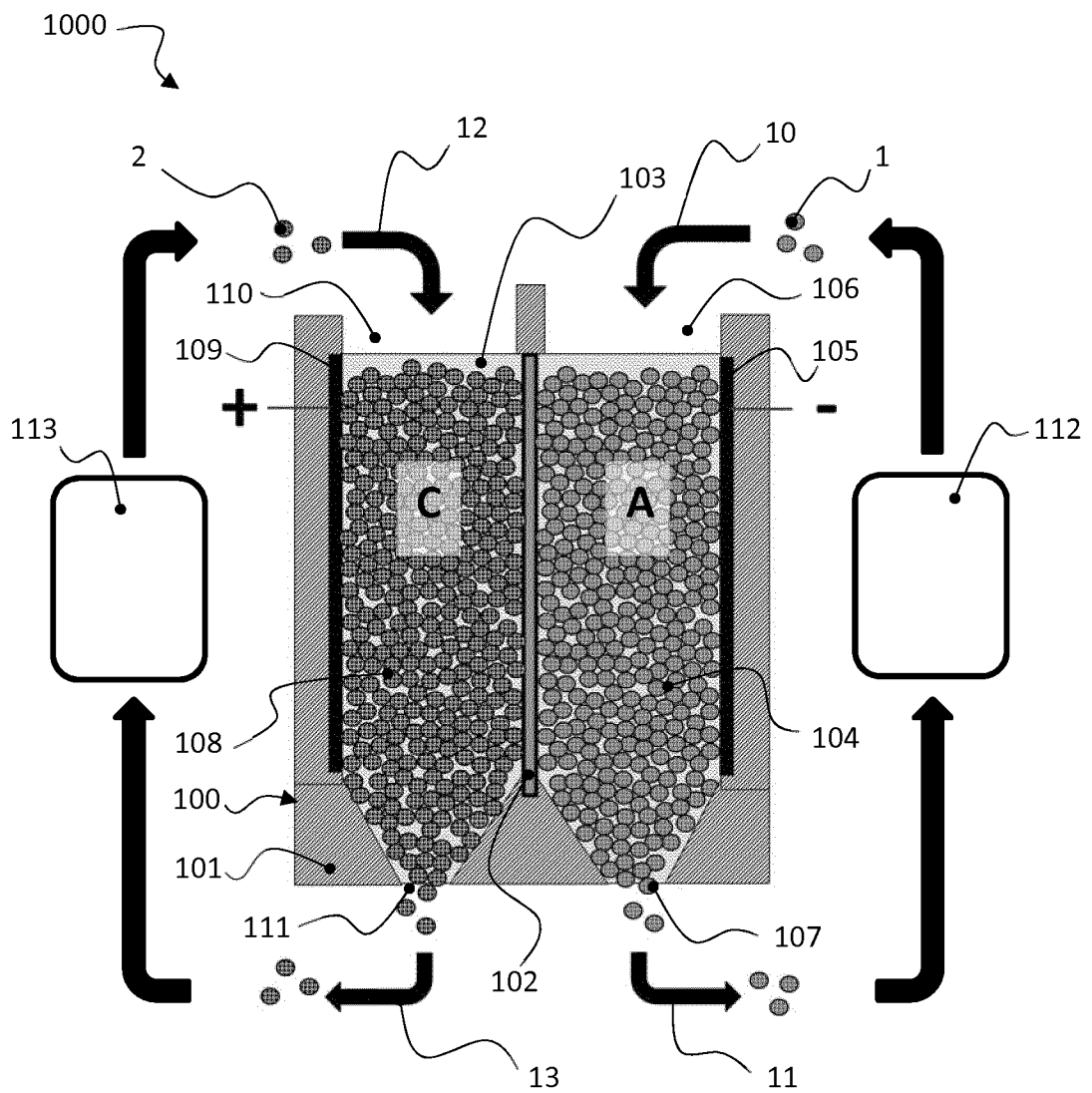


FIG. 1

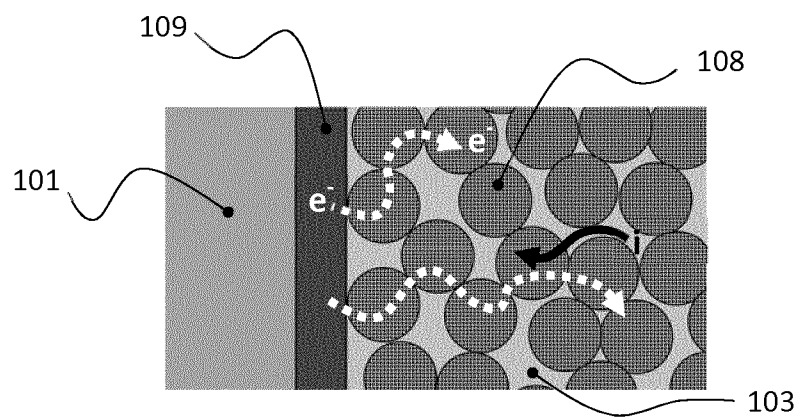


FIG. 2

2 / 5

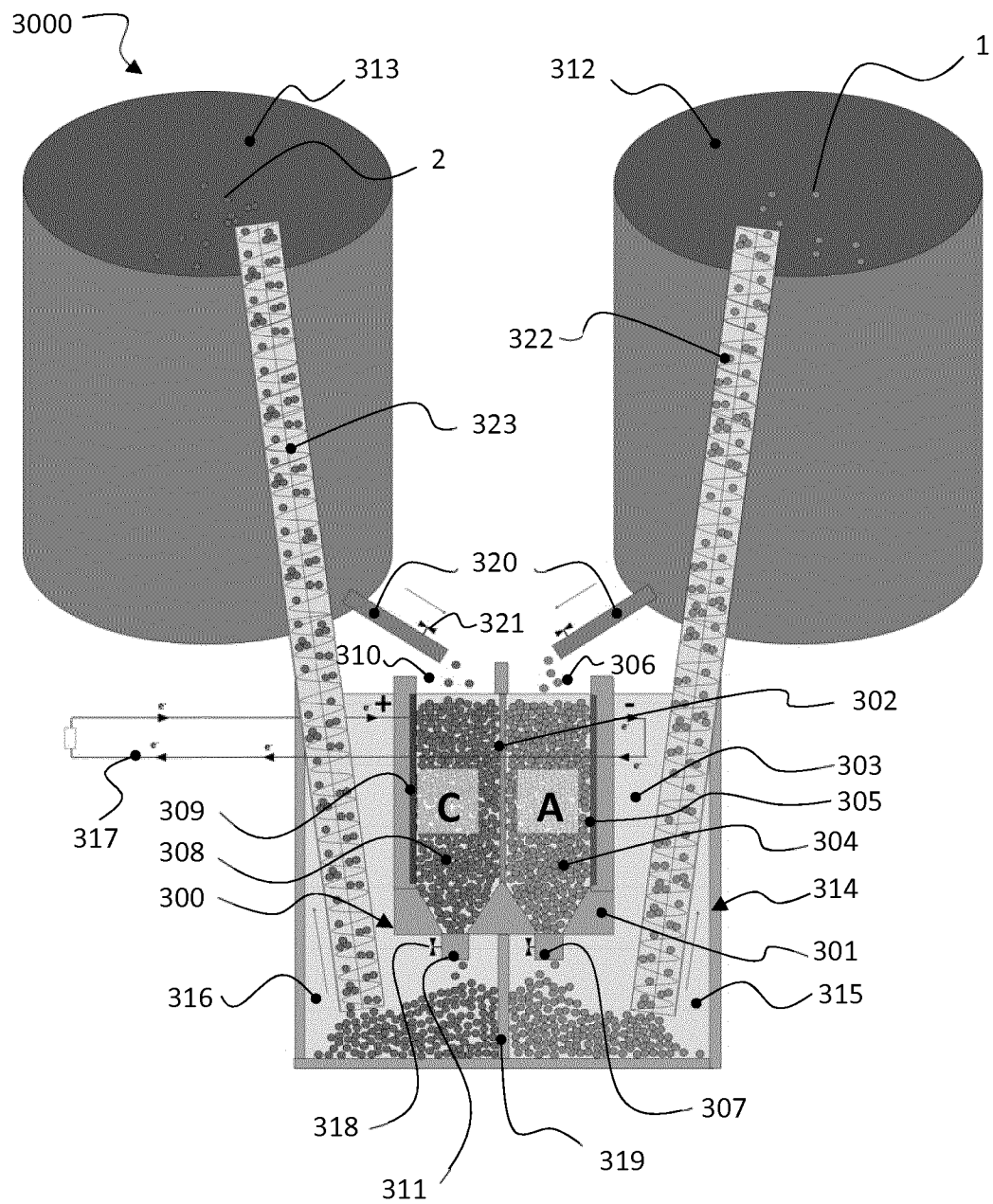


FIG. 3

3 / 5

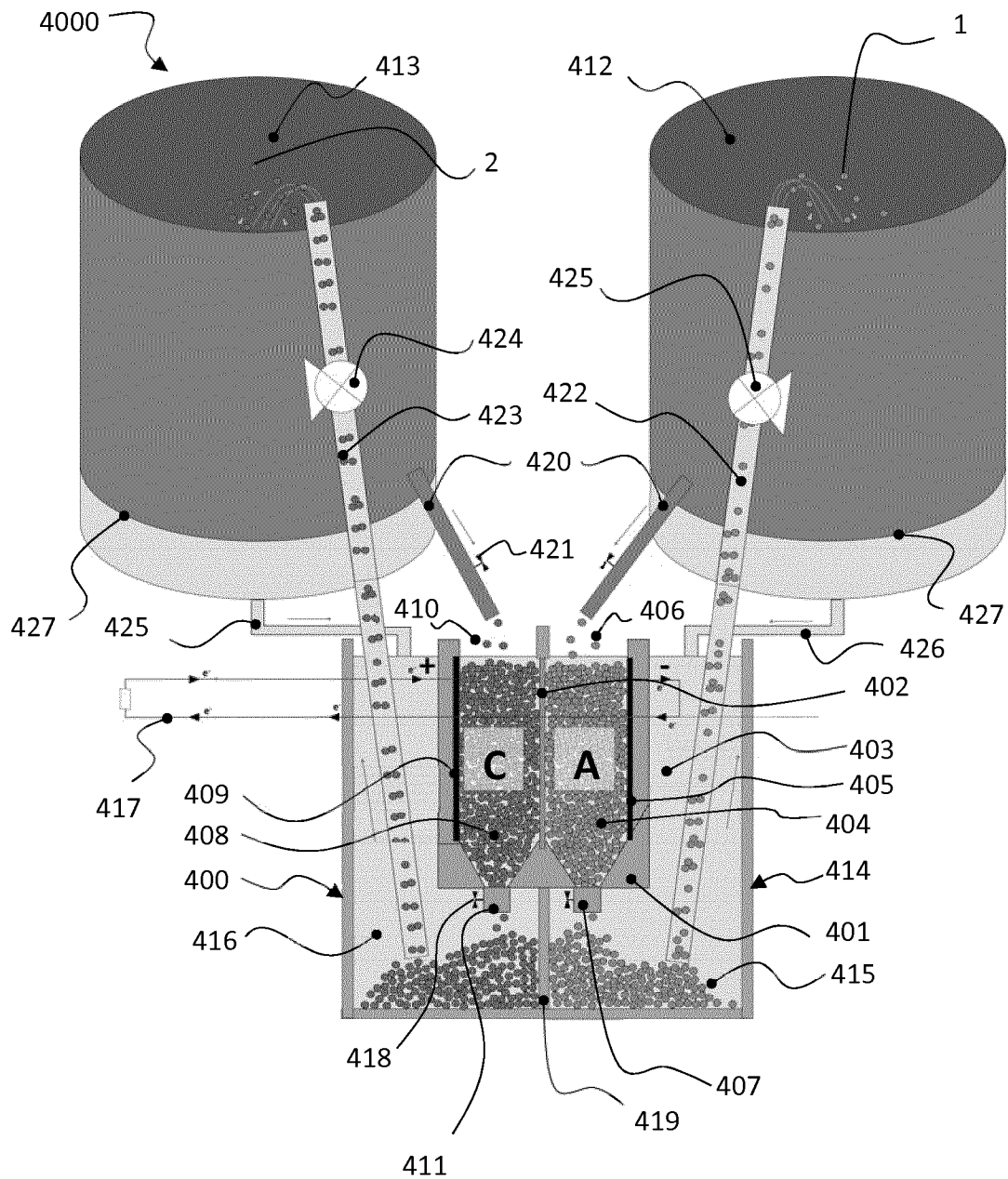


FIG. 4

4 / 5

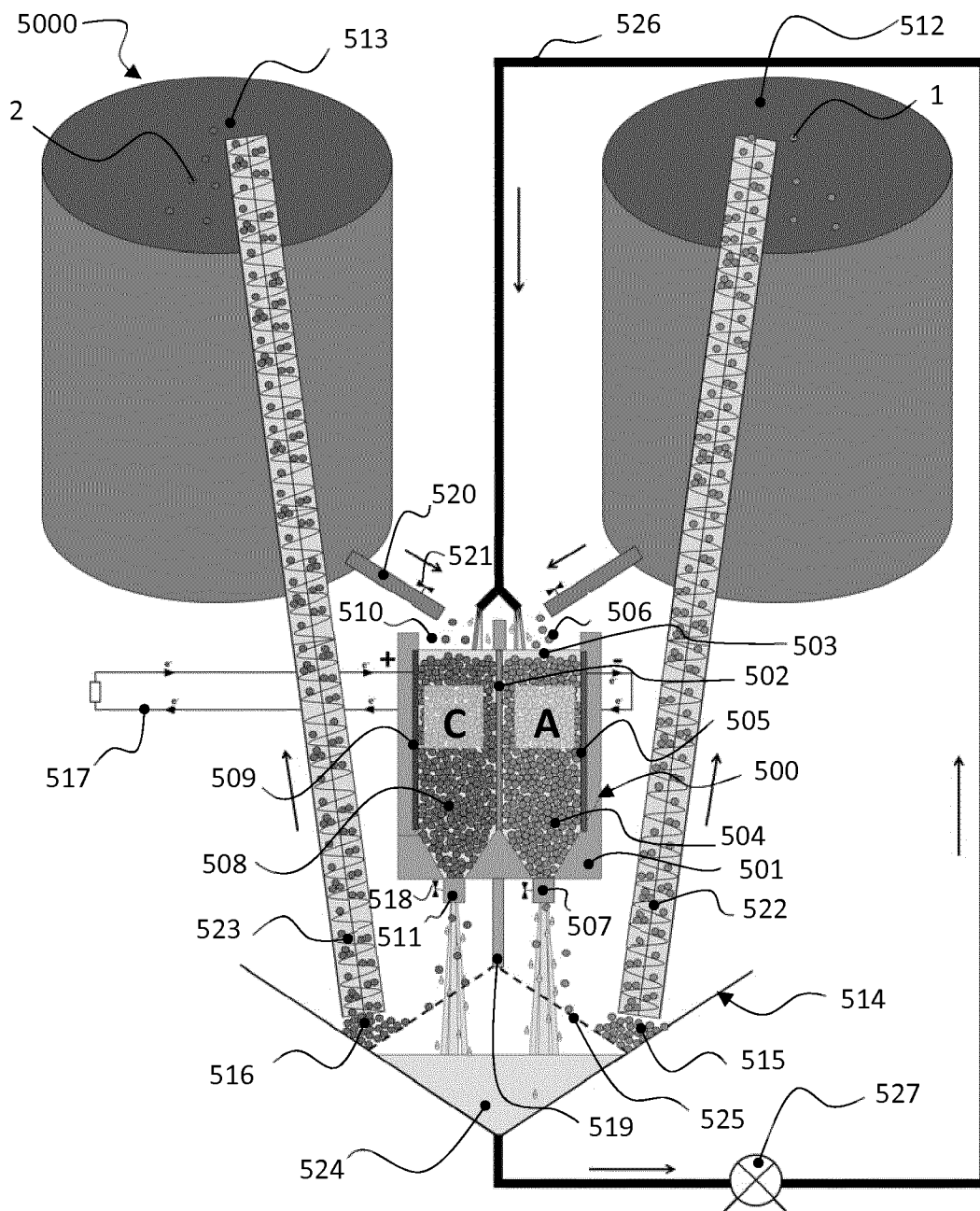


FIG. 5

5 / 5

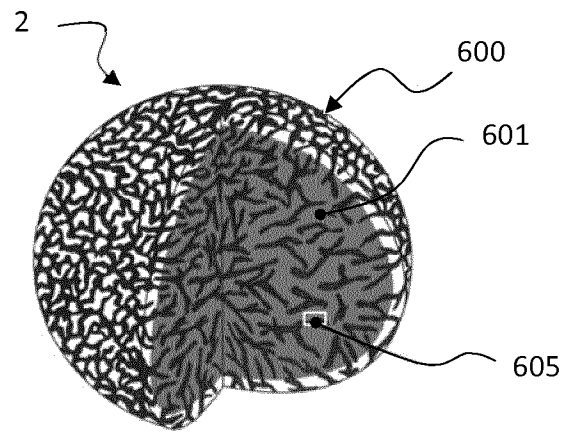


FIG. 6

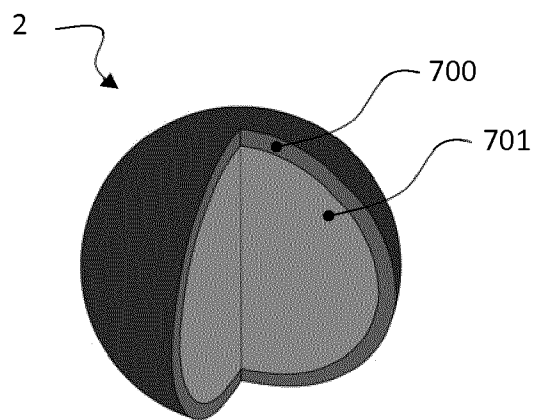


FIG. 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/057719

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. H01M4/36 H01M8/18 H01M8/20 H01M8/22
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 2012/088442 A2 (24M TECHNOLOGIES INC [US]; CHIANG YET-MING [US]; CARTER WILLIAM CRAIG) 28 June 2012 (2012-06-28)	18
Y	paragraph [0121] - paragraph [0129] paragraph [0161] - paragraph [0180]	1-13,19
X	US 2014/170524 A1 (CHIANG YET-MING [US] ET AL) 19 June 2014 (2014-06-19)	18
Y	paragraph [0039] - paragraph [0046] paragraph [0057] - paragraph [0060] paragraph [0084] - paragraph [0098]	1-13,19
X	WO 2009/151639 A1 (MASSACHUSETTS INST TECHNOLOGY [US]; A123 SYSTEMS [US]; CHIANG YET-MING) 17 December 2009 (2009-12-17) cited in the application paragraph [0071] - paragraph [0088]	1,18,19



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 April 2017

Date of mailing of the international search report

02/05/2017

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

Wiedemann, Eric

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/057719

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2012088442 A2	28-06-2012	EP 2656428 A2	30-10-2013
		JP 2014513857 A	05-06-2014
		US 2014030623 A1	30-01-2014
		WO 2012088442 A2	28-06-2012

US 2014170524 A1	19-06-2014	CA 2895142 A1	19-06-2014
		CN 105074965 A	18-11-2015
		EP 2932542 A1	21-10-2015
		JP 2016500465 A	12-01-2016
		KR 20150104109 A	14-09-2015
		US 2014170524 A1	19-06-2014
		US 2015280267 A1	01-10-2015
		US 2016056491 A1	25-02-2016
		US 2017033390 A1	02-02-2017
		WO 2014093876 A1	19-06-2014

WO 2009151639 A1	17-12-2009	CA 2727399 A1	17-12-2009
		CN 102119461 A	06-07-2011
		CN 106099151 A	09-11-2016
		EP 2297810 A1	23-03-2011
		EP 2684734 A1	15-01-2014
		JP 5575757 B2	20-08-2014
		JP 6045516 B2	14-12-2016
		JP 2011524074 A	25-08-2011
		JP 2014116318 A	26-06-2014
		JP 2015195230 A	05-11-2015
		KR 20110056373 A	27-05-2011
		US 2010047671 A1	25-02-2010
		WO 2009151639 A1	17-12-2009

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2017/057719

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. H01M4/36 H01M8/18 H01M8/20 H01M8/22 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 2012/088442 A2 (24M TECHNOLOGIES INC [US]; CHIANG YET-MING [US]; CARTER WILLIAM CRAIG) 28 juin 2012 (2012-06-28)	18
Y	alinéa [0121] - alinéa [0129] alinéa [0161] - alinéa [0180]	1-13, 19

X	US 2014/170524 A1 (CHIANG YET-MING [US] ET AL) 19 juin 2014 (2014-06-19)	18
Y	alinéa [0039] - alinéa [0046] alinéa [0057] - alinéa [0060] alinéa [0084] - alinéa [0098]	1-13, 19

X	WO 2009/151639 A1 (MASSACHUSETTS INST TECHNOLOGY [US]; A123 SYSTEMS [US]; CHIANG YET-MING) 17 décembre 2009 (2009-12-17) cité dans la demande alinéa [0071] - alinéa [0088]	1, 18, 19

☐ 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 avril 2017		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 02/05/2017
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 Wiedemann, Eric

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2017/057719

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2012088442 A2	28-06-2012	EP 2656428 A2	30-10-2013
		JP 2014513857 A	05-06-2014
		US 2014030623 A1	30-01-2014
		WO 2012088442 A2	28-06-2012

US 2014170524 A1	19-06-2014	CA 2895142 A1	19-06-2014
		CN 105074965 A	18-11-2015
		EP 2932542 A1	21-10-2015
		JP 2016500465 A	12-01-2016
		KR 20150104109 A	14-09-2015
		US 2014170524 A1	19-06-2014
		US 2015280267 A1	01-10-2015
		US 2016056491 A1	25-02-2016
		US 2017033390 A1	02-02-2017
		WO 2014093876 A1	19-06-2014

WO 2009151639 A1	17-12-2009	CA 2727399 A1	17-12-2009
		CN 102119461 A	06-07-2011
		CN 106099151 A	09-11-2016
		EP 2297810 A1	23-03-2011
		EP 2684734 A1	15-01-2014
		JP 5575757 B2	20-08-2014
		JP 6045516 B2	14-12-2016
		JP 2011524074 A	25-08-2011
		JP 2014116318 A	26-06-2014
		JP 2015195230 A	05-11-2015
		KR 20110056373 A	27-05-2011
		US 2010047671 A1	25-02-2010
		WO 2009151639 A1	17-12-2009
