

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

N° 80 12572

⑤④ Procédé de charge d'un dispositif d'accumulation d'énergie électrique.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.³). H 01 M 10/44.

⑫② Date de dépôt..... 6 juin 1980.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : *EUA, 27 août 1979, n° 070,110.*

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 10 du 6-3-1981.

⑦① Déposant : Société dite : ENERGY DEVELOPMENT ASSOCIATES, INC., résidant aux EUA.

⑦② Invention de : Thomas Gordon Hart.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Office Blétry,
2, bd de Strasbourg, 75010 Paris.

Les batteries secondaires utilisant des solutions aqueuses d'halogénures de métal en tant qu'électrolyte et des halogènes libres en tant que substance électro-active sont parfaitement connues et ont été largement décrites antérieurement dans des brevets et dans la littérature. Dans des batteries secondaires de ce genre, il est appliqué à la pile une tension suffisante pour donner lieu à la production d'halogène libre au niveau de l'électrode positive. Des brevets plus récents se rapportant au système défini ci-dessus se sont attachés à la mise au point de procédés et de dispositifs pour l'accumulation efficace des halogènes formés pendant la phase de charge du fonctionnement de la batterie, de telle manière que l'halogène soit disponible pour être réintroduit dans l'électrolyte pendant la décharge de la batterie. C'est ainsi par exemple que le brevet des Etats-Unis n° 3 713 888 (Symons) décrit un procédé et un dispositif pour convertir l'halogène libre en hydrate d'halogène à l'aide d'un appareil auxiliaire situé à l'extérieur du compartiment de la batterie et que le brevet des Etats-Unis n° 3 719 526 (Zito) décrit des électrodes spécialement conçues pour piéger les halogènes libres. Le système défini ci-dessus, ainsi que beaucoup d'autres qui sont basés sur le même effet électrochimique, souffrent de plusieurs inconvénients, notamment le risque d'émission de gaz halogènes délétères et la nécessité d'un appareillage auxiliaire.

En raison de ces inconvénients de systèmes basés sur des halogènes utilisés en tant que substance électro-active, les batteries du type au plomb-acide, qui sont très transportables et qui ne nécessitent pas de pompes auxiliaires ou d'autres appareils pour leur charge et leur décharge continues, sont

d'un emploi très répandu dans le commerce. Mais les batteries du type au plomb-acide sont très toxiques et corrosives et la quantité d'énergie accumulée par unité de poids est relativement faible. Il y a longtemps qu'il existe, dans la technique, le

5 besoin d'un procédé d'accumulation d'énergie qui présente les caractéristiques avantageuses des batteries du type au plomb-acide, mais qui permette d'accumuler de plus grandes quantités d'énergie par unité de poids et avec lequel le contenu de la batterie soit moins toxique et corrosif.

10 La présente invention concerne un procédé d'accumulation d'énergie qui peut être appliqué avantageusement au fonctionnement d'une batterie et qui permet de parvenir aux densités élevées d'énergie caractérisant les batteries qui utilisent des électrolytes qui produisent normalement au moins un élément

15 gazeux au niveau de l'électrode positive. Grâce au procédé de la présente invention, il est possible de construire une batterie secondaire qui ne nécessite aucune pompe ou autre appareil auxiliaire pour le stockage de la substance électro-active et qui peut donc être réalisée sous la forme compacte,

20 transportable caractérisant les batteries du type au plomb-acide. Contrairement aux batteries au plomb-acide qui sont fondées sur l'utilisation d'une cathode de plomb et d'un électrolyte à base d'acide sulfurique, le procédé de la présente invention peut être appliqué à une grande variété d'électrolytes

25 et de matériaux d'électrode négative, ce qui rend possible la réalisation de batteries présentant des caractéristiques de performance différentes. Cela permet également d'utiliser des matières moins dangereuses et moins coûteuses.

Un principe bien établi est que pour le fonctionnement d'une

30 pile électrochimique, la tension appliquée à la pile pendant la charge doit être suffisante pour entretenir la réaction chimique qui se produit lors de la charge. D'après ce principe, il ne passera qu'une petite quantité de courant dans les piles dans lesquelles la réaction entraîne la décomposition de l'élec-

35 trolyte lorsqu'on les fait fonctionner au-dessous de la tension

appliquée nécessaire pour la décomposition. Cette tension, appelée "potentiel de décomposition", peut être déterminée empiriquement et des valeurs-types ont été publiées au sujet de la décomposition de nombreux électrolytes, y compris de nombreux électrolytes du type halogénure. Par conséquent, dans le fonctionnement classique de piles électrochimiques utilisant des électrolytes du type halogénure, la tension appliquée à la pile pendant son chargement est supérieure au potentiel de décomposition connu qui donnerait lieu à la libération de l'élément métal par revêtement de l'électrode négative et au dégagement d'halogène libre au niveau de l'électrode positive.

Or, il a été découvert que l'utilisation d'électrodes de charbon particulièrement choisies dans une quelconque pile électrochimique utilisant un électrolyte aqueux du type halogénure permet de faire fonctionner la pile efficacement avec des tensions qui se situent nettement au-dessous du potentiel de décomposition de l'électrolyte, nécessaire pour produire l'halogène libre, de manière à accumuler une substance directement dans l'électrode de charbon sans production notable d'halogène libre et sans libération notable d'oxydes de carbone, ni usure importante de l'électrode. La nature spécifique de la substance chimique produite et retenue dans l'électrode de charbon par le procédé de la présente invention n'est pas connue. Sans vouloir se limiter à une théorie particulière, il y a lieu de penser que la substance chimique retenue par le charbon est un complexe du carbone et d'un élément ou d'éléments de l'électrolyte. Le fait que de tels complexes peuvent se former est corroboré par la littérature existante : voir Hine et al., "Chlorine and Oxygen Electrode Processes on Glasslike Carbon, Pyrolytic Graphite and Conventional Graphite Anodes", Journal of Electrochemical Society, juin 1974; Puri, "Surface Complexes on Carbons", Carbon, Dekker, 1974. Quelle que soit la nature du complexe, le fait qu'il n'est pas formé d'halogène libre confère au procédé de la présente invention des avantages de sécurité, de simplicité et d'économie sur d'autres batteries aux halogénures et permet la construction de batteries dont les performances et les caractéristiques d'uti-

lisation sont comparables à celles des batteries du type au plomb-acide.

Bien que le procédé de l'invention, dans son mode de réalisation actuellement préféré, se rapporte à l'utilisation d'électrolytes du type halogénure dans des batteries qui fonctionnent au-dessous de la tension nécessaire pour produire un halogène libre au niveau de l'électrode positive, le principe sur lequel l'invention est basée, c'est-à-dire un effet d'accumulation dans des électrodes de charbon choisies, est applicable, semble-t-il, à une plus large gamme d'électrolytes et de conditions de fonctionnement. C'est ainsi par exemple qu'il est possible d'employer une grande variété d'électrolytes connus du type sulfate, phosphate, nitrate, hydroxyde ou chromate dans des batteries équipées des électrodes positives de charbon choisies, dans le but de stocker une certaine substance chimique dans l'électrode de charbon, à savoir un complexe de carbone et d'un élément ou d'éléments de l'électrolyte, tout en opérant à une tension appliquée qui se situe au-dessous de la tension de décomposition normale, nécessaire pour libérer un élément ou des éléments de l'électrolyte au niveau de l'électrode positive.

On décrira en détail un procédé pour la charge d'un dispositif d'accumulation d'énergie électrique comportant un compartiment à électrodes qui contient au moins une électrode positive et une électrode négative, l'électrode positive étant faite de carbone non graphitisé, et un électrolyte aqueux du type halogénure. On fait passer en continu un courant à travers l'électrolyte, mais ce courant est contrôlé de telle sorte que la tension mesurée entre les électrodes soit maintenue au-dessous de la tension de décomposition nécessaire pour produire de l'halogène libre. En conséquence de cette manière de procéder, un élément de l'électrolyte est retenu au niveau de l'électrode positive de charbon. L'énergie accumulée peut être récupérée sous forme d'énergie électrique par raccordement des électrodes à une charge résistante ou en retirant l'électrode de charbon chargée

et en l'utilisant dans un quelconque autre dispositif électro-chimique. Ainsi, dans un mode de réalisation préféré, le procédé de l'invention est appliqué à la charge et à la décharge d'une batterie secondaire.

- 5 Tel qu'il est ici utilisé, le terme "potentiel de décomposition réversible" ou "tension de décomposition réversible" désigne la tension théorique ou le potentiel réversible associé à la variation d'énergie libre de Gibbs de la réaction chimique particulière subie par l'électrolyte, calculée par la formule
- 10 connue suivante : $-\Delta G = E n F$, dans laquelle $-\Delta G$ est la variation d'énergie libre de Gibbs, E est le potentiel réversible, F est la constante de Faraday, c'est-à-dire la quantité d'électricité qui peut provoquer le dépôt ou la dissolution d'un poids d'un gramme-équivalent d'une substance au cours de
- 15 l'électrolyse, et n est le nombre d'équivalents. Le potentiel réversible peut être facilement calculé pour tout électrolyte à partir de données fournies par les manuels au sujet de l'énergie libre de formation de Gibbs. Tel qu'il est ici utilisé, le terme "potentiel de décomposition" ou "tension de décomposi-
- 20 tion" désigne la tension effectivement nécessaire pour décomposer un électrolyte en ses éléments. Le potentiel de décomposition dépasse normalement le potentiel réversible d'une surtension qui est nécessaire pour venir à bout d'effets irréversibles. La tension de décomposition peut être déterminée empiri-
- 25 quement pour des batteries particulières, par des méthodes connues décrites dans les ouvrages d'électrochimie.

L'invention pourra être bien comprise à l'aide de la description détaillée, des exemples et des dessins qui suivent.

La fig. 1 est une vue en coupe d'un modèle préféré d'anode

30 de charbon, utilisable dans le cadre du procédé de l'invention.

La fig. 2 est une illustration schématique en coupe verticale, représentant un élément de batterie auquel est appliqué le procédé de l'invention.

La fig. 3 est une représentation graphique de la relation

35 entre la tension et le temps, se rapportant à des expériences

menées avec un électrolyte à base d'acide chlorhydrique dans le dispositif de la fig. 1.

L'utilisation de charbon en tant qu'électrode positive est certes une caractéristique essentielle de l'invention, mais
5 la nature particulière du charbon peut varier largement et produire néanmoins l'effet d'accumulation de l'invention, encore que l'étendue de cet effet puisse également varier dans une large mesure selon la nature particulière du charbon utilisé. De préférence, le charbon n'est pas graphitisé, c'est-à-dire
10 qu'il ne doit pas avoir été exposé à des températures supérieures à 1000°C environ pendant des périodes de temps prolongées. C'est ainsi par exemple qu'un coke de houille, obtenu en chauffant de la houille pour éliminer par distillation les substances volatiles, est traité ordinairement à des températures
15 très inférieures à 1000°C et, par conséquent, est d'habitude non graphitisé. Il est également préférable que le charbon ait un degré élevé de porosité du type se composant essentiellement de pores microscopiques et sub-microscopiques, ce qui facilite l'accès de l'électrolyte partout dans le charbon. En outre, le
20 charbon doit être relativement exempt d'impuretés qui seraient extraites par lessivage par l'électrolyte, ce qui affaiblirait l'électrode ou contrecarrerait l'action électrolytique normale ou l'effet voulu d'accumulation. Il va de soi que la nature de ces impuretés varie avec la nature particulière de l'électrolyte
25 et du charbon choisis.

Il est manifeste pour le spécialiste que les traitements appliqués aux charbons disponibles dans le commerce varient largement et que des détails importants de ces traitements sont soigneusement gardés par les fabricants en tant que secrets
30 commerciaux. En conséquence, un certain nombre d'expériences en série peut être nécessaire pour déterminer le charbon qui convient le mieux avec un électrolyte particulier. A titre d'exemples de charbons disponibles dans le commerce que l'on peut utiliser, on citera la Qualité 9LXC d'Union Carbide qui
35 a donné constamment des capacités équivalentes à plus de 44

watts-heures par kilogramme de poids de batterie à l'utilisation des batteries; et la Qualité 37C d'Airco Speer Corporation.

L'électrode de charbon peut certes être employée sous forme de bloc solide, mais une électrode de charbon préférée, représentée sur la fig. 1, contient du charbon sous forme granulaire ou de pastilles. Il a été constaté que l'utilisation du charbon sous forme granulaire ou de pastilles réduisait les effets d'hystérèse, la tension de charge ne baissant que dans une mesure relativement faible lorsque la charge est interrompue. Fait plus important, une telle électrode granulaire se prête à la charge avec un courant plus intense pendant des périodes de temps plus longues avant que ne soit atteinte la tension de décomposition nécessaire pour produire de l'halogène libre, en comparaison des électrodes de charbon solides, ce qui indique une capacité d'accumulation plus élevée.

La fig. 1 représente une anode cylindrique de charbon 10, faite d'un treillis de polypropylène à tissage ajouré 12. La dimension des ouvertures du treillis est choisie de manière à éviter que les grains de charbon 14 s'échappent à travers le treillis. Une tige conductrice de courant 16 traverse verticalement le cylindre 10 et est maintenue à son extrémité inférieure par un écrou ou une rondelle 18. La tige ne remplit aucune fonction électrolytique et elle est faite d'une matière ayant une résistance de contact relativement faible avec le charbon, par exemple en graphite. L'extrémité supérieure de la structure d'électrode est munie d'un dispositif à ressort qui exerce une pression modérée vers le bas sur les grains de charbon. Le dispositif à ressort se compose d'une rondelle libre de polypropylène ou de titane 20, d'un ressort 22 en fil de titane et d'un écrou ou d'une rondelle fixe 24 en titane ou en polypropylène. Le spécialiste imaginera aisément d'autres dispositifs comparables, capables de maintenir les grains de charbon en contact électrique les uns avec les autres.

Une autre caractéristique de l'invention consiste en ce que les propriétés voulues d'accumulation du charbon peuvent

être accentuées par un traitement par l'acide nitrique concentré. Le mécanisme de cette action n'a pas été complètement élucidé, mais il semble qu'un tel traitement élimine des impuretés du charbon; accroît la micro-porosité; augmente la teneur en oxygène; et élève la faculté de mouillage par des électrolytes du type halogénure. A titre d'expérience, on a fait bouillir un charbon Qualité 37C d'Airco Speer fortement compacté dans de l'acide nitrique concentré pendant 8 heures, on l'a lavé soigneusement avec de l'eau et on l'a chauffé à 200°C pendant 1 heure. La "capacité électrique apparente" a été mesurée dans une solution aqueuse très pure de chlorure de zinc à 25 %, en utilisant du charbon traité et non traité comme électrode positive et du titane comme électrode négative, la tension appliquée se situant au-dessous de 1,5 V. La capacité apparente était inférieure à 0,01 farads/cm² de surface extérieure d'électrode avant le traitement et de 300 farads/cm² à la suite du traitement. Les résultats obtenus par le traitement par l'acide nitrique servent à confirmer les propriétés désirables que doivent avoir les électrodes positives de charbon utilisées dans le cadre du procédé de l'invention. Il va de soi que de telles propriétés existent également dans certains types de charbon qui n'ont pas été traités par l'acide nitrique ou qui ont été traités par d'autres techniques qui accentuent ces propriétés désirables.

La nature de l'électrode négative utilisée dans le cadre du procédé de l'invention n'a pas une importance décisive et n'importe lequel des matériaux utilisés classiquement à de telles fins est acceptable. Parmi eux se rangeront un charbon non graphitisé comparable au matériau utilisé pour l'électrode positive, le graphite, le fer et le titane. Certains des facteurs importants à prendre en considération dans le choix de l'électrode négative sont le coût, le poids et la nature de l'électrolyte que l'on utilise. Dans un mode de réalisation particulier de l'invention, qui est décrit en détail dans les exemples particuliers, une électrode positive préalablement "chargée" et une électrode négative de charbon non graphitisé

sont utilisées en combinaison avec un électrolyte constitué par une solution aqueuse de HCl, dans une batterie qui présente la capacité d'être déchargée et rechargée à répétition. Pour cette application, il est préférable d'utiliser des solutions aqueuses
5 contenant moins de 20 % de HCl.

Une grande variété de solutions aqueuses d'électrolyte, contenant des iodures, des bromures et, de préférence, des chlorures, peuvent être utilisées dans le cadre du procédé de l'invention. Ces solutions d'électrolyte sont en soi connues dans
10 la technique et ont été décrites par exemple dans le brevet des Etats-Unis n° 3 713 888. De préférence, l'élément métallique de l'électrolyte ne réagit pas rapidement avec l'eau; il ne doit pas produire d'hydrogène directement en conséquence des tensions normalement présentes dans la batterie; il doit être relative-
15 ment peu coûteux sous sa forme pure, c'est-à-dire sous une forme dépourvue d'impuretés qui produiraient de l'hydrogène ou nuiraient autrement aux performances de l'électrolyte ou des électrodes; et il ne doit guère être modifié par les impuretés extraites par lixiviation de l'électrode de charbon. En outre,
20 l'électrolyte doit être stable dans les conditions normales de la batterie; il doit avoir des caractéristiques adéquates de conductivité, de solubilité et de viscosité; il ne doit pas dissoudre les gaz tels que l'oxygène; il doit manifester au moins une certaine tendance à dissoudre l'hydroxyde de métal,
25 de telle sorte qu'il s'établisse une situation d'équilibre pour limiter la production d'hydroxyde qui accompagne la formation d'hydrogène; il ne doit pas perdre son eau rapidement; et il doit être peu coûteux. On peut parvenir à beaucoup de ces propriétés en utilisant des additifs connus, notamment le chlorure
30 d'ammonium, le chlorure de calcium ou d'autres substances connues pour réduire l'oxydation, l'évaporation, la corrosion, la formation de dentrite ou accroître la conductivité électrolytique. Le spécialiste comprendra d'ailleurs aisément qu'un électrolyte particulier n'a pas nécessairement besoin de remplir complète-
35 tement toutes les conditions énumérées ci-dessus pour être

utilisable.

Les halogénures métalliques préférés sont ceux du zinc, du cadmium, du nickel, du plomb, du fer, de l'étain et du manganèse, bien que l'on puisse utiliser une grande variété d'autres halogénures métalliques, cités dans l'état antérieur de la technique comme électrolytes possibles. En outre, comme on le verra plus en détail dans les exemples, on peut aussi utiliser comme électrolyte des solutions aqueuses d'acides halogénhydriques, par exemple d'acide chlorhydrique.

La concentration de l'électrolyte aqueux à base d'halogénure métallique n'a pas une importance décisive et elle peut varier entre 0,1 % en poids et la saturation, de préférence entre 5 % en poids environ et la saturation, notamment entre 10 % et 50 % en poids. Il est évident, comme on le sait, que les propriétés d'un électrolyte varient quelque peu avec la concentration et, en conséquence, il y a lieu de déterminer séparément pour chaque électrolyte, la concentration ou la gamme de concentration optimale.

La fig. 2 illustre un dispositif typique à un seul élément, conçu pour fonctionner suivant le procédé de l'invention. L'élément 26 comprend un récipient extérieur ou boîte 28 qui peut être fabriqué par exemple en polyéthylène haute densité. L'électrode négative 30 et l'électrode positive de charbon 32 sont connectées électriquement, par des lignes 34 et 36 respectivement, à une alimentation extérieure en courant continu (non représentée) et leurs extrémités opposées sont immergées dans un électrolyte aqueux 38. Le spécialiste reconnaîtra que cette structure est typique d'un élément d'une batterie et qu'un tel élément est susceptible d'être déconnecté de l'alimentation et connecté à une charge appropriée lors de la phase de décharge. Il est également visible qu'une batterie réelle comprendra normalement plusieurs éléments du genre décrit ci-dessus, de nombreuses structures à éléments multiples ainsi réalisées ayant été décrites dans la technique.

Le procédé de l'invention dépend impérativement d'un

fonctionnement dans des conditions qui ne produisent pas de gaz halogène libre au niveau de l'électrode positive. Par conséquent, le courant de charge appliqué à l'élément doit être maintenu au-dessous de la valeur qui donnerait lieu à une tension supérieure au potentiel de décomposition de l'électrolyte choisi, ce qui se traduirait par le dégagement d'halogène libre à un moment quelconque au cours du processus de charge. De préférence, la tension ne dépassera pas le potentiel de décomposition réversible de l'électrolyte. Il va de soi que le courant de charge optimal variera largement, selon la forme physique et la nature particulières du charbon utilisé dans l'électrode positive, ainsi que la nature de l'électrolyte. A titre d'exemples typiques, le procédé de l'invention peut être appliqué avec une solution aqueuse de chlorure de cadmium pour charger complètement un élément à 1,5 volts, alors que la tension de décomposition réversible est de 1,75 volts pour les solutions de chlorure de cadmium dans lesquelles les produits sont le cadmium métallique et le chlore libre. Une telle batterie au cadmium, dimensionnée pour une énergie de 1 kilowattheure, aura une tension à vide d'environ 1,5 volts et une densité d'énergie dépassant 66 watts-heures par kilogramme de poids de batterie. Un élément contenant une solution aqueuse de chlorure de zinc peut être chargé complètement à moins de 1,8 volts (la tension de décomposition réversible étant supérieure à 2,1 volts) et présentera une tension à vide d'environ 1,8 volts et une densité d'énergie supérieure à 77 watts-heures par kilogramme.

L'invention pourra être bien comprise à l'aide des exemples qui suivent, donnés à titre d'illustration.

Exemple 1

Le dispositif de la fig. 2 a été équipé d'une électrode positive constituée par une tige de charbon Qualité 37C d'Airco Speer, mesurant 10 cm de longueur et 2 cm de diamètre. La tige avait été maintenue dans de l'acide nitrique concentré à l'ébullition pendant 8 h environ, puis lavée soigneusement et séchée. La cathode était en graphite de Qualité ATJ de l'Union Carbide

platiné, ayant les mêmes dimensions que l'anode, et on a utilisé comme électrolyte 400 ml environ d'une solution d'acide chlorhydrique à 5 %. Une tension suffisante pour faire passer un courant de 0,5 A environ est appliquée à partir de l'alimentation en
5 courant continu et est maintenue. Ce courant de 0,5 A, exprimé par rapport à la surface, donne une densité de courant d'environ 10 mA/cm^2 . La variation de tension avec le temps, tandis que le courant de 0,5 A est maintenu, est surveillée et peut être enregistrée sur un appareil enregistreur automatique qui donne une
10 représentation graphique comparable à celle de la fig. 3. On note qu'un gaz se dégage de l'électrode négative en formant des bulles et on peut facilement vérifier qu'il s'agit pratiquement en totalité d'hydrogène et que son débit correspond à la loi de Faraday pour un courant de 0,5 A. A part un dégagement initial
15 de bulles de faible importance au début, lors de son immersion dans l'électrolyte, on n'observe aucun dégagement de gaz à partir de l'électrode positive, au moins pendant la première demi-heure.

Pour se référer à la fig. 3, 40 désigne la ligne verticale
20 indiquant une tension qui varie de 0 à 1,5 volts, 42 désigne la ligne horizontale indiquant le temps de 0 à 60 mn, 44 désigne la courbe représentant la tension effective entre les électrodes, nécessaire pour entretenir un courant de 0,5 A, à partir d'un point de départ net. On notera que la tension représentée par la
25 ligne 44 croît régulièrement pendant les 30 premières minutes environ, puis commence à se stabiliser à 1,3 V environ. La ligne de tirets 46, qui est un prolongement de la courbe 44, indique l'effet d'une augmentation de courant à 1,0 A à la 40ème minute. La ligne discontinue double 48 représente approximativement la
30 tension qui, à un instant quelconque, entretiendrait brièvement un courant de 0,01 A après avoir entretenu un courant de 0,5 A jusqu'à cet instant. La zone hachurée 50 indique approximativement la partie de l'expérience où la présence de chlore libre a été décelée dans l'électrolyte, prélevé au voisinage de l'élec-
35 trode positive, par le test à l'iodure de potassium. On notera

que la partie hachurée se trouve au-dessus de la valeur de 1,35 V en ordonné, c'est-à-dire le potentiel de décomposition d'un électrolyte constitué par une solution aqueuse de HCl à 5 %. Dans la zone hachurée, on observe un léger dégagement de gaz à partir de l'anode, contenant de l'oxygène et de l'anhydride carbonique. Les tensions représentées par les courbes 44, 46 et 48 présentent toutes une hystérèse importante si le déroulement de l'expérience est interrompu et différé.

Pour se référer toujours à la fig. 3, la courbe 52 représente la tension obtenue lorsque l'expérience décrite ci-dessus est interrompue à la 30ème minute, lorsqu'en outre l'alimentation en courant continu est déconnectée et lorsqu'en outre une résistance variable est montée entre les électrodes et réglée constamment de façon à maintenir un courant de 0,5 A. En d'autres termes, si la courbe 44 correspond à une situation de "charge", la courbe 52 correspond à une situation de "décharge". Naturellement, de l'hydrogène est ajouté dans la mesure nécessaire pour faciliter la décharge.

Les conclusions que l'on peut tirer des résultats des expériences menées avec le dispositif de la fig. 2, tels que représentés sur la fig. 3 et commentés ci-dessus, sont les suivantes.

(a) Une solution d'acide chlorhydrique à 5 % peut être décomposée électrolytiquement, à l'aide d'une anode de charbon du type décrit ci-dessus, à une tension inférieure à 1,2 V, avec production d'hydrogène au niveau de l'électrode négative et accumulation d'une substance contenant au moins en partie du chlore dans l'électrode positive de charbon.

(b) La décomposition de l'acide chlorhydrique considérée en (a) se produit apparemment sans production de chlore libre à la surface de l'électrode positive, à condition que le courant de charge soit maintenu au-dessous de la tension de décomposition et, d'autre part, à condition de ne pas dépasser une certaine période de temps en rapport avec la densité de courant et avec des propriétés de l'électrode positive, notamment son volume.

(c) L'accumulation électrolytique de la substance contenant au moins en partie du chlore dans l'électrode positive de charbon est très réversible. Du fait que l'on ne mesure qu'une très petite variation de tension en conséquence du remplacement d'un passage de courant positif de 0,01 A par un passage de courant négatif de 0,01 A, on peut déduire que cette accumulation n'entraîne pas une perte importante d'énergie libre.

(d) L'accumulation électrolytique dans l'électrode positive ne dépend pas d'un contact continu entre l'électrolyte et l'électrode après l'achèvement de la charge : en effet, le temps écoulé entre la mesure de la courbe 44 de "charge" et celle de la courbe 52 de "décharge" n'a apparemment aucun effet sur la courbe 52, abstraction faite des effets initiaux d'hystérèse, mentionnés ci-dessus, dans l'anode de charbon. En fait, l'électrolyte peut être complètement remplacé avec peu d'effets et l'électrode de charbon peut même être lavée, séchée et stockée pendant des mois ou davantage entre une "charge" et une "décharge" sans modification importante de la courbe 52. Des électrodes de charbon chargées ont été lavées à l'eau chaude et dans des solutions bouillantes d'hydroxyde de sodium à 10 %, puis séchées jusqu'à l'obtention d'un poids constant sans perte de substance électroactive, ce qui élimine l'hypothèse que la substance accumulée est un halogène libre. Par contre, les électrodes de charbon présentent un gain de poids de 15 à 25 % par rapport à une électrode non chargée. Cette caractéristique de l'effet d'accumulation suivant l'invention fournit la possibilité de réaliser des éléments d'accumulation d'énergie extrêmement transportables, sous la forme d'électrodes de charbon "chargées" qui peuvent être ensuite incorporées dans différents types de structures électrochimiques, notamment des batteries ou des dispositifs similaires, en tant que source d'énergie renouvelable extrêmement commode.

(e) Il existe un effet d'hystérèse prononcé dans l'électrode de charbon positive, dû au volume de l'électrode et peut-être au piégeage des gaz. On peut confirmer cette hypothèse en remplaçant l'électrode massive de charbon par une électrode creuse de

dimensions semblables. Au départ, les résultats obtenus avec l'électrode creuse sont très semblables aux résultats obtenus avec l'électrode massive, ce qui indique que l'action à l'intérieur de l'électrode est très en retard sur l'action à la

5 surface.

Dans une série séparée d'expériences, effectuée en utilisant l'électrode positive en charbon granulaire de la fig. 1, les effets d'hystérèse ont été nettement réduits et on a observé une élévation beaucoup plus lente de la tension avec le temps
10 avant d'approcher le potentiel de décomposition nécessaire pour produire l'halogène libre, ce qui indique une capacité d'accumulation plus élevée. En effet, en utilisant une électrode de charbon granulaire selon la fig. 1, contenant environ 15 g de charbon Qualité 9LXC d'Union Carbide dans un treillis à mailles
15 standard de 6 x 8, dans l'appareil de la fig. 2, on a pu maintenir un courant de charge de 1 A pendant au moins 4 h avant que la tension ne dépasse 1,2 V. La tension de décomposition du HCl à 5 %, propre à produire du chlore libre, est de l'ordre de 1,35 V. Ainsi, en cas d'utilisation d'acide chlorhydrique à 5 %,
20 on peut accumuler au moins 264 ampèreheures par kilogramme de charbon granulaire dans les conditions indiquées ci-dessus.

Naturellement, pendant la "charge" décrite ci-dessus, de l'hydrogène se dégage au niveau de l'électrode négative et s'échappe. Par la suite, pour que l'électrode de charbon se
25 décharge, il faut que de l'hydrogène soit fourni à l'électrode négative. Si de l'hydrogène est ainsi fourni et qu'une charge résistante est montée entre les deux électrodes, le taux de décharge sera très voisin du taux de charge.

Si du chlorure de cadmium est utilisé comme électrolyte à
30 la place d'acide chlorhydrique et si, en conséquence, du cadmium métallique se dépose sur l'électrode négative au lieu du dégagement d'hydrogène, l'accumulation de substance électroactive dans l'électrode de charbon est également au moins l'équivalent de 264 ampèreheures par kilogramme de charbon : en effet, le
35 processus d'accumulation au niveau de l'électrode positive de

charbon semble presque indépendant de l'électrolyte utilisé. Le cadmium déposé pendant la "charge" est évidemment disponible pour la "décharge", de même que dans un élément de batterie. A titre d'illustration des possibilités d'une batterie, un poids total de la batterie égal à quatre fois le poids des électrodes de charbon est une évaluation prudente, basée sur la pratique courante. Par conséquent, on peut convertir 264 ampèreheures par kilogramme de charbon en 66 ampèreheures par kilogramme de batterie. Des estimations prudentes typiques de résistances de batterie pour le système au chlorure de cadmium, également basées sur la pratique courante, donnent une tension de décharge moyenne estimée de 0,8 V pour une batterie au cadmium suivant la présente invention. Par suite, l'énergie totale de décharge d'une telle batterie au chlorure de cadmium, utilisant le charbon 9LXC d'Union Carbide comme électrode positive, serait de l'ordre de 52,9 watts-heures, d'après les calculs précités basés sur les faits expérimentaux.

Il convient évidemment de noter que si la quantité d'énergie accumulée dans le charbon est largement indépendante de l'élément métal de l'électrolyte, la quantité d'accumulation d'énergie dans l'ensemble de la batterie dépend en partie de l'élément métal. Par conséquent, des éléments métal différents donneront des teneurs en énergie différentes.

Exemple 2

On a utilisé un dispositif expérimental pratiquement identique à celui de la fig. 2 et de l'exemple 1, à cette exception que les électrodes positive et négative étaient constituées l'une et l'autre par des tiges de charbon Qualité 37C d'Airco Speer qui avaient été traitées par l'acide nitrique. L'électrode positive de charbon avait été préalablement "chargée" de la manière décrite dans l'exemple 1. L'alimentation en courant continu a été raccordée entre les jonctions 34 et 36 de sorte que l'électrode 30 soit négative et que l'électrode 32 soit positive (fig. 2). La tension a été alors mesurée dans trois situations : premièrement, avec un courant de 0,01 A passant

de manière à "décharger" l'électrode positive; deuxièmement, avec un courant de 0,01 A passant de manière à "charger" l'électrode positive; et troisièmement, sans passage de courant. Dans ces trois situations, les trois tensions ont toutes été approximativement égales à 0,7 V environ. Puis l'alimentation a été déconnectée et une résistance a été montée à sa place avec un ampèremètre et un voltmètre pour mesurer le courant et la tension. La résistance était dimensionnée de manière à permettre un courant initial de 0,5 A et une tension initiale de 0,6 V environ. En l'espace d'une période d'environ 15 mn, le courant est tombé à 0,1 A environ et la tension s'est abaissée à 0,1 V environ. Puis la résistance a été déconnectée et l'alimentation en courant continu a été reconnectée, mais cette fois la polarité a été inversée de telle sorte que la tige 32 soit l'électrode négative et la tige 30 l'électrode positive. L'alimentation a été mise en service de manière à délivrer et à maintenir un courant de 0,5 A environ. En l'espace de 10 mn environ, la tension est passée d'environ 0,1 V positifs à environ 0,7 V négatifs en passant par zéro. Si l'on se rappelle la première opération de l'expérience précédente, consistant à mesurer la tension dans les trois situations de "décharge" à 0,01 A, de "charge" à 0,1 A et de courant nul, la situation a été exactement la même qu'alors, donnant une tension de 0,7 V, mais avec la polarité inversée et avec les rôles des électrodes intervertis. En d'autres termes, si l'on a tout d'abord "chargé" l'une ou l'autre des électrodes de charbon, cette "charge" pourra être transférée de l'une à l'autre dans un sens et dans l'autre un nombre indéfini de fois. Ainsi, le dispositif présente toutes les propriétés d'une batterie électrique. De plus, si l'électrolyte qui était de l'acide chlorhydrique à 5 % est remplacé par une quelconque autre solution de chlorure stable, par exemple de chlorure de sodium à 25 %, le seul effet perceptible sur les performances de "charge" - "décharge" du dispositif est une augmentation de la résistance de l'électrolyte, se manifestant par un modeste changement de la relation courant-tension.

Les conclusions que l'on peut tirer des résultats de ces expériences sont les suivantes.

- (a) La substance contenant au moins en partie du chlore qui peut être accumulée électrolytiquement dans le charbon est transférable en partie, apparemment sans modification, dans l'autre électrode de charbon semblable par action électrolytique.
- (b) Une tension d'environ 0,7 V s'établit entre l'électrode de charbon à forte "charge" et l'électrode de carbone à faible charge.
- (c) La tension établie entre deux électrodes de carbone à "charges" respectivement différentes est très réversible, c'est-à-dire que les trois tensions mesurées dans les trois situations de faible courant positif, de faible courant négatif et de courant nul sont pratiquement les mêmes.
- (d) Le mécanisme de "charge" et de "décharge", y compris la grandeur de la tension réversible, dans le cas où l'on utilise le charbon de l'invention pour les deux électrodes, est apparemment indépendant du métal ou d'un autre élément d'un électrolyte aqueux, à condition que l'électrolyte soit lui-même stable. Ainsi, la technique d'accumulation d'énergie de l'invention peut être appliquée sous la forme d'une batterie secondaire sans la nécessité de placage d'un métal sur l'électrode négative lors de la charge ou de dissolution de ce métal lors de la décharge.

Exemple 3

- On a effectué des expériences analogues à celles de l'exemple 1 en substituant une électrode négative de titane à l'électrode négative de graphite platiné et en utilisant un électrolyte constitué par une solution aqueuse de chlorure de cadmium à 35 % à la place de l'électrolyte à l'acide chlorhydrique.

- Une tension issue d'une alimentation en courant continu a été appliquée pendant 30 mn environ de manière à maintenir un courant de 0,5 A, puis elle a été élevée à 1,4 V environ. L'alimentation a été ensuite déconnectée et, en conséquence, la tension mesurée entre les électrodes est tombée de 1,4 V à

1,0 V environ en l'espace de 5 mn environ, mais elle s'est ensuite maintenue à un niveau stable. Une résistance a été montée entre les électrodes de manière à "décharger" le dispositif et la relation courant-temps a été enregistrée : il a été constaté
5 qu'elle était presque identique à la relation courant-temps pendant la charge.

Cette série d'opérations a été répétée, à cette exception que l'opération de "décharge" a été différée d'une semaine. On a obtenu les mêmes résultats en ce qui concerne la relation
10 courant-temps.

Les conclusions que l'on peut tirer de cette expérience sont les suivantes.

- (a) Le chlorure de cadmium est décomposé électrolytiquement à une tension inférieure à 1,4 V, avec dépôt de cadmium sur une
15 électrode négative de titane et avec accumulation d'une substance dans une électrode positive de charbon.
- (b) En conséquence de cette électrolyse, il n'y a pas de substance dans l'électrolyte qui se combine avec le cadmium déposé en épuisant ainsi la "charge", même à l'arrêt prolongé.
- 20 (c) L'action de "charge" sur l'électrode de charbon produit une hystérèse d'accumulation prononcée, en ce sens que la tension "à vide" baisse considérablement lorsque la charge est interrompue. Cela veut dire que si l'on prend, pour indiquer l'achèvement d'une charge désirable, l'atteinte d'une tension de 1,4 V pour faire passer un courant de 0,5 A, la première
25 indication est prématurée du fait de l'hystérèse. Une substitution de l'anode de charbon granulaire de la fig. 1 réduit cet effet et permet des capacités d'accumulation plus élevées.

Il est manifeste pour le spécialiste que la nouvelle technique d'accumulation de l'invention peut être appliquée à la
30 construction d'une grande variété de batteries ou d'autres dispositifs d'accumulation d'énergie. Dans le cas de batteries aux halogénures, l'absence d'halogène libre dans l'électrolyte constitue un avantage considérable, car il n'y a plus besoin
35 de prévoir un séparateur ou d'autres moyens pour éviter la

diffusion de l'halogène et on élimine les dangers liés à
l'échappement de gaz halogènes dans l'atmosphère environnante.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de charge d'un dispositif d'accumulation d'énergie électrique comportant un compartiment à électrodes qui contient au moins une électrode positive et une électrode négative, caractérisé par le fait qu'il est prévu une électrode positive faite essentiellement de charbon non graphitisé en tant que matière active d'électrode, par le fait qu'il est prévu une solution d'électrolyte contenant un halogénure aqueux en contact avec les électrodes positive et négative, et par le fait qu'on fait passer à travers l'électrolyte, un courant maintenu à un niveau qui maintient la tension au-dessous de la tension de décomposition de l'électrolyte à base d'halogénure, décomposition qui aboutirait à la formation d'halogène libre.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le charbon non graphitisé est sous forme granulaire, ses grains étant maintenus en contact électrique les uns avec les autres.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le charbon est pré-traité par l'acide nitrique.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'électrolyte à base d'halogénure est un chlorure.
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'électrolyte à base d'halogénure est choisi dans le groupe constitué par les chlorures de fer, de cadmium, de zinc, de nickel, de plomb, d'étain et de manganèse.
6. Procédé selon la revendication 4 ou 5, caractérisé en ce que l'électrolyte est une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène et en ce que l'électrode négative est en charbon non graphitisé.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé par le maintien de la tension se situant au-dessous du potentiel de décomposition de l'électrolyte à base d'halogénure, décomposition qui aboutirait à la formation d'halogène libre, par
- 5 l'interruption du passage de courant et par la récupération d'énergie électrique par décharge de l'élément.
8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'il y est inclu les opérations consistant à extraire l'électrode positive de l'élément après la phase de charge, à utiliser l'électrode
- 10 positive chargée comme électrode positive dans un second élément électrochimique et à récupérer de l'énergie électrique par décharge de ce second élément électrochimique.

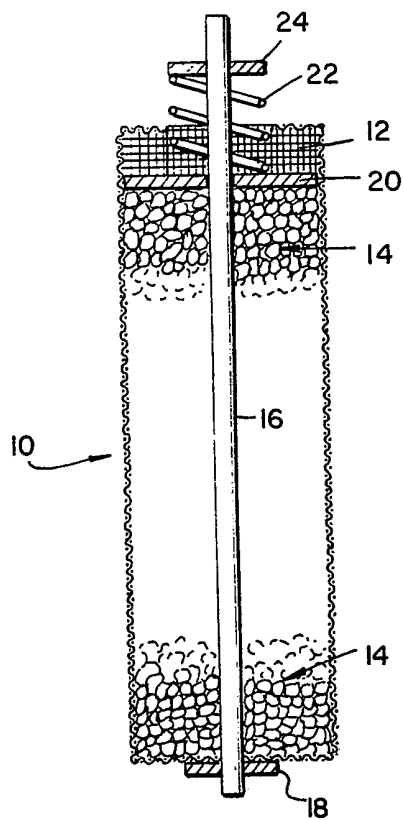
1
2

FIG. 1

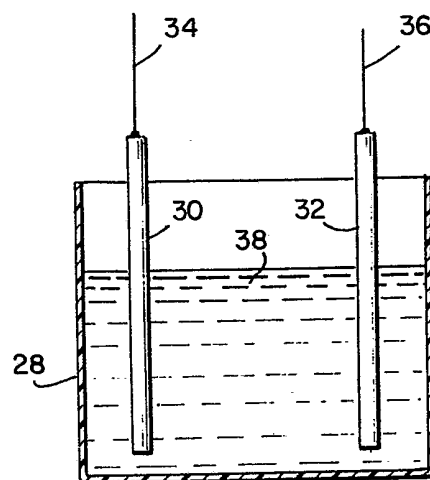
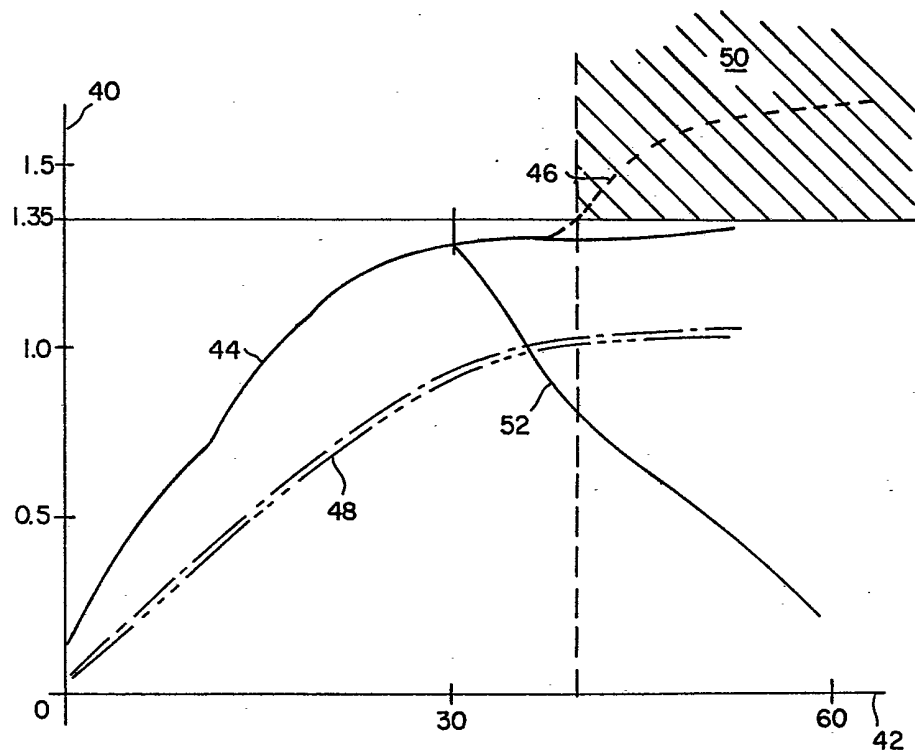


FIG. 2

**FIG. 3**