

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 19650

(54) Procédé et appareil pour engendrer de l'énergie électrique.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). H 01 M 6/04.

(22) Date de dépôt..... 11 septembre 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : Japon, 25 janvier 1980, n° 6916/80.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 31 du 31-7-1981.

(71) Déposant : ISHIZAKA Otoharu, résidant au Japon.

(72) Invention de : Otoharu Ishizaka.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Rinuy et Santarelli
14, av. de la Grande-Armée, 75017 Paris.

La présente invention concerne un procédé de production d'énergie électrique au moyen d'air et d'eau et un appareil générateur d'énergie électrique.

5 Une batterie secondaire au plomb, largement utilisée dans l'art antérieur, a une structure relativement simple et est facile à manipuler. Toutefois, elle est désavantageuse en ce qu'elle n'engendre de l'énergie effective que pendant une courte période et, en outre, elle est lourde et ses propriétés mécaniques sont médiocres.

10 Si le poids de la batterie secondaire au plomb pouvait être réduit, un grand progrès serait réalisé.

De même, au cours des dernières années, l'hydrogène en tant que source d'énergie a beaucoup attiré l'attention du public.

15 En combinant l'hydrogène avec l'oxygène, on peut obtenir une grande quantité d'énergie électrique. Toutefois, pour la conduite de la génération d'hydrogène et de sa combustion à l'échelle industrielle, on doit utiliser un appareil de grande capacité pour la mise sous pression et le chauffage. Il est très connu que de l'hydrogène peut être engendré par électrolyse de l'eau. Toutefois, dans
20 l'électrolyse de l'eau, de l'énergie électrique correspondant à la quantité produite d'hydrogène est toujours nécessaire, et ce procédé d'électrolyse n'est pas favorable
25 du point de vue du rendement énergétique.

Le brevet japonais N° 974 645 (demande de brevet japonais N° 54-6993) décrit un procédé pour engendrer de l'hydrogène par électrolyse de l'eau, procédé qui consiste à associer de l'acier inoxydable ou du fer à du zinc
30 métallique, ces métaux étant capables de produire une tension et une intensité de contact à cause de leur différence de potentiel d'ionisation, et à insérer le composite d'association des métaux dans une solution aqueuse électrolytique alcaline ammoniacale renfermant du carbonate
35 d'ammonium neutre ou du carbonate d'ammonium neutre additionné d'hydroxyde d'ammonium.

L'un des buts de la présente invention est de trouver un procédé pour engendrer en permanence de l'énergie

électrique en utilisant un appareil de production d'énergie électrique de construction nouvelle, capable de pallier tous les inconvénients mentionnés ci-dessus.

Le but de la présente invention est atteint par l'utilisation, comme point de départ, du principe connu mentionné ci-dessus.

En conséquence, la présente invention propose une nouvelle pile à combustible oxygène-hydrogène qui utilise l'hydrogène produit par l'électrolyse de l'eau mentionnée ci-dessus, en association avec une batterie classique, par exemple une batterie primaire au zinc et au bioxyde de manganèse. L'appareil pour engendrer de l'énergie électrique conformément à la présente invention est caractérisé en ce que l'électrolyte consiste en une solution aqueuse alcaline ammoniacale contenant un complexe d'ammonium dont le composant métallique est choisi dans le groupe comprenant le zinc, le cobalt, le nickel, le manganèse et l'argent, le pôle négatif comprend une pile électrique choisie dans le groupe aluminium-zinc, aluminium-manganèse, aluminium-cobalt, aluminium-nickel et aluminium-argent, et le pôle positif est formé d'une baguette de carbone et d'un milieu formé d'un oxyde métallique oxydable et réductible et d'une matière organique oxydable et réductible, et un agent anodique classique tel que le bioxyde de manganèse.

La figure unique du dessin annexé illustre un exemple de l'appareil générateur d'énergie électrique conforme à la présente invention, les références numériques ayant les définitions suivantes :

- | | | |
|----|------------------------------------|-----------------------------------|
| | 1) Cylindre de zinc | 2) Baguette de carbone |
| | 3) Agent anodique | 4) Plaque surmontée d'un cylindre |
| 5 | 5) Coton absorbant imprégné | 6) Papier japonais |
| | 7) Pile électrique | 8) Toile d'acier inoxydable |
| | 9) Plaque d'aluminium | 10) Baguette d'aluminium |
| | 11) Toile d'acier inoxydable | 12) Plaque d'aluminium |
| 10 | 13) Récipient en matière plastique | 14) Electrolyte |
| | 15) Couvercle | |

Le procédé de production d'énergie électrique conforme à la présente invention consiste à prendre un électrolyte formé d'une solution aqueuse alcaline ammoniacale contenant un complexe d'ammonium ayant un atome métallique central choisi entre le zinc, le cobalt, le nickel, le manganèse et l'argent ; à établir un pôle négatif formé d'une pile électrique choisie dans le groupe des composites aluminium-zinc, aluminium-manganèse, aluminium-cobalt, aluminium-nickel et aluminium-argent ; à établir un pôle positif comprenant une baguette de carbone dont une portion est entourée par un oxyde métallique ou une matière organique à la fois oxydable et réductible, et une autre portion de la baguette de carbone étant entourée d'un agent anodique ; à décomposer le complexe d'ammonium dudit électrolyte à la surface de la pile électrique pour engendrer de l'hydrogène naissant ; et à faire réagir l'hydrogène naissant avec de l'oxygène à la surface de la pile électrique.

L'appareil destiné à engendrer de l'énergie électrique conformément à la présente invention comprend, comme pôle positif, une baguette de carbone dont une portion est entourée d'un oxyde métallique ou d'une matière organique à la fois oxydable et réductible et dont une autre portion est entourée d'un agent anodique ; un pôle négatif comprenant (1) un cylindre de zinc qui entoure la périphérie et la base de l'agent anodique, la surface intérieure du cylindre de zinc étant garnie d'une matière perméable à l'air, par exemple de papier japonais, d'une résine synthétique poreuse

ou perforée (par exemple un film plastique poreux ou perforé de polyéthylène ou de polypropylène) ou une nappe fibreuse tissée ou non tissée, (2) une pile électrique choisie dans le groupe formé des composites aluminium-zinc, aluminium-manganèse, aluminium-cobalt, aluminium-nickel et aluminium-argent, qui entoure la périphérie dudit cylindre de zinc, (3) une toile d'acier inoxydable entourant la périphérie de la pile électrique et (4) en tant que borne négative, une baguette d'aluminium en contact avec la toile d'acier inoxydable ; un récipient destiné à loger les pôles positif et négatif ; et un électrolyte en contact avec le pôle négatif, cet électrolyte consistant en une solution aqueuse alcaline ammoniacale renfermant un complexe d'ammonium comprenant un atome central de métal choisi entre le zinc, le cobalt, le nickel, le manganèse et l'argent.

Conformément à la présente invention, le pôle négatif est une pile électrique choisie dans le groupe formé des composites aluminium-zinc, aluminium-manganèse, aluminium-cobalt, aluminium-nickel et aluminium-argent. Il est préférable qu'une toile en acier inoxydable soit disposée au voisinage de la pile électrique de manière à accroître ainsi la durabilité du pôle négatif. De même, il est préférable que la toile d'acier inoxydable soit entourée, à sa surface extérieure, d'une plaque d'aluminium de manière à favoriser ainsi la récupération du courant électrique.

On prépare le pôle positif en enveloppant une partie d'une borne formée d'une baguette de carbone d'un coton absorbant imprégné d'une solution ou suspension aqueuse alcaline ammoniacale contenant un oxyde métallique oxydable et réductible ou une matière organique oxydable et réductible et en réunissant la matière enveloppée avec, par exemple, une composition formée de bioxyde de manganèse, de graphite et de chlorure d'ammonium, qui est un agent anodique d'emploi classique pour une pile sèche au manganèse. Cet agent anodique peut renfermer, en poids, 80 à 85 % de bioxyde de manganèse, 13 à 14 % de graphite, 2 à 5 % de chlorure d'ammonium et 0 à 1 % de glycérine.

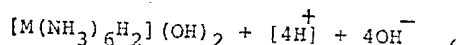
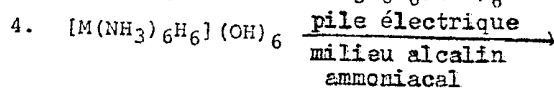
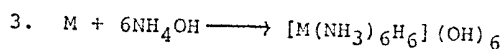
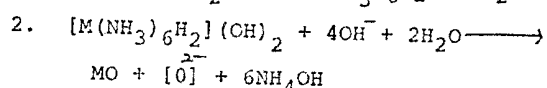
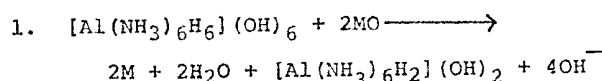
On utilise comme électrolyte une solution aqueuse alcaline ammoniacale d'un complexe d'ammonium dont l'atome métallique central est choisi dans le groupe comprenant le zinc, le cobalt, le nickel, le manganèse et l'argent. L'électrolyte est préparé par dissolution d'oxyde de zinc, d'oxyde de cobalt, d'oxyde de nickel, d'oxyde de manganèse ou d'oxyde d'argent dans une solution aqueuse d'hydroxyde d'ammonium.

De préférence, mais non nécessairement, le métal étranger à l'aluminium de la pile électrique est le même que l'atome central de métal du complexe d'ammonium contenu dans l'électrolyte.

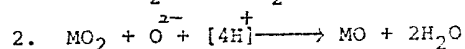
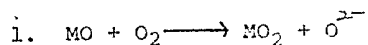
Dans l'appareil destiné à engendrer de l'énergie électrique conformément à la présente invention, le complexe d'ammonium venant de l'électrolyte est décomposé à la surface de la pile électrique mentionnée ci-dessus pour engendrer de l'hydrogène. L'hydrogène, à l'état naissant, avant sa transformation en hydrogène gazeux à l'état libre, est amené à réagir avec de l'oxygène provenant de l'air à la surface de la pile électrique.

A titre indicatif, on estime que les réactions suivantes dans lesquelles M représente un atome métallique, par exemple un atome de zinc, ont lieu dans le procédé et dans l'appareil de la présente invention.

Au voisinage du pôle négatif :



Au voisinage du pôle positif :



Il ressort de ce qui précède qu'un électron émigre du pôle négatif au pôle positif et, par conséquent, un courant électrique passe du pôle positif au pôle négatif.

5 Naturellement, l'hydrogène gazeux produit par réaction catalytique à la surface des pôles négatif et positif est à l'état actif ou naissant, si bien que, à la surface catalytique de la pile électrique, il se combine très rapidement avec l'oxygène provenant de l'air et produit de l'électricité ainsi que des molécules d'eau, et par
10 conséquent le courant électrique peut être amené à circuler du pôle positif au pôle négatif. En conséquence, il est préférable d'enlever pratiquement la totalité de la solution aqueuse alcaline ammoniacale de complexe métallique d'ammonium de l'appareil au bout d'environ 1 heure de
15 réaction avec les métaux de la pile.

Sur le plan expérimental, cette théorie s'est révélée correcte. Inversement, aucun courant électrique ne peut être produit en l'absence d'humidité.

20 Le générateur d'énergie électrique conforme à la présente invention fonctionne à la température normale et sous pression normale, ce qui est très avantageux.

La présente invention est illustrée par les exemples suivants, donnés à titre non limitatif.

Exemple 1

25 (A) Préparation de l'électrolyte :

On ajoute de l'oxyde de zinc à une solution aqueuse contenant 3 % d'ammoniac, dans un rapport de 1:500 (poids en grammes : volume en millilitres) à la température ambiante, de manière à préparer une solution aqueuse alcaline
30 ammoniacale du complexe de zinc et d'ammonium de formule $(\text{Zn}(\text{NH}_3)_6\text{H}_6)(\text{OH})_6$.

(B) Préparation de la pile électrique aluminium-zinc :

On ajoute 0,1 g d'oxyde de zinc à 50 ml d'une
35 solution aqueuse contenant 2 % d'ammoniac. Après repos à la température ambiante pendant au moins 1 heure environ, l'oxyde de zinc se trouvant dans le mélange est dissous, et une solution aqueuse alcaline ammoniacale du complexe zinc-ammonium est obtenue comme en (A) ci-dessus.

On plonge une plaque d'aluminium dans cette solution pour former un dépôt de zinc à la surface de la plaque, de manière à produire ainsi une pile électrique Al-Zn.

5 (C) Montage de l'appareil destiné à engendrer de l'énergie électrique :

L'appareil destiné à engendrer de l'énergie électrique conformément à la présente invention est illustré schématiquement sur la figure unique du dessin annexé.

10 Sur le dessin, un agent anodique classique 3 formé de bioxyde de manganèse (MnO_2), de graphite et de chlorure d'ammonium (NH_4Cl) est disposé autour de la portion inférieure d'une baguette de carbone 2 se trouvant dans un cylindre 1 en zinc pourvu d'un fond, comme dans le cas d'une
15 pile sèche primaire classique. Une feuille plate 4 formée de résine vinylique sur laquelle repose un cylindre est placée dans la portion supérieure du cylindre de zinc 1 de manière à recouvrir l'agent anodique 3, et l'intérieur du cylindre 4 est garni d'un coton absorbant 5 qui est imprégné d'une
20 suspension aqueuse alcaline ammoniacale contenant de l'oxyde de manganèse (MnO) en poudre.

La surface intérieure du cylindre de zinc 1 est garnie de papier japonais 6 et la surface extérieure du cylindre de zinc 1 est entourée de la pile électrique
25 aluminium-zinc 7 préparée comme mentionné ci-dessus, dont la surface externe est, quant à elle, entourée de toile en acier inoxydable 8 formant un double enroulement.

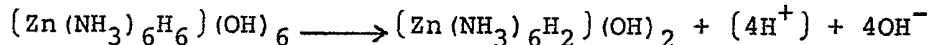
En outre, la surface extérieure de l'enroulement externe de toile d'acier inoxydable 8 est enveloppée d'une
30 plaque d'aluminium 9.

Une baguette d'aluminium 10 constituant une borne du pôle négatif est insérée entre le double enroulement de toile d'acier inoxydable 8.

L'ensemble est placé dans un récipient 13 en
35 matière plastique pourvu d'une toile d'acier inoxydable 11 et d'une plaque d'aluminium 12 disposée à la face interne de sa base.

Ensuite, l'électrolyte 14 préparé comme décrit ci-dessus est versé dans l'espace compris entre la surface extérieure de l'ensemble et la surface intérieure du récipient de manière à atteindre un niveau équivalant à environ 70 % de la hauteur de la portion constituant le pôle négatif, et un couvercle 15 est adapté sur le récipient de manière que l'intérieur de ce dernier puisse être mis librement en communication avec l'atmosphère environnante.

L'électrolyte 14 s'écoule en dessous de la plaque d'aluminium 9, puis le long de la plaque d'aluminium 12 et monte ensuite par capillarité entre le cylindre de zinc 1 et la pile électrique 7, il s'élève entre la pile électrique 7 et le premier enroulement de toile d'acier inoxydable 8, il monte entre les deux enroulements de toile d'acier inoxydable 8 et il s'élève entre le second enroulement de toile d'acier inoxydable 8 et la plaque d'aluminium 9. Lorsque l'électrolyte 14 entre en contact avec la pile électrique 7, de l'hydrogène est engendré d'après la relation :



(D) Performance de l'appareil :

L'appareil destiné à engendrer de l'énergie électrique a été mis à l'épreuve sous une charge nécessaire pour faire tourner un moteur de 7,46 W en vue de déterminer la tension et l'intensité en fonction du temps. Les résultats sont reproduits sur le tableau I suivant.

TABLEAU I

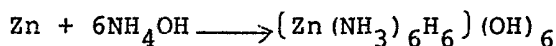
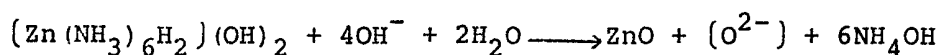
Temps (h)	1	5	10	12	15	20
Tension (V)	1,5	1,5	1,4	1,4	1,4	1,4
Intensité (A)	4,0	3,8	3,6	3,0	3,0	3,0

Au bout de 20 heures, l'appareil a été déchargé dans l'air à température et pression normales.

Deux heures après la décharge, l'appareil a été éprouvé de nouveau. Les résultats indiqués sur le tableau I ont été reproductibles.

Les essais mentionnés ci-dessus indiquent que l'appareil destiné à engendrer de l'énergie électrique conformément à la présente invention absorbe de l'oxygène dans l'air à la température et à la pression normales, ce qui a pour effet de le charger.

En outre, le composé de coordination du zinc, produit en même temps que de l'hydrogène pendant la décomposition du complexe de zinc et d'ammoniac à la surface de la pile électrique, est retransformé en complexe zinc-ammoniac d'après la relation suivante :



Un système cyclique est donc mis en oeuvre et entraîne la production d'hydrogène. Par ce processus, l'énergie thermique solaire est transformée en énergie électrique par une sorte de combustion de l'hydrogène naissant avec l'oxygène de l'air à la surface de la pile électrique catalytique à la température et à la pression normales.

A des fins de comparaison, on a illustré sur le tableau II la variation de tension et d'intensité en fonction du temps pour une pile classique au manganèse.

TABLEAU II

Temps (h)	1	5	10	12	13
Tension (V)	1,5	1,4	1,4	1,3	1,0
Intensité (A)	4,0	3,8	3,8	2,8	1,8

Exemple 2

On a répété les mêmes modes opératoires que dans l'exemple 1, à la différence qu'on a utilisé du pyrogallol à la place de l'oxyde de manganèse (MnO). Les résultats des essais sont reproduits sur le tableau III suivant.

TABLEAU III

Temps (h)	0,5	1	5	10	20
5 Tension (V)	1,54	1,5	1,4	1,4	1,4
Intensité (A)	4,4	4,2	4,0	3,5	2,4

On a constaté en outre que la charge de l'appareil peut être effectuée avantageusement lorsque plusieurs millilitres d'une solution aqueuse contenant 2 % d'ammoniac sont seuls utilisés dans la portion du côté du pôle positif de l'appareil correspondant à celle que la suspension aqueuse alcaline ammoniacale d'oxyde de manganèse ou de pyrogallol occupait initialement, et l'électrolyte aqueux pour le pôle négatif, qui a été versé dans le récipient de manière à atteindre un niveau d'environ 70 % de la hauteur de la portion du pôle négatif, est retiré de la région du pôle négatif après que la portion formant ce pôle a été immergée dans l'électrolyte pendant environ 1 heure.

L'énergie électrique de l'appareil de l'invention dépend des matières utilisées. Par exemple, si l'oxydant est formé de MnO_2 -graphite- NH_4Cl , comme dans une pile électrique Mn-Zn classique, et si le pôle positif est une baguette de carbone dont la portion supérieure est entourée d'une suspension de MnO dans NH_4OH , comme indiqué en 5 sur le dessin, la tension de l'appareil est supérieure à 1,6 volt et son intensité dépasse 4,1 ampères.

Ces données ont été confirmées par l'expérience. Dans l'appareil producteur d'énergie électrique conforme à la présente invention, il est possible, par variation de la concentration en ammoniac utilisée dans la production de l'électrolyte, d'influencer la tension et l'intensité de l'appareil. La concentration de l'ammoniac se situe de préférence dans la plage de 0,1 à 5 % en poids et la température de l'électrolyte se situe de préférence dans la plage de 10 à 40°C.

Comme le fait apparaître la description ci-dessus, il est possible, conformément à l'invention, d'obtenir la génération cyclique d'énergie électrique à la température normale et à la pression normale en utilisant de l'eau et de l'air. De plus, l'appareil lui-même peut être chargé à la température et à la pression normales. En outre, le poids de l'appareil de la présente invention n'est que d'environ 20 % de celui d'une batterie secondaire classique au plomb.

REVENDEICATIONS

1. Procédé pour produire de l'énergie électrique, caractérisé en ce qu'il consiste :

5 à prendre un électrolyte consistant en une solution aqueuse alcaline ammoniacale contenant un complexe d'ammonium ayant un atome central de métal choisi entre le zinc, le cobalt, le nickel, le manganèse et l'argent,

10 à établir un pôle négatif formé d'une pile électrique choisie dans le groupe des composites aluminium-zinc, aluminium-manganèse, aluminium-cobalt, aluminium-nickel et aluminium-argent,

15 à établir un pôle positif formé d'une baguette de carbone dont une portion est entourée d'un élément choisi entre un oxyde métallique et une matière organique qui sont à la fois oxydables et réductibles, et dont une autre portion est entourée d'un agent anodique,

à décomposer le complexe d'ammonium, venant dudit électrolyte, à la surface de la pile électrique pour engendrer de l'hydrogène naissant, et

20 à faire réagir l'hydrogène naissant avec de l'oxygène à la surface de la pile électrique.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la concentration en ammoniac dans la solution aqueuse alcaline ammoniacale va de 0,1 à 5 % en poids.

3. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est mis en oeuvre à une température de 10 à 40°C.

30 4. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'oxyde métallique est l'oxyde de manganèse.

5. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la matière organique est le pyrogallol.

35 6. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent anodique est une composition contenant du bioxyde de manganèse, du graphite et du chlorure d'ammonium.

7. Appareil destiné à engendrer de l'énergie électrique, caractérisé en ce qu'il comprend :

5 comme pôle positif, une baguette de carbone (2) dont une portion est entourée d'une matière choisie entre un oxyde métallique et une matière organique qui sont à la fois oxydables et réductibles et dont une autre portion est entourée d'un agent anodique (3),

10 un pôle négatif comprenant (a) un cylindre de zinc (1) qui entoure la périphérie et la base de l'agent anodique (3), la surface intérieure du cylindre de zinc (1) étant garnie d'une matière perméable à l'air, (b) une pile électrique (7) choisie dans le groupe comprenant des composites aluminium-zinc, aluminium-manganèse, aluminium-cobalt, aluminium-nickel et aluminium-argent, qui entoure la

15 périphérie du cylindre de zinc (1), (c) une toile (8) en acier inoxydable entourant la périphérie de la pile électrique (7) et (d) comme borne négative, une baguette d'aluminium (10) en contact avec la toile (8) d'acier inoxydable,

20 un boîtier (13) destiné à loger les pôles positifs (2) et négatifs (1), et

un électrolyte (14) en contact avec le pôle négatif (1), ledit électrolyte (14) consistant en une solution aqueuse alcaline ammoniacale renfermant un complexe

25 d'ammonium ayant un atome central de métal choisi entre des atomes de zinc, cobalt, nickel, manganèse et argent.

8. Appareil suivant la revendication 7, caractérisé en ce que le pôle négatif comprend en outre une plaque d'aluminium (12) entourant la périphérie de la toile

30 d'acier inoxydable.

9. Appareil suivant la revendication 7, caractérisé en ce que l'oxyde de métal est l'oxyde de manganèse.

10. Appareil suivant la revendication 7, caractérisé en ce que la matière organique est le pyrogallol.

35

11. Appareil suivant la revendication 7, caractérisé en ce que l'agent anodique est une composition contenant du bioxyde de manganèse, du graphite et du chlorure d'ammonium.

12. Appareil suivant la revendication 7, caractérisé en ce que la matière (6) perméable à l'air consiste en papier japonais, en une résine synthétique poreuse ou perforée ou en une nappe fibreuse tissée ou non
5 tissée.

