(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 639 767**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **88 15703**

(51) Int Cl⁵ : H 01 M 6/36, 6/50, 12/06.

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 30 novembre 1988.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de la mise à disposition du public de la demande :** BOPI « Brevets » n° 22 du 1er juin 1990.

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

(71) **Demandeur(s) :** *SORAPEC - Société de recherches et d'applications électrochimiques, Société anonyme.* — FR.

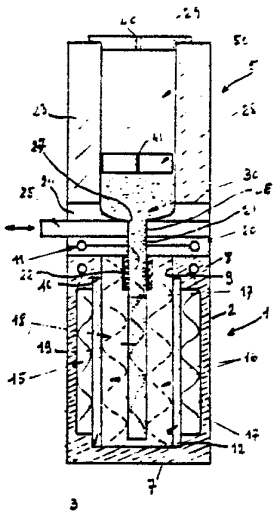
(72) **Inventeur(s) :** Guy Bronoel ; Noëlle Tassin.

(73) **Titulaire(s) :**

(74) **Mandataire(s) :** Annick Thibon-Littaye, Cabinet A. Thibon-Littaye.

(54) Dispositif de conversion électrochimique utilisant une électrode rechargeable.

(57) Ce dispositif comprend un générateur électrochimique 1 qui comporte deux systèmes d'électrodes 3: 4 en contact avec un électrolyte 16, l'un 14 desdits systèmes étant constitué, pour sa partie active, par des particules métalliques consommables, ledit dispositif comprenant également des moyens 5 pour recharger ce système d'électrodes 4 au fur et à mesure de la consommation des particules. Selon l'invention, ces dernières sont des particules sensiblement totalement consommables et elles sont disposées de façon à remplir une structure collectrice fixe 17. Des moyens sont prévus pour approvisionner progressivement ladite structure collectrice fixe 17 en particules actives 4, suivant lesquels notamment des particules 4*a* sont stockées dans un réservoir 23 en liaison avec l'intérieur de la structure collectrice 17 et permettant le remplissage, par gravité, de ladite structure collectrice 17, un organe obturateur 25 étant prévu pour isoler périodiquement ledit réservoir 23 de ladite structure collectrice 17.



FR 2 639 767 - A1

DISPOSITIF DE CONVERSION ELECTROCHIMIQUE UTILISANT UNE ELECTRODE RECHARGEABLE

La présente invention concerne la conception des générateurs électrochimiques ainsi que celle des équipements qui leur sont associés dans des dispositifs permettant de produire de l'énergie par conversion électrique entre deux systèmes d'électrodes en contact avec un électrolyte.

Plus particulièrement, l'invention concerne les générateurs et dispositifs de ce genre dans lesquels l'un des systèmes d'électrodes est constitué par un produit en vrac (généralement des particules de forme quelconque ou des billes) comportant, en tant que matière active, un métal qui ne peut être régénéré in situ à partir de ses sels par une recharge électrique du système. A titre d'exemples de ces métaux, on peut mentionner plus spécialement l'aluminium.

Un certain nombre de générateurs électrochimiques se caractérisent par l'utilisation d'électrodes qui sont, soit régénérables électriquement (par exemple, électrode positive à base d'hydroxyde de nickel), soit constamment opérationnelles sans recharge lorsqu'il s'agit d'électrodes à air où la production de courant est due à la réduction de l'oxygène sur une électrode de conception analogue à celles utilisées dans les piles à combustibles.

En revanche, d'autres électrodes, comme les électrodes négatives à base de métaux tels que l'aluminium, ne peuvent être régénérées in situ, d'où il résulte que, dans de tels systèmes, les électrodes métalliques négatives doivent être remplacées périodiquement.

L'intérêt que présente notamment l'aluminium dans les générateurs électrochimiques peut être précisé en prenant comme exemple le cas du couple aluminium/air, bien que les cas d'application de l'invention ne soient pas limités à ce couple particulier.

La réaction globale réalisée au sein du générateur est alors :

$$Al + 3/2\ H_2O + 3/4\ O_2 + KOH \rightleftharpoons KAl(OH)_4;$$

compte tenu du potentiel fortement négatif que présente l'aluminium, instable en milieu aqueux, elle permet d'obtenir des tensions aux bornes d'un élément aluminium/air de l'ordre de 1,50 V pour des densités de courant voisines de 200 mA/cm^2 et, pour l'énergie massique, des valeurs pratiques supérieures à 300 Wh/kg pour des durées de décharge importantes, de l'ordre de 100 heures.

Dans les réalisations telles que celles relatives notamment aux générateurs Zn-Air et Al-Air, les électrodes métalliques sont traditionnellement constituées par des plaques. Il convient donc périodiquement de démonter les anciennes plaques qui ont été en grande partie dissoutes lors de l'opération de décharge et de les remplacer par des neuves. Cette opération comporte trois inconvénients majeurs :

- Le démontage et le remontage des plaques s'accompagne d'opérations de connexion et de déconnexion des électrodes par rapport au circuit électrique général de collecte des charges. Les manipulations répétées sont préjudiciables au maintien de bonnes conditions de collecte.
- Le démontage doit s'effectuer bien avant que toutes les plaques ne soient dissoutes, les plaques risquant sinon de se déliter et/ou de se briser lors du démontage. Cette précaution a cependant pour résultat une perte importante de matière active.
- Bien que divers systèmes aient pour but de simplifier les opérations d'échange des électrodes, ces opérations sont toujours peu aisées, s'agissant notamment de la manipulation d'électrodes mouillées par des électrolytes corrosifs, et, de toute façon, ces opérations sont peu rapides.

Outre ces inconvénients, l'utilisation d'électrodes en métal massif mises en place pour une durée importante, conduit aux effets néfastes suivants :

- Dans le cas d'une plaque, si effectivement la surface

est initialement bien plane, au cours de son utilisation, la dissolution ne s'effectue jamais d'une façon uniforme et la planéité de l'électrode disparaît, laissant apparaître un relief dont les accidents peuvent être supérieurs à quelques dixièmes de millimètres. Il en résulte alors un champ secondaire non uniforme entre les électrodes de polarité opposée, ce qui est notamment préjudiciable à l'efficacité et à la longévité des électrodes à air ou à oxygène. Lorsque le générateur est soumis à une utilisation comportant de longues périodes de repos, la corrosion du métal, qui n'est jamais inexistante, conduit à une perte de matière active, et, de ce fait, à un rendement médiocre du générateur ; dans d'autres cas, on pourra observer une quasi-passivation excessive de l'électrode par recouvrement de la surface de celle-ci par des produits de corrosion peu solubles, ceci conduisant à des difficultés de mise en puissance du générateur lorsqu'il lui sera demandé de fournir du courant après une période de repos.

En pratique, si l'on peut accepter de consommer sans régénération l'aluminium, qui a l'avantage d'être un métal bon marché, on ne peut cependant pas se permettre d'accepter de jeter après usage le générateur complet.

La fabrication industrielle de plaques d'électrodes en aluminium, la mise en place de telles plaques dans un générateur, leur échange, de même que la collecte et le retraitement des déchets, constitués par une solution aqueuse de potasse chargée d'aluminates de grande solubilité, posent ainsi des problèmes économiques difficilement surmontables.

Pour pallier cet inconvénient, on a déjà proposé, conformément à la demande de brevet français n° 2 602 095 un dispositif de conversion électrochimique comportant deux systèmes d'électrodes en contact avec un électrolyte, où l'un des systèmes d'électrodes est constitué par des billes

comportant de l'aluminium comme matière active, le dispositif comportant des moyens de mise en circulation d'un mélange d'électrolyte avec lesdites billes, en boucle fermée, à travers un générateur électrochimique contenant le second système d'électrodes, ainsi que des moyens d'évacuation des billes consommées et des moyens d'introduction de billes neuves dans l'électrolyte, en compensation.

L'emploi de l'aluminium sous forme de billes comme matière active permet de réaliser des générateurs électrochimiques de plus faible coût et de plus longue durée de vie en s'affranchissant des problèmes que posait la corrosion. Toutefois, on se heurte à des problèmes technologiques posés par la circulation d'un mélange biphasique et les opérations de réglage de la quantité de billes en circulation ou de la quantité de billes neuves introduites sont moins faciles qu'il n'y paraît. C'est pourquoi la Société déposante a recherché une solution plus simple et plus économique pour recharger les billes d'électrode du type précité. A cet effet, il est proposé, selon l'invention, que cette recharge s'effectue mécaniquement, avantageusement par pression ou gravité.

La présente invention a donc pour objet un dispositif de conversion électrochimique comprenant un générateur électrochimique qui comporte deux systèmes d'électrodes en contact avec un électrolyte, l'un desdits systèmes étant constitué, pour sa partie active, par des particules métalliques consommables, ledit dispositif comprenant également des moyens pour régénérer ce système d'électrodes au fur et à mesure de la consommation desdites particules, caractérisé par le fait que les particules sont disposées de façon à remplir une structure collectrice fixe, des moyens étant prévus pour approvisionner progressivement ladite structure collectrice fixe en particules actives. Les particules sont de préférence des particules sensiblement totalement consommables.

Conformément à un mode de réalisation préféré, les

particules électrochimiquement actives sont stockées dans un réservoir en liaison avec l'intérieur de la structure collectrice et permettant le remplissage de ladite structure collectrice, sous l'effet d'une pression, notamment par gravité, un organe obturateur étant prévu pour isoler périodiquement ledit réservoir de ladite structure collectrice.

Les particules électrochimiquement actives sont avantageusement des particules sphériques ou cylindriques ou sensiblement telles, de dimensions inférieures à 5 mm généralement comprises entre 0,1 et 3 mm, notamment de l'ordre de 3 mm. En pratique, quelle que soit la forme de ces particules, il est surtout utile qu'elles forment une masse s'écoulant facilement, ce qui ne serait pas le cas de formes aciculaire ou dendritique. On choisira donc de préférence des particules de forme individuelle régulière avec une dimension maximale de 1 à 2 fois la dimension minimale.

De telles particules sont constituées principalement par un métal oxydable électrochimiquement, l'espèce oxydée pouvant se dissoudre dans l'électrolyte utilisé dans le générateur. A titre d'exemple, on peut citer, comme métal constitutif de ces particules, l'aluminium ou le zinc, l'électrolyte mis en oeuvre étant alors généralement une base forte ou un électrolyte salin.

La structure collectrice du dispositif selon l'invention est, conformément à un mode de réalisation particulier, constituée par une armature centrale conductrice, connectée électriquement en permanence avec le circuit de collecte des charges du générateur et limitée sur ses faces par une couche poreuse ou fibreuse, dont la texture est telle que les particules peuvent remplir aisément tout son volume, mais ne peuvent en sortir par ses faces. L'armature centrale peut présenter des alvéoles ouvertes, l'ouverture de chacune de ces alvéoles étant, par exemple, environ au moins trois fois plus grande que la

dimension maximale des particules électrochimiquement actives. Quant à la couche poreuse ou fibreuse constituant les faces de la structure collectrice, elle peut être faite d'un matériau électriquement isolant et jouer le rôle de séparateur vis-à-vis des électrodes de polarité opposée qui y sont associées, on bien être faite d'un matériau conducteur relié électriquement à l'armature collectrice centrale.

L'organe obturateur du dispositif selon l'invention est notamment un dispositif mécanique du type boisseau ou glissière qui permet périodiquement la mise en communication de la structure collectrice avec le réservoir de particules devant alimenter celle-ci.

On décrira maintenant plus en détail le principe qui est à la base de l'invention, en liaison avec des modes de réalisation particuliers de celle-ci :

Le métal constituant l'électrode que l'on entend régénérer mécaniquement, et non électriquement in situ, selon l'invention, se présente sous la forme de granules si possible sphériques, ou se rapprochant de la forme d'un cylindre ou d'une sphère. Ces particules sont plus particulièrement des billes qui ont un diamètre se situant dans la plage précitée. Le métal constituant ces billes dans la masse est de l'aluminium dans le cas particulier considéré, car l'aluminium n'est pas régénérable électriquement. Mais le même dispositif peut être utilisé avec des particules de zinc.

A chaque élément constitutif de l'accumulateur, est associé un réservoir dont le volume est tel que la masse de billes pouvant le remplir soit capable de fournir, par réaction électrochimique, la quantité d'électricité nécessaire à la durée maximale prévue pour son fonctionnement. Cette réserve de billes métalliques est séparée du coeur du générateur occupé par l'électrolyte et les électrodes par un dispositif d'obturation qui empêche, entre autres, l'électrolyte de mouiller par capillarité les billes contenues dans le réservoir.

Dans le coeur du générateur, l'électrode où seront consommées les billes est constituée par une pochette dont les parois sont réalisées avec un matériau poreux ou fibreux, possédant des interstices ou pores d'un diamètre très inférieur à celui des billes. Dans la pochette se trouve une armature métallique inaltérable dans le milieu électrolytique employé et dans le domaine de potentiel dans lequel est située cette électrode. Cette armature métallique constitue le collecteur de l'électrode, qui est connecté d'une façon définitive au circuit extérieur de collecte des charges. Dans la pratique, plusieurs géométries pour cette électrode peuvent être retenues et l'armature collectrice peut avoir des formes diverses. A titre d'exemple non limitatif, la pochette peut avoir une forme parallélépipédique, son épaisseur étant comprise entre 1 et 10 mm et, par exemple, de l'ordre de 2,5 mm.

L'armature collectrice peut être avantageusement constituée par une structure métallique alvéolaire isotrope et ouverte, le diamètre moyen des alvéoles étant bien supérieur à celui des billes devant les remplir. Une telle structure assure une collecte aisée des charges entre les billes et l'armature collectrice.

Les parois poreuses de la pochette peuvent être faites d'un matériau isolant électriquement et, dans ce cas, l'électrode de polarité opposée pourra être plaquée sur ces parois, celles-ci jouant le rôle de séparateur. Dans une toute autre variante, les parois poreuses peuvent être faites d'un matériau électriquement conducteur, tel que, par exemple, un feutre métallique de faible épaisseur, mais de texture très serrée. Ce dernier dispositif offre l'avantage d'éviter le passage de particules métalliques de très petit diamètre à travers les parois, ces particules étant totalement oxydées lors de leur passage éventuel dans le feutre métallique. Bien entendu, un séparateur ou espaceur isolant doit alors isoler électriquement l'électrode à billes de l'électrode de polarité opposée qui lui est associée.

Lors du fonctionnement de cette électrode à billes, l'obturateur isolant le coeur du générateur du réservoir de billes, la dissolution anodique du métal va provoquer après un certain temps une diminution du volume de billes par réduction de leur taille. Afin que la partie active de l'électrode soit toujours approvisionnée, on ménage un volume dit «de garde» dans la partie haute de l'électrode, volume qui, par descente des billes par gravité va compenser progressivement la déperdition volumique dans la partie active de l'électrode. Lorsque le volume de garde est presque épuisé, l'obturateur est ouvert et la réserve de billes est en liaison avec l'électrode-pochette. Les billes descendent alors dans le volume à combler, puis l'obturateur est de nouveau fermé. La commande d'ouverture de l'obturateur peut être programmée en se basant sur la consommation maximale de billes pendant une durée déterminée, consommation elle-même fixée par le courant maximal pouvant être fourni par l'électrode. Cette commande peut également être déclenchée par une jauge détectant le non-remplissage par les billes du volume de garde.

Afin de faciliter la descente des billes du réservoir dans la structure pochette et le bon remplissage de celle-ci, on pourra éventuellement recourir aux moyens suivants pris séparément ou combinés :

- Vibration périodique de l'ensemble, notamment lors de l'ouverture de l'obturateur.
- Pression de tassement exercée périodiquement, notamment lors de l'ouverture de l'obturateur, par un piston agissant sur la surface supérieure des billes contenues dans le réservoir.
- Pression de tassement exercée en continu par une masse, par exemple métallique, en appui supérieur sur les billes.

Concernant l'obturateur, celui-ci pourra être réalisé par divers moyens connus de la technique, une des propriétés requises étant qu'il ne devra pas être détérioré

par les billes et qu'il devra assurer une bonne fermeture en évitant tout coincement par celles-ci. Des systèmes à barillet ou à glissière pourront par exemple être utilisés. Par ailleurs, afin de limiter le mouillage par montée capillaire, l'obturateur pourra, par exemple, être réalisé en un matériau hydrophobe.

Pour mieux illustrer l'objet de la présente invention, on décrira plus en détail ci-après un mode de réalisation particulier d'un dispositif conforme à l'invention, en référence à la figure unique annexée qui représente schématiquement une vue de ce dispositif en coupe longitudinale.

Le dispositif représenté comprend un générateur électrochimique 1 constitué par une cuve électrolytique 2 dans laquelle sont disposés un système d'électrodes réductrices d'oxygène, plus particulièrement des électrodes à air 3, (électrode positive), et un système d'électrodes formées de billes d'aluminium 4 (électrode négative), disposé selon l'axe de la cuve 2, et rechargeable mécaniquement grâce à un système de recharge 5.

La cuve 2 est par exemple parallélépipédique. Elle est fermée par un fond 7 et par une paroi supérieure 8 comportant une ouverture centrale 9. Au voisinage de ladite ouverture 9, la paroi supérieure 8 présente un épaulement interne formant un logement dans lequel s'appuient les extrémités supérieures des électrodes à air 3. De même, le fond 7 de la cuve 2 comporte un logement central 12, où les électrodes à air 3 sont en appui par leurs extrémités inférieures contre le fond 7, à la fois longitudinalement et latéralement.

Les électrodes à air 3 du générateur 1 sont du type classique à triple contact. Elles sont exposées à l'air 15 sur leur face externe et leur face interne est en contact avec l'électrolyte 16. Elles peuvent également être alimentées en air enrichi en oxygène et constituer des électrodes à oxygène.

Entre la face externe des électrodes 3 et la paroi de la cuve 2, est disposé un collecteur de courant positif 17, relié à un circuit de collecte des charges positives 11.

Les billes 4 sont constituées d'aluminium ultra pur et elles ont un diamètre de 0,3 mm. Ces billes 4 sont disposées dans une pochette axiale 17, disposée perpendiculairement au plan de la figure dans la zone médiane de la cuve, entre les électrodes. La pochette 17 présente une épaisseur de l'ordre de 2,5 mm. Ses parois sont constituées par un feutre de nickel de 0,15 mm d'épaisseur. Un espaceur isolant 18 est disposé entre la pochette 17 et la face interne des électrodes à air 3.

Dans la pochette 17, est également disposée, en plus des billes 4, une armature collectrice 19, en mousse de nickel, ayant des alvéoles de dimensions moyennes 0,8 mm.

L'armature 19 est reliée au circuit 11 de collecte des charges négatives, intégré dans une plaque 20 fixée en couvercle sur la paroi supérieure 8 de la cuve 2. Cette plaque 20 comporte une ouverture 21 se situant dans le prolongement de la pochette 17.

Dans sa partie supérieure, la pochette 17 est séparée de l'électrolyte 16 par une gaine 22, fixée sous la plaque 20, autour de l'ouverture 21 et présentant une hauteur de 3 cm environ. On constitue ainsi le volume de garde ci-dessus décrit. La gaine 22 peut être réalisée en matière plastique d'une seule pièce avec la plaque 20.

Le dispositif 5 d'approvisionnement en billes 4 est constitué par un réservoir 23 dont le fond 24 repose sur la plaque 20, dont il est solidaire avec interposition d'un obturateur 25 réalisé en polytétrafluoréthylène. Le fond 24 comporte une ouverture 26 bordée par une paroi s'évasant vers le haut, la partie basse de cette ouverture 26 ayant la même section que celle de l'ouverture 21 et étant disposée au droit de celle-ci.

L'obturateur 25 présente, quant à lui, une ouverture 27 identique aux ouvertures 21 et 26. Un

mouvement de translation de l'obturateur 25 dans une glissière, également en polytétrafluoréthylène, assure la mise en communication du fond du réservoir 23 avec l'intérieur de la pochette 17.

La poussée des billes de réserve 30 est assurée de façon continue par une masse d'acier 28 coulissant dans le volume interne 50 du réservoir 23, dont la structure favorise la descente des billes par gravité. La masse 28 assure une pression de l'ordre de 157 Pa (16 g/cm^2), dans un exemple concret particulier de réalisation.

Le réservoir 23 est fermé par un capuchon 29 que l'on peut retirer chaque fois que le réservoir 23 est vide, afin de remplir celui-ci à nouveau. Le capuchon 29 comme la masse 28 sont percés d'orifices 40-41 qui assurent un équilibrage de pression.

Dans un cas précis, la densité de courant à l'électrode étant de 150 mA/cm^2 par surface apparente de chaque face de l'électrode à billes 4, on provoque la mise en communication du réservoir 23 avec l'électrode, toutes les deux heures, pendant une durée d'une minute. Ce système a fonctionné correctement pendant de nombreuses heures.

Il est bien entendu que les modes de réalisation ci-dessus décrits ne sont aucunement limitatifs et pourront donner lieu à toutes modifications désirables sans sortir pour cela du cadre de l'invention.

REVENDICATIONS

1 - Dispositif de conversion électrochimique comprenant un générateur électrochimique (1) qui comporte deux systèmes d'électrodes (3 ; 4) en contact avec un électrolyte (16), l'un desdits systèmes étant constitué, pour sa partie active, par des particules métalliques consommables, ledit dispositif comprenant également des moyens (5) pour régénérer ce système d'électrodes (4) au fur et à mesure de la consommation desdites particules (4), caractérisé par le fait que les particules (4) sont disposées de façon à remplir une structure collectrice fixe (17), des moyens étant prévus pour approvisionner progressivement ladite structure collectrice fixe (17) en particules actives (4) neuves à partir d'un réservoir (23) en liaison avec l'intérieur de la structure collectrice (17) et permettant le remplissage, par pression ou gravité, de ladite structure collectrice (17), un organe obturateur (25) étant prévu pour isoler périodiquement ledit réservoir (23) de ladite structure collectrice (17)..

2 - Dispositif selon la revendication 1, caractérisé par le fait que les particules électrochimiquement actives (4) sont sensiblement chacune totalement consommables et en ce qu'elles présentent des dimensions inférieures à 5 mm généralement comprises entre 0,1 et 3 mm, notamment de l'ordre de 3 mm, propres à former une masse s'écoulant facilement.

3 - Dispositif selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que les particules électrochimiquement actives (4), sont constituées dans la masse d'un métal oxydable électrochimiquement, l'espèce oxydée pouvant se dissoudre dans l'électrolyte (16) utilisé dans le générateur (1), ledit métal étant notamment l'aluminium ou le zinc.

4 - Dispositif selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que la structure collectrice (17) est constituée par une armature centrale conductrice (19),

connectée électriquement en permanence avec le circuit de collecte des charges (11)du générateur (1) et limitée sur ses faces par une couche poreuse ou fibreuse, dont la texture est telle que les particules (4) peuvent remplir aisément tout son volume mais ne peuvent en sortir par ses faces.

5 - Dispositif selon la revendication 4, caractérisé par le fait que la couche poreuse ou fibreuse constituant les faces de la structure collectrice est faite d'un matériau électriquement isolant et joue le rôle de séparateur vis-à-vis des électrodes de polarité opposée qui y sont associées.

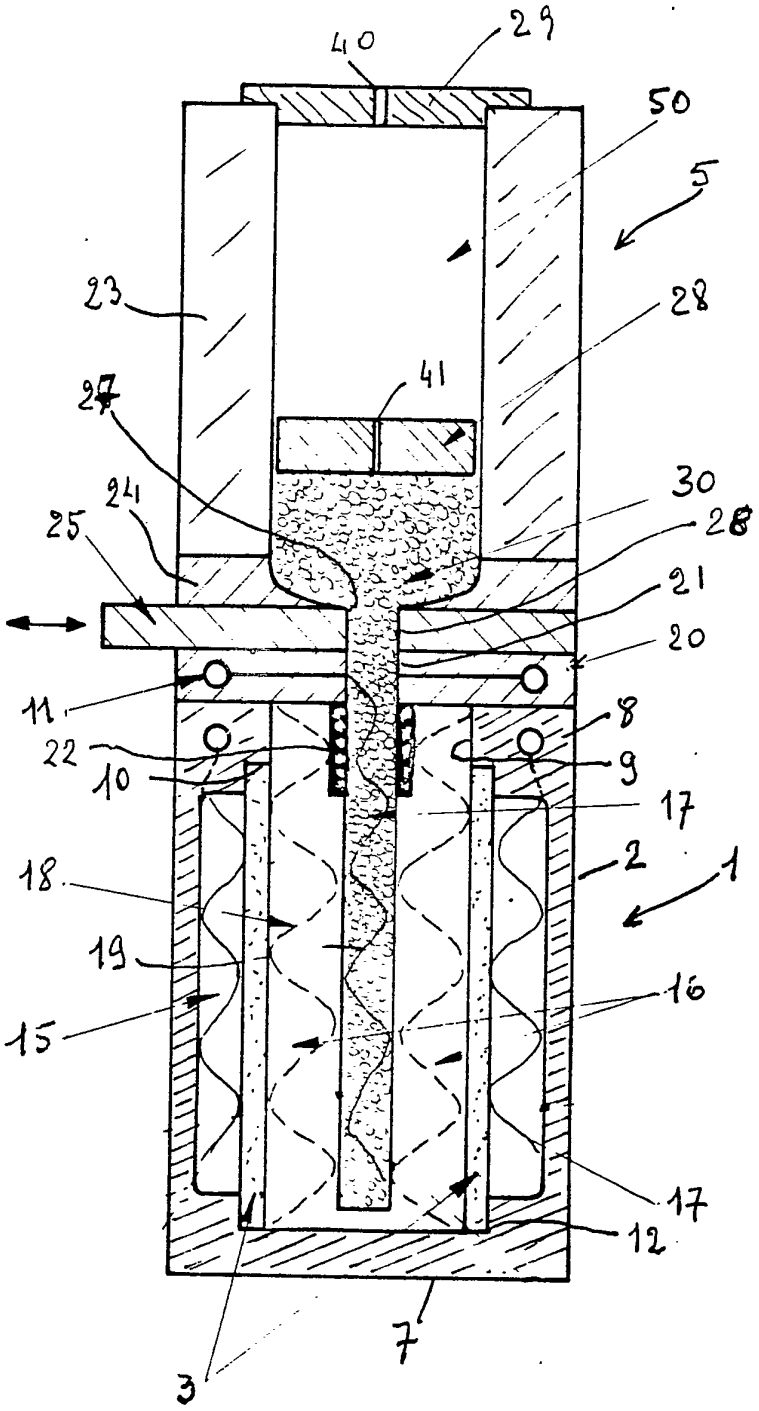
6 - Dispositif selon la revendication 4, caractérisé par le fait que la couche poreuse ou fibreuse constituant les faces de la structure collectrice (17) est faite d'un matériau conducteur relié électriquement à l'armature collectrice centrale (19).

7 - Dispositif selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait qu'il est ménagé un volume de garde de billes de réserve (4a) dans la zone du générateur (1) en liaison avec le réservoir (23), la structure collectrice (17) présentant, dans cette zone, une paroi (22) empêchant la pénétration de l'électrolyte (16) au sein des particules (4).

8 - Dispositif selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait que l'organe obturateur (25) est un dispositif mécanique du type boisseau ou glissière, notamment en un matériau hydrophobe, qui permet périodiquement la mise en communication de la structure collectrice (17) avec le réservoir (23) de particules (4) devant alimenter celle-ci.

9 - Dispositif selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait qu'il comporte une masse de poussée (28) favorisant la descente des particules de réserve par gravité

10 - Dispositif selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait que le second système d'électrodes (3) est constitué essentiellement par des électrodes réductrices d'oxygène.


40
29
50
5
23
28
41
27
30
24
25
28
21
20
11
8
22
9
10
17
18
2
1
19
16
15
17
12
7
3