

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

22 Date de dépôt : 03.04.18.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 04.10.19 Bulletin 19/40.

56 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : ERGOSUP Société anonyme — FR.

72 Inventeur(s) : PAILLIERE PATRICK, VOIRON
LUCILE, GRINDLER ELISA et CHAIX JEAN-EDMOND.

73 Titulaire(s) : ERGOSUP Société anonyme.

74 Mandataire(s) : CABINET PLASSERAUD.

54 PROCÉDE ET DISPOSITIF DE STOCKAGE ET DE PRODUCTION D'ELECTRICITE PAR VOIE
ELECTROCHIMIQUE A PARTIR D'HYDROGENE GAZEUX, KIT COMPRENANT CE DISPOSITIF ET DES
CONSOMMABLES.

57 L'invention concerne un procédé perfectionné, écono-
mique, écologique de stockage et de production d'électricité
à partir, d'une part, d'hydrogène gazeux, et,
d'autre part, d'un électrolyte comportant des ions $M^{>m+}$;
et au moyen d'au moins une cellule électrochi-
mique comprenant une enceinte contenant l'électrolyte
($M^{>m+}$).

Pour ce faire, on relie les électrodes positives et négatives de la cellule électrochimique aux bornes, respective-
ment positive et négative, du générateur de courant
électrique; on charge la cellule électrochimique; on amène
de l'hydrogène gazeux à l'électrode positive et/ou au voi-
sinage de l'électrode positive, de telle sorte que cet hydro-
gène gazeux soit oxydé en ions $H^{>+}$ qui diffusent dans
l'électrolyte. Concomitamment les ions $M^{>m+}$ sont réduits à
l'électrode négative, sur laquelle se dépose l'élément M. On
arrête la charge en déconnectant les électrodes de la cellule
du générateur. On stocke ainsi de l'électricité sous forme
électrochimique au travers des ions $H^{>+}$ et de l'élément M.
Dès lors que l'on veut produire de l'électricité, on relie les
électrodes négative et positive de la cellule électrochimique
à l'appareil consommateur d'énergie électrique de telle

sorte que:

- $H^{>+}$ et H_2 à l'électrode +,
- M est oxydé à l'électrode négative en produisant des
ions $M^{>m+}$ qui diffusent dans l'électrolyte,
- et un courant électrique circule dans le circuit.

L'invention vise également des dispositifs pour la mise
en œuvre d'un tel procédé de production ainsi qu'un kit com-
prenant l'un de ces dispositifs et des composants de l'élec-
trolyte.



**PROCEDE ET DISPOSITIF DE STOCKAGE ET DE PRODUCTION D'ELECTRICITE
PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE A PARTIR D'HYDROGENE GAZEUX, KIT
COMPRENANT CE DISPOSITIF ET DES CONSOMMABLES**

5

Domaine technique

Le domaine de l'invention est celui de la production et de stockage d'électricité, par voie électrochimique, à partir d'hydrogène gazeux.

En particulier, l'invention concerne le stockage d'énergie électrique dans une batterie en utilisant
10 comme consommables, de l'électricité, de l'hydrogène gazeux sous basse pression et un électrolyte.

L'invention vise également la production d'énergie à partir de cette batterie avec régénération au moins partielle de l'hydrogène gazeux et de l'électrolyte consommés lors du stockage.

15 L'invention se rapporte également à un dispositif pour la mise en œuvre de ce procédé de stockage et de production d'électricité à partir d'hydrogène gazeux, par voie électrochimique, ainsi qu'un kit comprenant le dispositif et tout ou partie des consommables utiles dans ledit procédé.

20 ***Etat de l'art - Problème technique***

La montée en puissance des énergies renouvelables ainsi que le lissage des productions électriques centralisées ont conduit au développement de différents systèmes de stockage électrique.

Une première approche consiste à convertir l'électricité destinée au stockage en énergie
25 mécanique, par exemple en procédant au pompage/turbinage d'eau de façon à lui donner une puissance hydraulique ultérieurement transformable en énergie électrique. De la même façon, des compresseurs d'air permettent le stockage de l'électricité sous forme d'air comprimé, dont la détente ultérieure est une source d'énergie.

La conversion électrochimique est une seconde approche pour le stockage d'électricité. Cette
30 conversion est réalisée notamment au moyen de batteries électriques qui sont constituées par un ensemble d'accumulateurs électriques, assimilables à des cellules électrochimiques, aptes à transformer l'énergie électrique de charge en énergie électrochimique permettant de produire de l'électricité lors de la décharge.

Il existe différents types de batteries telles que les batteries au plomb, au lithium ou au
35 sodium/soufre.

De telles batteries ne conviennent pas pour le stockage massif d'électricité en raison de leur rapport médiocre puissance sur capacité de stockage.

Contrairement aux batteries traditionnelles, les batteries redox flow sont particulièrement flexibles et polyvalentes, et peuvent se décliner en plusieurs tailles de capacités. Les batteries redox flow sont composées de deux compartiments séparés par une membrane échangeuse d'ions. Chaque compartiment contient un couple redox dans un électrolyte dans lequel est plongée une électrode. Les deux électrolytes sont stockés indépendamment, et la capacité de la batterie est déterminée par les concentrations et le volume des solutions. Un des principaux avantages des batteries redox flow est l'indépendance de la puissance et de la capacité de stockage, contrairement à une batterie classique. Cependant, le coût de ce type de batterie est élevé.

Il existe plusieurs exemples de batteries redox flow pour lesquelles un des couples redox est un couple H^+/H_2 (gaz), telles que les batteries redox hydrogène/brome [K. T. Cho, P. Ridgway, A. Z. Weber, S. Haussener, V. Battaglia and V. Srinivasan, Journal of the Electrochemical Society, 2012, 159, A1806–A1815 ; K. T. Cho, M. C. Tucker, M. Ding, P. Ridgway, V. S. Battaglia, V. Srinivasan and A. Z. Weber, ChemPlusChem, 2014, 2, 402–411.], et les batteries hydrogène/chlore [M. Alon, A. Blum and E. Peled, Journal of Power Sources, 2013, 240, 417–420. M. C. Tucker, K. T. Cho and A. Z. Weber, Journal of Power Sources, 2014, 245, 691–697.], et les batteries hydrogène/fer [M. Thomassen, B. Børresen, G. Hagen and R. Tunold, Journal of Applied Electrochemistry, 2003, 33, 9–13. M. Thomassen, E. Sandnes, B. Børresen and R. Tunold, Journal of Applied Electrochemistry, 2006, 36, 813–819.]. Ces batteries, potentiellement toxiques, sont complexes et coûteuses du fait de la présence d'une membrane échangeuse d'ions. Les problèmes de sécurité liés à la présence du chlore et du brome entraînent un coût supplémentaire de ces deux types de batteries. On connaît par ailleurs la demande de brevet WO2004/105173A1 qui décrit un générateur électrochimique d'hydrogène connecté à une pile à combustible. Ce générateur électrochimique d'hydrogène comprend une cathode (grille de nickel revêtue d'une couche catalytique de Pd ou Ru sur carbone) et une anode en zinc, toutes deux plongées dans un électrolyte alcalin (KOH ou NaOH avec des sels, des oxydes ou des hydroxydes de bismuth, étain,...). Le zinc est oxydé à l'anode : $Zn + 2OH^- \rightarrow ZnO + H_2O + 2e^-$. L'eau est réduite à la cathode : $2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2$. Ce générateur électrochimique produit donc de l'oxyde de zinc et de l'hydrogène gazeux par électrolyse.

Cet hydrogène gazeux est acheminé vers une pile à combustible dans laquelle il est oxydé en protons qui migrent, au travers d'un électrolyte, vers l'électrode positive (cathode) pour participer à la réduction de l'oxygène de l'air en eau.

Le système selon WO2004/105173A1 permet un stockage d'électricité sous forme d'hydrogène gazeux obtenu par le générateur électrochimique d'hydrogène décrit ci-dessus et une production d'électricité au moyen d'une pile à combustible qui consomme l'hydrogène gazeux stocké. Ce système connu présente un certain nombre d'inconvénients dont notamment le problème de la catalyse de la réaction de réduction de l'air. En effet, cette réaction est la plus limitante et demande un catalyseur performant. Il faut également noter qu'un des principaux phénomènes de dégradation des piles à combustible de type PEM est la perte de surface active par coalescence des nanoparticules de catalyseur.

Par ailleurs, le rendement d'une chaîne à hydrogène (électrolyseur associé à une pile à combustible) est faible (35-50% pour un système de type PEM), ce qui limite fortement le rendement global de ce système.

D'autre part, le recyclage du ZnO fabriqué lors de la génération d'H₂ est un handicap certain, et il est nécessaire de le recharger mécaniquement en Zn.

Enfin, ce système selon WO2004/015723A1 qui relève de la filière hydrogène, présente une complexité technologique importante et fournit un rendement global faible de l'ordre de 25 à 30%.

Le procédé de cogénération d'énergie électrique et d'hydrogène selon la demande de brevet WO2011/015723A1 utilise le mécanisme de dépôt de zinc en milieu acide pour stocker de l'électricité. La performance énergétique de ce procédé est perfectible. En effet, cette performance est contrariée, principalement en raison du dégagement d'oxygène gazeux à l'anode qui entraîne des surtensions, lesquelles ont pour conséquence d'augmenter considérablement la consommation d'énergie du procédé. En outre, dans ce procédé, la restitution de l'énergie électrique se fait de façon hybride (co-génération) sous forme électrique et sous forme d'hydrogène qu'il faut ensuite convertir en électricité.

Une restitution 100% électrique serait donc préférable.

Dans ce contexte, il apparaît qu'il existe une marge de développement et un besoin d'innovation, en ce qui concerne le stockage d'électricité et la restitution de celle-ci sous forme 100 % électrique, de manière performante, simple, facilement industrialisable et à faible coût, par voie électrochimique au moyen de dispositifs de type batteries.

Objectifs de l'invention

Ceci étant précisé, la présente invention vise à satisfaire à au moins l'un des objectifs énoncés ci-après.

☞ L'un des objectifs essentiels de la présente invention est de fournir un procédé perfectionné de stockage et de production électrochimique d'électricité, qui permette d'atteindre des rendements électriques élevés, par exemple $> 60\%$.

5 ☞ L'un des objectifs essentiels de la présente invention est de fournir un procédé perfectionné de stockage et de production électrochimique d'électricité, qui permette de restituer des quantités d'énergie électrique supérieures à -en kilowattheures et dans un ordre croissant de préférence- ; 100 ; 500 ; 2000 ; 5000 ; 10.000.

10 ☞ L'un des objectifs essentiels de la présente invention est de fournir un procédé perfectionné de stockage et de production électrochimique d'électricité, qui permette de fonctionner à des densités de courant élevées supérieures à -en A/m^2 et dans un ordre croissant de préférence 1000 ; 3000 ; 4000 ; 5000. ☞ L'un des objectifs essentiels de la présente invention est de fournir un procédé perfectionné de stockage et de production électrochimique d'électricité, qui permette de restituer des quantités d'énergie électrique de puissance supérieure à -en kilowatt et dans un ordre croissant de préférence- 10 ; 50 ; 100 ; 500 ; 1000.

15 ☞ L'un des objectifs essentiels de la présente invention est de fournir un procédé perfectionné de stockage et de production électrochimique d'électricité, qui soit économique et qui permette par exemple d'atteindre un coût du kilowattheure restitué inférieur ou égal à – en €/kilowattheures et dans un ordre croissant de préférence - 400; 300 ; 200 ; 100.

20 ☞ L'un des objectifs essentiels de la présente invention est de fournir un procédé perfectionné de stockage et de production électrochimique d'électricité, qui permette une restitution uniquement électrique.

☞ L'un des objectifs essentiels de la présente invention est de fournir un procédé perfectionné de stockage et de production électrochimique d'électricité, qui soit simple et économique, et ce sans sacrifier aux impératifs industriels de sécurité.

25 ☞ L'un des objectifs essentiels de la présente invention est de fournir un procédé perfectionné de stockage et de production électrochimique d'électricité, qui soit simple et économique, et dans le respect des contraintes environnementales.

30 ☞ L'un des objectifs essentiels de la présente invention est de fournir un dispositif industriel, fiable, performant, économique et robuste, pour la mise en œuvre du procédé tel que visé dans l'un des objectifs ci-dessus.

Brève description de l'invention

Ces objectifs, parmi d'autres, sont atteints par la présente invention qui concerne en premier lieu, un procédé de stockage et de production d'électricité

→ à partir, d'une part, d'hydrogène gazeux stocké dans au moins un conteneur et/ou issu d'un système de production, et, d'autre part, d'un électrolyte comportant des ions M^{m+} ;

→ et au moyen d'au moins une cellule électrochimique comprenant au moins une enceinte contenant l'électrolyte incluant des ions M^{m+} et dans lequel sont plongées au moins une électrode positive et au moins une électrode négative;

l'électrode positive et l'électrode négative étant susceptibles, d'une part, d'être reliées aux bornes, respectivement positive et négative, d'au moins un générateur de courant électrique, et, d'autre part, d'être reliées à au moins un appareil consommant de l'énergie électrique ;

dans lequel:

a) On relie les électrodes positive et négative de la cellule électrochimique aux bornes, respectivement positive et négative, du générateur de courant électrique;

b) On charge la cellule électrochimique en faisant en sorte que le générateur de courant électrique délivre de l'électricité aux électrodes positive et négative de la cellule électrochimique ;

c) on amène de l'hydrogène gazeux dans l'électrode positive et/ou au contact de l'électrode positive, de telle sorte que cet hydrogène gazeux soit oxydé en ions H^+ qui diffusent dans l'électrolyte ;

d) concomitamment les ions M^{m+} sont réduits à l'électrode négative, sur laquelle se dépose l'élément M ;

e) on arrête la charge en déconnectant les électrodes de la cellule du générateur ;

f) on stocke ainsi de l'électricité sous forme électrochimique au travers des ions H^+ et de l'élément M,

g) dès lors que l'on veut produire de l'électricité, on relie les électrodes négative et positive de la cellule électrochimique à l'appareil consommateur d'énergie électrique de telle sorte que:

- les ions H^+ sont réduits en hydrogène gazeux à l'électrode positive,
- l'élément M déposé sur l'électrode négative est oxydé à l'électrode négative en produisant des ions M^{m+} qui diffusent dans l'électrolyte,
- et un courant électrique circule dans le circuit formé par les électrodes positive et négative et l'appareil consommateur d'énergie électrique.

h) éventuellement, on met en place une circulation de l'électrolyte entre la cellule électrochimique et l'extérieur de cette cellule;

- i) éventuellement, on transfère l'hydrogène gazeux produit à l'étape (g) vers le conteneur de stockage ou le système de stockage d'hydrogène gazeux, à l'extérieur de la cellule électrochimique.

5 Le procédé selon invention est particulièrement performant et avantageux en ce qu'il consiste à mettre en œuvre une batterie d'une ou plusieurs cellules électrochimiques sans qu'une membrane échangeuse d'ion ou un séparateur soit nécessairement présent. Pour ce faire, on utilise comme matières actives consommables, de l'hydrogène gazeux et un électrolyte contenant un sel d'un élément M abondant, à fort contenu énergétique électrolysable en milieu aqueux et par rapport
10 auquel l'hydrogène présente une surtension. L'absence de membrane échangeuse d'ions ou de séparateur est particulièrement avantageuse, car elle diminue le coût de la batterie, augmente sa durée de vie et simplifie son design.

Ce procédé facilite les réactions électrochimiques aux électrodes. Il est donc un rendement global électrique intéressant par exemple >50 %.

15 Ces résultats sont atteints sans sacrifier aux impérieuses nécessités industrielles d'économie, de simplicité technologique et d'impact négligeable sur l'environnement.

La restitution d'énergie sous forme 100 % électrique est également un atout notable pour le procédé selon invention.

Un autre avantage de ce procédé est qu'il permet de limiter la perte énergétique par auto
20 décharge, en particulier au travers du choix des matériaux d'électrodes et de la gestion de la température au sein de la cellule électrochimique et, plus précisément, la température de l'électrolyte.

Le fait que les consommables, hydrogène et électrolyte, sont conservés dans des contenants
25 extérieurs à la cellule électrochimique et reliés à cette dernière par des conduits et des moyens d'alimentation, offre la possibilité d'adapter la capacité d'énergie stockée et de contrôler, notamment au travers du débit de circulation de l'électrolyte, les puissances de décharge.

Les matières actives consommables propres au procédé selon l'invention, H₂ et électrolyte
30 comportant des ions M^{m+}, sont facilement régénérables.

Dans un autre de ses aspects, la présente invention a pour objet un dispositif pour la mise en œuvre du procédé.

35 Un autre objet de l'invention concerne un kit pour la mise en œuvre du procédé comprenant

- le dispositif selon l'invention ;
- de l'électrolyte et/ou des précurseurs de cet électrolyte;
- et, éventuellement des recharges du réservoir de stockage de l'hydrogène gazeux et/ou des hydrures pour la fourniture d'hydrogène gazeux.

5 Définitions

Dans tout le présent exposé, tout singulier désigne indifféremment un singulier ou un pluriel.

Les définitions données ci-après à titre d'exemples, peuvent servir à l'interprétation du présent exposé :

- 10 • "*électrode positive*" : électrode jouant le rôle de cathode lors de la décharge et d'anode lors de la charge
- "*électrode négative*" : électrode jouant le rôle d'anode lors de la décharge et de cathode lors de la charge
- "*électrolyte*" : solution aqueuse contenant notamment des ions M^{m+} , des contre
- 15 ions de ces ions M^{m+} , m étant un entier naturel - de préférence compris entre -5 et 5 - H^+, OH^- ou liquide ionique contenant des ions
- "*E_{th}*" : potentiel thermodynamique de la réaction électrochimique.
- "*E*" : potentiel hors état d'équilibre de la réaction électrochimique, égal à l'addition du potentiel thermodynamique et de la surtension de la réaction
- 20 électrochimique.
- "*acide*" : $pH < 7 (+/- 0,1)$
- "*basique*" : de $pH > 7 (+/- 0,1)$
- conversion catalytique d'ions H^+ en hydrogène gazeux ;
- "*environ*" ou "*sensiblement*" signifie à plus ou moins 10 % près, voire plus ou
- 25 moins 5% près, rapporté à l'unité de mesure utilisée;
- "*compris entre Z1 et Z2*" signifie que l'une et/ou l'autre des bornes Z1, Z2 est incluse ou non dans l'intervalle $[Z1, Z2]$.

Description détaillée de l'invention

30

PROCEDE

Matière active: Électrolyte

Conformément à l'invention, l'électrolyte est préférablement une solution aqueuse acide ou basique.

Le potentiel thermodynamique du couple A/B est inférieur à celui de la réaction de dégagement d'hydrogène (H^+/H_2) [$E_{th}(A/B) < E_{th}(H^+/H_2)$], avec un électrolyte acide, et inférieur à celui du couple (H_2O/H_2) [$E_{th}(A/B) < E_{th}(H_2O/H_2)$] avec un électrolyte basique.

5 Avantageusement, dans le cas de l'électrolyte acide, on a :

$$|\Delta [E_{th}(A/B) - E_{th}(H^+/H_2)]| \geq 100 \text{ mV}$$

Avantageusement, dans le cas de l'électrolyte basique, on a :

$$|\Delta [E_{th}(A/B) - E_{th}(H_2O/H_2)]| \geq 100 \text{ mV}$$

10 Ce couple redox (A/B) se définit alors comme suit :

- A est composé d'au moins un ion métallique du métal M;
- B est composé au moins du métal M;

Comme le réducteur du couple redox (M^{m+}/M) est un métal qui se dépose à l'électrode négative, cet élément ne peut pas réagir sur l'électrode positive ; c'est la raison pour laquelle une membrane échangeuse d'ions ou un séparateur n'est pas nécessaire.

Selon un mode remarquable de mise en œuvre de l'invention :

- l'électrolyte est une solution saline aqueuse, de préférence acide ;
- 20 • l'élément M correspondant aux ions M^{m+} est constitué par au moins un métal M, M étant de préférence choisi dans le groupe comprenant - idéalement composé de - : Zn ; Cd ; Sn, Ni, Mn, Fe, Pb, Co ; Hg et ses amalgames ; Zn étant particulièrement préféré;
- le contre-ion des ions M^{m+} dans l'électrolyte étant de préférence choisi parmi les ions suivants : SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , CH_3COO^- , NO_2^- , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , $C_6H_5O_7^{3-}$, CN^- , HO^- , K^+ ; NH_4^+ , Na^+ et leurs mélanges;
- 25 • le contre-ion des ions H^+ ou OH^- dans l'électrolyte étant de préférence choisi parmi les ions suivants : SO_4^{2-} , NO_3^{2-} , Cl^- , CH_3COO^- , Na^+ , K^+ , et leurs mélanges.

30 Avantageusement, l'électrolyte est tel que les espèces qu'il contient, autres que M^{m+} , ne sont pas réduites ou oxydées avant M^{m+} . En d'autres termes, cela signifie que ces espèces autres que M^{m+} ne réagissent pas électrochimiquement dans une fenêtre de potentiels bornée par le potentiel de l'électrode sur laquelle réagit le couple M^{m+}/M et le potentiel de l'électrode sur laquelle réagit le couple H^+/H_2 en milieu acide ou H_2O/H_2 en milieu basique.

Dans un mode préféré de mise en œuvre, l'électrolyte est une solution saline aqueuse comprenant au moins un sel $[(M^{m+})_{\alpha}; (X^{x-})_{\beta}]$ avec $\alpha.m - \beta.x = 0$, et au moins un acide $[(H^{+})_{\delta}; (Y^{y-})_{\gamma}]$ avec $\delta - \gamma.y = 0$; M et X étant de préférence respectivement Zn et SO_4 et Y étant de préférence identique à X.

5

Sur le plan quantitatif, on privilégie les modalités suivantes conformément à l'invention :

- la concentration du sel $[(M^{m+})_{\alpha}; (X^{x-})_{\beta}]$ dans l'électrolyte est comprise entre 0,1 et 15 mol.L⁻¹, de préférence entre 0,2 et 10 mol.L⁻¹.
- la concentration de l'acide $[(H^{+})_{\delta}; (Y^{y-})_{\gamma}]$ dans l'électrolyte est comprise entre 0,01 et 3 mol.L⁻¹, de préférence entre 0,5 et 2,5 mol.L⁻¹;
- le sel $[(M^{m+})_{\alpha}; (X^{x-})_{\beta}]$ étant de préférence $[(Zn^{++})_1; (SO_4^{--})_1]$ à une concentration dans l'électrolyte comprise entre 10 et 300g/l, de préférence entre 40 et 150 g/l;
- l'acide $[(H^{+})_{\delta}; (Y^{y-})_{\gamma}]$ étant de préférence $[(H^{+})_2; (SO_4^{--})_1]$ à une concentration dans l'électrolyte comprise entre 20 et 300g/l, de préférence entre 500 et 220 g/l.

15 Le zinc qui est l'élément M^{m+} particulièrement approprié selon l'invention, est un matériau intéressant dans cette solution de stockage d'électricité sous forme électrochimique. Le zinc qui a des caractéristiques électrochimiques bien connues et contrôlées, est produit via un procédé industriel de masse, l'électrolyse en milieu sulfurique.

Le zinc est un élément particulièrement accessible (disponibilité 100 fois plus grande que le 20 lithium) et est doté d'un haut contenu énergétique (>1,5 kWh/kg zinc), tout en étant néanmoins électrolysable en milieu aqueux, notamment en raison du fait que l'hydrogène présente une forte surtension sur le zinc.

Le mérite des inventeurs est d'avoir su tirer profit à la fois des propriétés du zinc en milieu 25 sulfate de zinc et acide sulfurique, et des intérêts de la filière technologique de l'hydrogène, pour mettre en œuvre une batterie électrochimique zinc – hydrogène, dans un mode préféré du procédé de stockage et de production d'électricité.

Dans ce mode préféré, le zinc est mis en jeu dans son milieu usuel d'électrolyse, à savoir le sulfate de zinc et l'acide sulfurique.

30

Matière active: Hydrogène

Dans le procédé faisant l'objet de l'invention, l'hydrogène est consommé lors de la charge et est produit lors de la décharge de la batterie. L'hydrogène peut être éventuellement stocké entre ces deux étapes.

35

Selon une variante du procédé, l'hydrogène gazeux est stocké dans un conteneur de stockage, dans lequel il est maintenu sous pression, c'est-à-dire une pression P^{Hyd} inférieure ou égale à 700 bars, de préférence inférieure ou égale à 300 bars. Lors de la décharge de la batterie, il peut être produit sous pression dans l'enceinte, puis être stocké dans le conteneur de stockage.

5 Eventuellement, une compression mécanique peut être effectuée.

L'avantage de l'hydrogène gazeux sous pression est de pouvoir adapter cette pression, donc la quantité hydrogène gazeux, aux contraintes de volume et de quantité de l'énergie électrique à stocker : il est possible de stocker plus d'hydrogène dans un même volume mais à pression plus élevée.

10

Selon une autre variante du procédé, l'hydrogène est stocké à l'état solide sous forme d'hydruure métallique. En phase de décharge de la batterie, l'hydrogène produit est injecté sous basse pression (par exemple < 10 bars) dans un réservoir contenant des hydruures métalliques sur lesquels il s'absorbe. La réaction d'absorption est une réaction extrêmement exothermique qui

15 dégage une énergie représentant environ un tiers du pouvoir calorifique inférieur (PCI) de l'hydrogène. A l'inverse, la réaction de désorption de l'hydrogène (retour à l'état gazeux) nécessite un apport de chaleur.

Cette forme de stockage de l'hydrogène dans un réservoir d'hydruures métalliques convient bien

20 au procédé suivant l'invention, dans lequel l'hydrogène gazeux est produit sous pression, ce qui rendra possible son injection directe dans le réservoir d'hydruures, sans étape supplémentaire de compression. De plus, étant donné que le déstockage d'hydrogène a lieu pendant la phase de charge du procédé, c'est-à-dire lorsque l'énergie électrique est disponible et potentiellement bon marché, il est possible de fournir, à moindre coût, la chaleur nécessaire au déstockage

25 l'hydrogène. À l'inverse, pendant la décharge de la batterie, on stocke l'hydrogène, ce qui conduit à une fourniture de chaleur complémentaire qui peut, par exemple, être valorisée par un convertisseur thermique électrique.

Cette exploitation optimale de la chaleur produite par la transformation des hydruures en hydrogène, n'est pas possible dans la filière conventionnelle de stockage électrique sous forme

30 d'hydrogène gazeux. En effet, dans cette filière conventionnelle, le stockage hydruure fournit de l'énergie pendant le stockage électrique (électrolyse), alors que pendant le déstockage électrique (pile à combustible), il faut consommer une partie de l'énergie que l'on cherche à produire pour libérer l'hydrogène.

35

Électrodes

L'électrode positive :

Avantageusement, on met en œuvre dans ce procédé une électrode positive dotée d'une faible surtension d'hydrogène et d'une grande surface et conçue pour optimiser les échanges entre le gaz hydrogène à injecter, l'électrolyte et le support de l'électrode conducteur de courant.

Par "faible surtension d'hydrogène", on entend de préférence, conformément à l'invention une densité de courant d'échange pour la réaction de dégagement d'hydrogène supérieure ou égale à 10^{-7} A/m².

Par "grande surface", on entend de préférence, conformément à l'invention une structure tridimensionnelle (feutre, mousse,...)

Par "optimisation des échanges", on entend de préférence, conformément à l'invention, une électrode constituée par exemple d'un matériau catalyseur des réactions de réduction et d'oxydation de l'hydrogène, ou encore d'un matériau conducteur électronique (feutre de carbone par exemple), sur lequel se trouve en surface le matériau catalyseur des réactions de réduction et d'oxydation de l'hydrogène

En pratique, l'électrode positive peut être une électrode poreuse, ou une électrode à gaz, par exemple l'hydrogène, du type de celles que l'on trouve dans certaines usines d'électrolyse industrielle de zinc qui ont remplacé l'anode à oxygène à base de plomb par ces électrodes et qui permettent les réactions réversibles rapides entre l'hydrogène gazeux et un électrolyte.

L'hydrogène gazeux pénètre dans la structure poreuse de l'électrode, se dissout dans l'électrolyte puis diffuse jusqu'au catalyseur où il est oxydé sous forme de protons. Il est également possible d'utiliser des électrodes à hydrogène telles que celles des piles à combustible. Ces électrodes permettent de diminuer la consommation énergétique des procédés électrochimiques.

L'usage d'électrode à gaz, par exemple à hydrogène dans le procédé selon l'invention, est particulièrement intéressant en ce qu'il permet d'avoir un phénomène de conversion électrochimique quasi réversible entre l'hydrogène et les protons H⁺.

Cette cinétique favorable autorise le recours à des catalyseurs usuels tels que le carbure de tungstène ou de molybdène, et bien évidemment les catalyseurs de la famille du platine.

L'électrode négative :

Avantageusement, le procédé selon invention consiste à utiliser une électrode négative caractérisée par une forte surtension d'hydrogène et permettant le dépôt de l'élément M, qui est de préférence un métal, et plus préférentiellement encore le zinc.

Par "forte surtension d'hydrogène", on entend de préférence, conformément à l'invention, que ce métal M présente un courant d'échange pour la réaction de dégagement d'hydrogène, par exemple inférieur ou égal à 10^{-2} mA.cm⁻².

5 Mécanismes en jeu

Sans vouloir être lié par la théorie, les mécanismes en jeu sont les suivants :

- Lors du stockage électrique (charge), l'hydrogène gazeux est transféré du réservoir dans l'électrode positive. Sous l'effet du courant électrique, il est oxydé en ions H⁺ qui diffusent dans l'électrolyte. En même temps, les ions M^{m+}, de préférence les ions Zn²⁺ sont réduits à électrode négative pour donner un dépôt de M, de préférence de zinc métallique. A la fin du stockage, l'électrolyte s'est appauvri en source d'ions M^{m+}, de préférence en sulfate de zinc.

La réaction de charge peut s'écrire : $H_2 + ZnSO_4 + \text{électricité} \rightarrow H_2SO_4 + Zn$

De préférence, l'arrêt de la charge à l'étape e) s'opère quand la quantité d'électricité souhaitée a été stockée, quand la quantité de courant de charge délivrée n'est plus disponible (par exemple si la batterie est reliée à une source d'énergie renouvelable et que celle-ci n'est plus disponible) et/ou quand la concentration en ions M^{m+} a atteint une valeur seuil, définie en fonction de la configuration de la cellule électrochimique.

Par exemple, la valeur seuil de la concentration en ions M^{m+} de l'électrolyte contenus dans l'enceinte est la valeur à partir laquelle la consommation énergétique du procédé augmente.

- Lors du déstockage électrique (décharge), une pile est constituée entre les électrodes positive et négative. Cette pile débite dans une charge externe. À l'électrode positive, les ions H⁺ sont réduits en hydrogène gazeux qui est transféré et stocké dans le réservoir extérieur d'hydrogène. En même temps, le dépôt de M, de préférence de zinc métallique, est oxydé électrochimiquement à l'électrode négative pour donner des ions M^{m+}, de préférence des ions zinc. En fin de décharge, le système est revenu à la situation initiale.

La réaction de décharge peut s'écrire : $Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2 + \text{électricité}$

Conformément à une disposition remarquable de l'invention, la densité de courant de charge est comprise entre 200 et 4000 A/m² de surface d'électrode, de préférence entre 300 et 3000 A/m² de surface d'électrode, et en ce que la tension de charge est comprise entre 0,1 et 5 V, de préférence entre 0,5 et 3 V.

La tension théorique H₂ vs M, de préférence Zn, est par exemple 0,76 Volts.

Selon une alternative, l'hydrogène gazeux pourrait être amené non seulement dans l'électrode positive par percolation au travers de celle-ci, mais également au voisinage de cette électrode. En d'autres termes, l'électrode à hydrogène peut également être constituée d'un matériau poreux constitué, par exemple, d'un conducteur métallique sur lequel se trouve des particules du matériau catalyseur, et à l'intérieur de laquelle est injecté de l'hydrogène gazeux.

Le cas échéant, l'apport de l'hydrogène gazeux pourrait se faire uniquement au voisinage de l'électrode positive.

DISPOSITIF

Dans un autre de ses aspects, la présente invention concerne un dispositif pour la mise en œuvre du procédé.

Ce dispositif comprend:

→ une source d'hydrogène gazeux stocké dans au moins un conteneur et/ou issu d'un système de production, et, d'autre part, un électrolyte comportant des ions M^{m+} ,

→ au moins une cellule électrochimique comprenant au moins une enceinte contenant un électrolyte comportant des ions M^{m+} et dans lequel sont plongées au moins une électrode positive et au moins une électrode négative;

l'électrode positive et l'électrode négative étant susceptibles, d'une part, d'être reliées aux bornes, respectivement positive et négative, d'au moins un générateur de courant électrique de charge, et, d'autre part, d'être reliées à au moins un appareil consommant de l'énergie électrique de décharge ;

ce dispositif comportant de préférence une pluralité de cellules électrochimiques formant chacune un accumulateur et ensemble une batterie;

→ éventuellement, au moins un réservoir d'électrolyte pour l'alimentation de la cellule électrochimique;

→ éventuellement des moyens de mise en circulation de l'électrolyte dans la ou les cellules électrochimiques ;

→ et, éventuellement des moyens de chauffage et/ou de refroidissement de l'électrolyte dans la ou les cellules électrochimiques.

Sur un mode de réalisation avantageux, la source d'hydrogène gazeux est constituée

- par de l'hydrogène gazeux stocké dans au moins un conteneur de stockage à une pression P^{Hyd} inférieure ou égale à 700 bars, de préférence à 300 bars,

- et/ou par au moins un hydrure précurseur d'hydrogène gazeux ledit hydrure étant contenu dans un conteneur adapté pour réaliser ce mélange et recueillir l'hydrogène gazeux produit.

5 Pour ce qui concerne les électrodes, elles satisfont préférablement aux dispositions suivantes.

L'électrode positive de chaque cellule est reliée à la borne positive du générateur de courant pour la charge et constitue la borne positive pour la décharge; cette électrode positive étant de préférence choisie dans le groupe comprenant :

- ✓ les électrodes poreuses, et, mieux encore, les électrodes en mousse à base de métal (de préférence d'acier inoxydable, d'alliage base nickel, d'alliage à base de plomb,...) de carbone, avantageusement dopé, de préférence au carbure de tungstène, et/ou par un platinoïde (de préférence Pt, Pd, Ru, Ir) ;
- ✓ les électrodes constituées d'un empilement composées d'un compartiment gazeux, d'un feutre de carbone sur lequel sont déposées des particules d'un catalyseur (de préférence Pt, Pd, WC) et d'une membrane échangeuse de protons.

L'électrode négative de chaque cellule est reliée à la borne négative du générateur de courant pour la charge et constitue la borne négative pour la décharge; cette électrode négative étant de préférence choisie dans le groupe des électrodes sous forme de plaque ou de structure tridimensionnelle (de préférence mousse, feutre, nid d'abeille), constituées d'au moins un matériau, ce matériau étant de préférence choisi dans le groupe des métaux et/ou des alliages métalliques, comprenant -et idéalement composé de- : Al, Pb et alliages de Pb, matériaux à base de carbone, de nickel, et/ou de fer, aciers inoxydables, et les combinaisons de ces matériaux.

Dans un mode de réalisation privilégiée, le dispositif comporte :

- ✓ au moins un conduit de circulation de l'hydrogène gazeux, de préférence au moins un conduit pour un sens de circulation et au moins un conduit pour l'autre sens, ce ou ces conduits permettant le transport d'hydrogène gazeux entre, d'une part, la cellule électrochimique, et, d'autre part, le conteneur de stockage d'hydrogène gazeux et/ou le système de production d'hydrogène gazeux;
- ✓ éventuellement, au moins une pompe pour favoriser la circulation de l'hydrogène gazeux;
- ✓ au moins un conduit de circulation de l'électrolyte, de préférence au moins un conduit pour un sens de circulation et au moins un conduit pour l'autre sens, ce ou ces conduits permettant le transport de l'électrolyte entre, d'une part, la cellule

électrochimique, et, d'autre part, le réservoir d'électrolyte pour l'alimentation de la cellule électrochimique;

✓ et au moins une pompe pour faire circuler l'électrolyte.

5 *KIT*

La présente invention a également pour objet un kit pour la mise en œuvre du procédé. Ce kit est caractérisé en ce qu'il comprend :

- le dispositif selon l'invention ;
- de l'électrolyte et/ou des précurseurs de cet électrolyte ;
- 10 ○ et, éventuellement des recharges du réservoir de stockage de l'hydrogène gazeux et/ou des hydrures pour la production d'hydrogène gazeux.

Ce kit qui forme une unité de conditionnement pour la vente, peut également comprendre une notice explicative pour la mise en œuvre du procédé à l'aide du dispositif et des composants
15 contenus dans ce kit.

EXEMPLES La description de ces exemples se fait en référence aux figures annexées dans lesquelles :

- La figure 1 est une représentation schématique du dispositif de stockage et de
20 production d'électricité selon l'invention, mis en œuvre dans le procédé selon l'invention décrit dans l'exemple 1 ;
- Les figures 2, 3 et 4 présentent, de façon plus détaillée, un exemple de réalisation du dispositif de stockage et de production d'électricité utilisé dans l'exemple 1.
- La figure 2 est une vue générale détaillée de face de ce dispositif.
- 25 • La figure 3 est une vue agrandie avec une loupe de la zone A de la figure 2.
- La figure 4 est une vue en coupe transversale de l'enceinte 2, selon la ligne IV-IV de la figure 2.

Le dispositif de stockage et de production d'électricité représenté sur la figure 1, comprend :

- 30 - un module 101 de plusieurs cellules électrochimiques 102 montées en série. Ce module comprend une borne positive 1+ et une borne négative 1-.
- un réservoir 103 de stockage hydrogène gazeux sous une pression P^{Hyd} de l'ordre de 10 bars, ce réservoir étant relié au module 101 par une canalisation 104 permettant le transport de l'hydrogène gazeux du réservoir 103 vers le module 101 et un conduit 105

permettant le transfert de l'hydrogène gazeux produit lors de la décharge dans le module 101, vers le réservoir de stockage 103.

- un bac ou conteneur d'électrolyte 107 relié au module 101 par une canalisation 108 dans laquelle électrolyte circule du bac 107 vers le module 101, et par une canalisation 109 dans laquelle l'électrolyte circule du module 101 vers le bac 107. La circulation de l'électrolyte entre le module 101 et le bac 107 est assuré par une pompe 110 montée sur la canalisation 108.
- Pour la charge, le dispositif comprend un générateur 111 relié aux bornes 1+ et 1- du module 101.
- Pour la décharge, les bornes 1+ et 1- du module 101 sont reliées à un appareil 112 alimenté en courant électrique par la batterie formée par le module 101.
- Un convertisseur AC/DC 106 permet de transformer le signal électrique du réseau en signal continu lors de la charge, ou de relever la tension alternative lors de la production d'électricité.

Exemple 1 :

Les figures 2, 3 et 4 représentent le dispositif utilisé pour le fonctionnement de la batterie tel que décrit dans cet exemple 1.

Les composants sont les suivants :

1. Module.

(-1). borne négative : anode (en mode décharge: étape (g) procédé).

(+1). borne positive : cathode (en mode décharge: étape (g) procédé).

2. Enceinte du module 1.

2C. Cellules électrochimiques bi-plaques.

2E. Electrolyte.

3. Conteneur H₂.

4. 5. 6. Vannes d'isolement.

7. Seringue de décompression.

8. Vérin de manœuvre de la seringue.

9. Barre de connexion de l'anode (-1).

10. Barre de connexion de la cathode (+1).

11. Passage étanche diélectrique.

12. Passage étanche diélectrique.

13. Collecteur de recirculation de l'électrolyte.
14. Collecteur d'injection de l'hydrogène dans les bi-plaques.
20. paroi anodique (en mode décharge: étape (g) procédé) du boîtier 200 formant chaque cellule électrochimique bi-plaque 2C.
- 5 21. paroi cathodique poreuse (en mode décharge: étape (g) procédé) du boîtier 200 formant chaque cellule électrochimique bi-plaque 2C.
22. Canaux de connexion des bi-plaques au collecteur d'hydrogène 14.
23. Intercalaire diélectrique.
- 10 L'enceinte 2 du module 1 contient un électrolyte 22, dans lequel baignent 16 cellules électrochimiques 20, constituées d'électrodes bipolaires appelées « bi-plaques ». Les bi-plaques sont constituées d'un boîtier 200 comprenant une paroi anodique 20 (en mode décharge: étape (g) procédé) et une paroi cathodique 21 (en mode décharge: étape (g) procédé). La paroi anodique 20 est un disque en acier inoxydable 304 refermé par la paroi cathodique 21 qui est
- 15 formée par un disque poreux 21 en acier inoxydable dopé au carbure de tungstène.
- Les parois 20 et 21 discoïdes formant chaque bi-plaque 2C définissent un volume intérieur 2ci, qui communique dans la partie inférieure du bi-plaque, par l'intermédiaire d'un canal 22, avec un collecteur perforé 14 . Ce dernier permet d'alimenter en hydrogène la face intérieure des parois cathodiques discoïdes poreuses 21 de ces bi-plaques 2C.
- 20 Le collecteur perforé 14 est relié conteneur 3 à hydrogène, dans lequel se trouve une phase liquide constituée par l'électrolyte 2E et une phase gazeuse ou ballon, qui communique avec le collecteur perforé 14. Les flux entre ce conteneur 3 à hydrogène et l'enceinte 2, est contrôlé par une vanne 6 montée sur le collecteur perforé 14.
- Ce conteneur à hydrogène 3 est relié par son fond au collecteur 13 de recirculation de
- 25 l'électrolyte 2E. Ce collecteur 13 est équipé d'une vanne 5, qui permet de gérer les échanges d'électrolyte entre le conteneur 3 à hydrogène et l'enceinte 2.
- Les bi-plaques 2C sont espacés par des intercalaires creux diélectrique 23. D
- Le module 1 est monté dans une enceinte 2 . Les barres de connexion anodique et cathodique 9, 10 pénètrent dans cette enceinte 2, par des passages étanches diélectriques respectivement 11 et
- 30 12. Ces barres de connexion anodique et cathodique 9,10 sont soudées respectivement sur la première paroi anodique 20 et la dernière paroi cathodique 21.

Fonctionnement

- L'électrolyte 2E est composé d'ions zinc (concentration 2,45 mol/L) et d'acide sulfurique (0,5
- 35 mol/L). Il est préparé en mélangeant 25 kg d'acide sulfurique (37.5%, Brenntag) dans 11 L d'eau

déionisée, puis en ajoutant à ce mélange 137 kg de sulfate de zinc ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) (97,5%, Platret).

Etapas de charge (a à e) :

5 L'électrolyte 2E est mis en circulation entre les bi-plaques 2C. L'hydrogène est injecté à l'intérieur des bi-plaques 2C dans le volume 2ci, de sorte qu'il vient en contact avec la face intérieure des parois cathodiques discoïdes poreuses 21 de ces bi-plaques 2C. Cette injection d'hydrogène se fait par l'intermédiaire du collecteur 14, via la vanne de réglage 6. Un courant de 824 A est appliqué entre les électrodes 9,10, à l'extrémité du module. Les électrodes 9,10 sont
10 alors polarisées et l'hydrogène gazeux est oxydé sous forme de protons, pendant que le zinc se dépose sur la face cathodique des bi-plaques (c'est-à-dire la surface du boîtier 20 en contact avec l'électrolyte). En 40 heures de charge, 19 kg de zinc sont déposés, et 611 g d'hydrogène ont été consommés.

La fin de la charge se traduit par une pression faible (3 bars) et équilibrée dans l'enceinte 2 et le
15 ballon du conteneur 3 à hydrogène. Le piston de la seringue de décompression 7 est alors déplacé pour pouvoir aspirer dans l'enceinte 2, lors du cycle suivant.

Etapas de décharge (g à i) :

Quand la batterie est connectée sur un circuit extérieur, le zinc est oxydé en ions Zn^{2+} et
20 l'hydrogène gazeux se dégage sur les faces extérieures des parois anodiques 20 des bi-plaques 2C, en générant une tension aux bornes du module 1. La batterie débite du courant dans le circuit utilisateur : la tension fournie par cette pile est de 0,5V pendant 20 heures, à une densité de courant de 825 A/m². L'hydrogène est entraîné vers le haut du réservoir par l'électrolyte 2E en circulation dans le ballon du conteneur 3. L'électrolyte 2E se sépare alors de l'hydrogène et
25 redescend dans l'enceinte 2 par le collecteur de recirculation 13 via la vanne 5, sous effet gzosiphon. L'ensemble phase gazeuse (ballon) et phase liquide (électrolyte 2E) du conteneur 3, monte en pression jusqu'à la fin de la décharge et la concentration en ions métal de l'électrolyte augmente. Quand l'étape de décharge est terminée, les vannes 4, 5 et 6 sont fermées. Le piston de la seringue de décompression 7 se déplace pour aspirer de l'électrolyte 2E dans la capacité 2
30 faisant tomber sa pression à 1 bar, de façon à permettre l'injection de l'hydrogène dans les bi-plaques 2C lors de la charge suivante.

REVENDICATIONS

1. Procédé de stockage et de production d'électricité

→ à partir, d'une part, d'hydrogène gazeux stocké dans au moins un conteneur et/ou issu
d'un système de production, et, d'autre part, d'un électrolyte comportant des ions M^{m+} ;

→ et au moyen d'au moins une cellule électrochimique comprenant au moins une
enceinte contenant l'électrolyte incluant des ions M^{m+} et dans lequel sont plongées au
moins une électrode positive et au moins une électrode négative;

l'électrode positive et l'électrode négative étant susceptibles, d'une part, d'être reliées
aux bornes, respectivement positive et négative, d'au moins un générateur de courant
électrique, et, d'autre part, d'être reliées à au moins un appareil consommant de
l'énergie électrique ;

dans lequel:

a) On relie les électrodes positive et négative de la cellule électrochimique aux
bornes, respectivement positive et négative, du générateur de courant électrique;

b) On charge la cellule électrochimique en faisant en sorte que le générateur de
courant électrique délivre de l'électricité aux électrodes positive et négative de la
cellule électrochimique ;

c) on amène de l'hydrogène gazeux dans l'électrode positive et/ou au contact de
l'électrode positive, de telle sorte que cet hydrogène gazeux soit oxydé en ions H^+
qui diffusent dans l'électrolyte ;

d) concomitamment les ions M^{m+} sont réduits à l'électrode négative, sur laquelle se
dépose l'élément M ;

e) on arrête la charge en déconnectant les électrodes de la cellule du générateur ;

f) on stocke ainsi de l'électricité sous forme électrochimique au travers des ions H^+ et
de l'élément M,

g) dès lors que l'on veut produire de l'électricité, on relie les électrodes négative et
positive de la cellule électrochimique à l'appareil consommateur d'énergie
électrique de telle sorte que:

- les ions H^+ sont réduits en hydrogène gazeux à l'électrode positive,
- l'élément M déposé sur l'électrode négative est oxydé à l'électrode négative
en produisant des ions M^{m+} qui diffusent dans l'électrolyte,
- et un courant électrique circule dans le circuit formé par les électrodes
positive et négative et l'appareil consommateur d'énergie électrique.

- h) éventuellement, on met en place une circulation de l'électrolyte entre la cellule électrochimique et l'extérieur de cette cellule;
- i) éventuellement, on transfère l'hydrogène gazeux produit à l'étape (g) vers le conteneur de stockage ou le système de production d'hydrogène gazeux, à l'extérieur de la cellule électrochimique.

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que

- l'électrolyte est une solution saline aqueuse, de préférence acide ;
- l'élément M correspondant aux ions M^{m+} est constitué par au moins un métal M, M étant de préférence choisi dans le groupe comprenant - idéalement composé de - : Zn ; Cd ; Sn, Ni, Mn, Fe, Pb, Co, Hg et ses amalgames ; Zn étant particulièrement préféré;
- le contre-ion des ions M^{m+} dans l'électrolyte étant de préférence choisi parmi les ions suivants : SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , CH_3COO^- , NO_2^- , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , $C_6H_5O_7^{3-}$, CN^- , HO^- , K^+ ; NH_4^+ , Na^+ , et leurs mélanges;
- le contre-ion des ions H^+ ou OH^- dans l'électrolyte étant de préférence choisi parmi les ions suivants : SO_4^{2-} , NO_3^{2-} , Cl^- , CH_3COO^- , Na^+ , K^+ , et leurs mélanges.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que l'électrolyte est une solution saline aqueuse comprenant au moins un sel $[(M^{m+})_\alpha; (X^{x-})_\beta]$ avec $\alpha.m - \beta.x = 0$, et au moins un acide $[(H^+)_\delta; (Y^{y-})_\gamma]$ avec $\delta - \gamma.y = 0$; M et X étant de préférence respectivement Zn et SO_4 et Y étant de préférence identique à X.

4. Procédé la revendication 3 caractérisé en ce que

- la concentration du sel $[(M^{m+})_\alpha; (X^{x-})_\beta]$ dans l'électrolyte est comprise entre 0,1 et 15 mol.L⁻¹, de préférence entre 0,2 et 10 mol.L⁻¹.
- la concentration de l'acide $[(H^+)_\delta; (Y^{y-})_\gamma]$ dans l'électrolyte est comprise entre 0,01 et 3 mol.L⁻¹, de préférence entre 0,5 et 2,5 mol.L⁻¹;
- le sel $[(M^{m+})_\alpha; (X^{x-})_\beta]$ étant de préférence $[(Zn^{++})_1; (SO_4^{--})_1]$ à une concentration dans l'électrolyte comprise entre 10 et 300g/l, de préférence entre 40 et 150 g/l;
- l'acide $[(H^+)_\delta; (Y^{y-})_\gamma]$ étant de préférence $[(H^+)_2; (SO_4^{--})_1]$ à une concentration dans l'électrolyte comprise entre 20 et 300g/l, de préférence entre 500 et 220 g/l.

5. Procédé selon l'une au moins des revendications précédentes caractérisé en ce que la densité de courant de charge est comprise entre 200 et 4000 A/m² de surface d'électrode, de préférence entre 300 et 3000 A/m² de surface d'électrode, et en ce que la tension de charges est comprise entre 0,1 et 5 V, de préférence entre 0,5 et 3 V.

5

6. Procédé selon l'une au moins des revendications précédentes caractérisé en ce que l'hydrogène gazeux amené à/dans l'électrode positive lors de l'étape (c), est à une pression P^{Hyd} inférieure ou égale à 700 bars, de préférence à 300 bars.

- 10 7. Dispositif de stockage et de production d'électricité, en particulier pour la mise en œuvre du procédé selon la revendication 1, ledit dispositif comprenant:

→ une source d'hydrogène gazeux stocké dans au moins un conteneur et/ou issu d'un système de production, et, d'autre part, à partir d'un électrolyte comportant des ions M^{m+} ,

- 15 → au moins une cellule électrochimique comprenant au moins une enceinte contenant un électrolyte comportant des ions M^{m+} et dans lequel sont plongées au moins une électrode positive et au moins une électrode négative;

l'électrode positive et l'électrode négative étant susceptibles, d'une part, d'être reliées aux bornes, respectivement positive et négative, d'au moins un générateur de courant électrique de charge, et, d'autre part, d'être reliées à au moins un appareil

- 20 consommant de l'énergie électrique de décharge ;

ce dispositif comportant de préférence une pluralité de cellules électrochimiques formant chacune un accumulateur et ensemble une batterie;

→ éventuellement, au moins un réservoir d'électrolyte pour l'alimentation de la cellule électrochimique;

- 25 → éventuellement des moyens de mise en circulation de l'électrolyte dans la ou les cellules électrochimiques ;

→ et, éventuellement des moyens de chauffage et/ou de refroidissement de l'électrolyte dans la ou les cellules électrochimiques.

30

8. Dispositif selon la revendication 7, caractérisé en ce que la source d'hydrogène gazeux est constituée

- par de l'hydrogène gazeux stocké dans au moins un conteneur de stockage à une pression P^{Hyd} inférieure ou égale à 700 bars, de préférence à 300 bars,

- et/ou par au moins un hydrure précurseur d'hydrogène gazeux, ledit hydrure étant contenu dans un conteneur adapté pour réaliser ce mélange et recueillir l'hydrogène gazeux produit.

5 9. Dispositif selon la revendication 7 ou 8, caractérisé

en ce que l'électrode positive de chaque cellule est reliée à la borne positive du générateur de courant pour la charge et constitue la borne positive pour la décharge; cette électrode positive étant de préférence choisie dans le groupe comprenant :

- ✓ les électrodes poreuses, et, mieux encore, les électrodes en mousse à base de métal,
10 de carbone, avantageusement dopé, de préférence au carbure de tungstène, et/ou par un platinoïde;
- ✓ les électrodes constituées d'un empilement composées d'un compartiment gazeux, d'un feutre de carbone sur lequel sont déposées des particules d'un catalyseur et d'une membrane échangeuse de protons;

15 en ce que l'électrode négative de chaque cellule est reliée à la borne négative du générateur de courant pour la charge et constitue la borne négative pour la décharge; cette électrode négative étant de préférence choisie dans le groupe des électrodes sous forme de plaque ou de structure tridimensionnelle, constituées d'au moins un matériau, ce matériau étant de préférence choisi dans le groupe des métaux et/ou des alliages métalliques, comprenant -et idéalement composé
20 de- : Al, Pb et alliages de Pb, matériaux à base de carbone, de nickel, et/ou de fer, aciers inoxydables, et les combinaisons de ces matériaux.

10. Dispositif selon l'une au moins des revendications 7 à 9, caractérisé en ce qu'il comporte

- ✓ au moins un conduit de circulation de l'hydrogène gazeux , de préférence au
25 moins un conduit pour un sens de circulation et au moins un conduit pour l'autre sens, ce ou ces conduits permettant le transport d'hydrogène gazeux entre, d'une part, la cellule électrochimique, et, d'autre part, le conteneur de stockage d'hydrogène gazeux et/ou le système de production d'hydrogène gazeux;
- ✓ éventuellement, au moins une pompe pour favoriser la circulation de l'hydrogène
30 gazeux;
- ✓ au moins un conduit de circulation de l'électrolyte, de préférence au moins un conduit pour un sens de circulation et au moins un conduit pour l'autre sens, ce ou ces conduits permettant le transport de l'électrolyte entre, d'une part, la cellule électrochimique, et, d'autre part, le réservoir d'électrolyte pour l'alimentation de la
35 cellule électrochimique;

✓ et au moins une pompe pour faire circuler l'électrolyte.

11. Kit pour la mise en œuvre du procédé selon l'une au moins des revendications 1 à 6 caractérisé en ce qu'il comprend :

- 5
- le dispositif selon l'une au moins des revendications 7 à 10 ;
 - de l'électrolyte ;
 - et, éventuellement des recharges du réservoir de stockage de l'hydrogène gazeux et/ou des hydrures pour la production d'hydrogène gazeux.

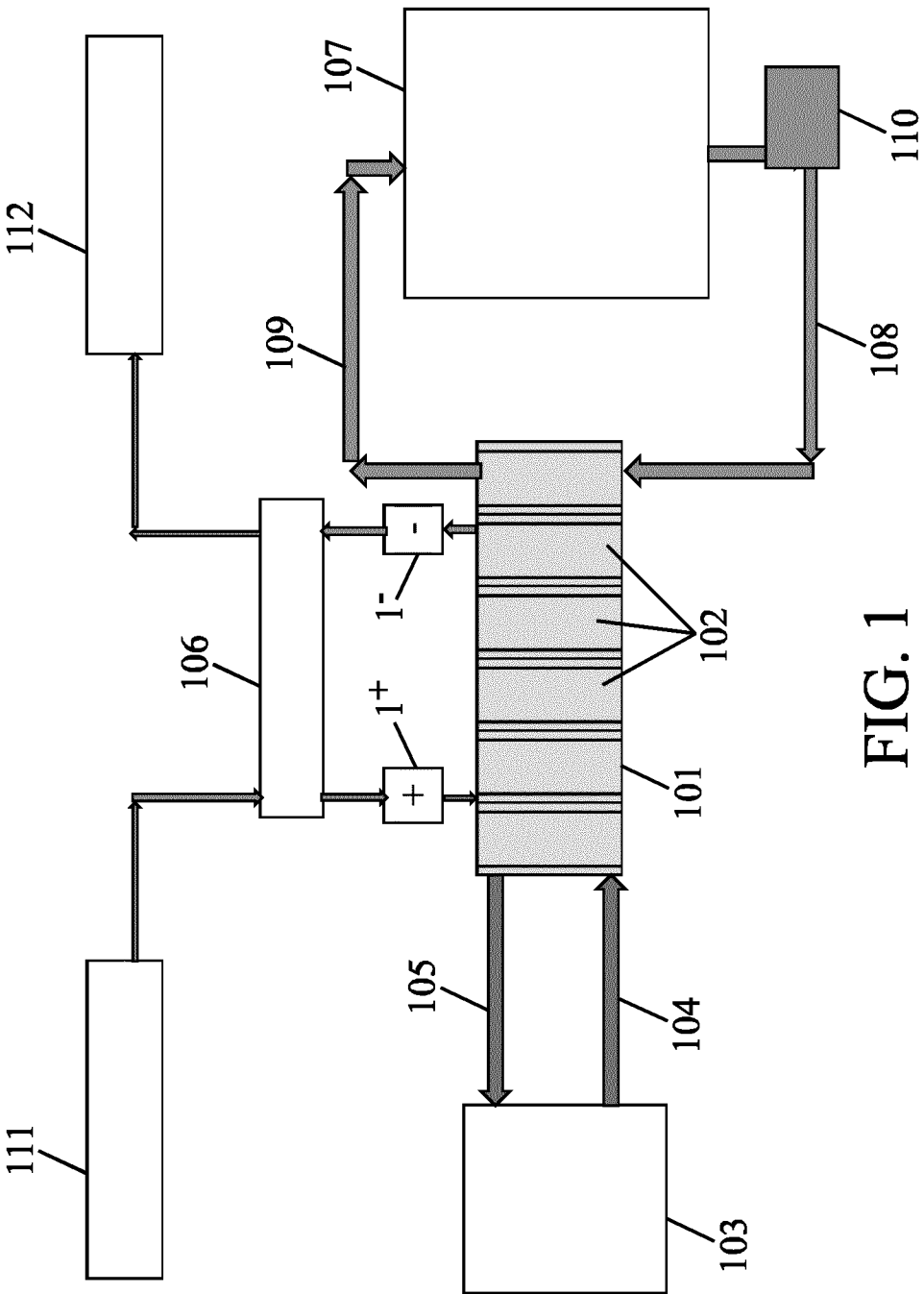
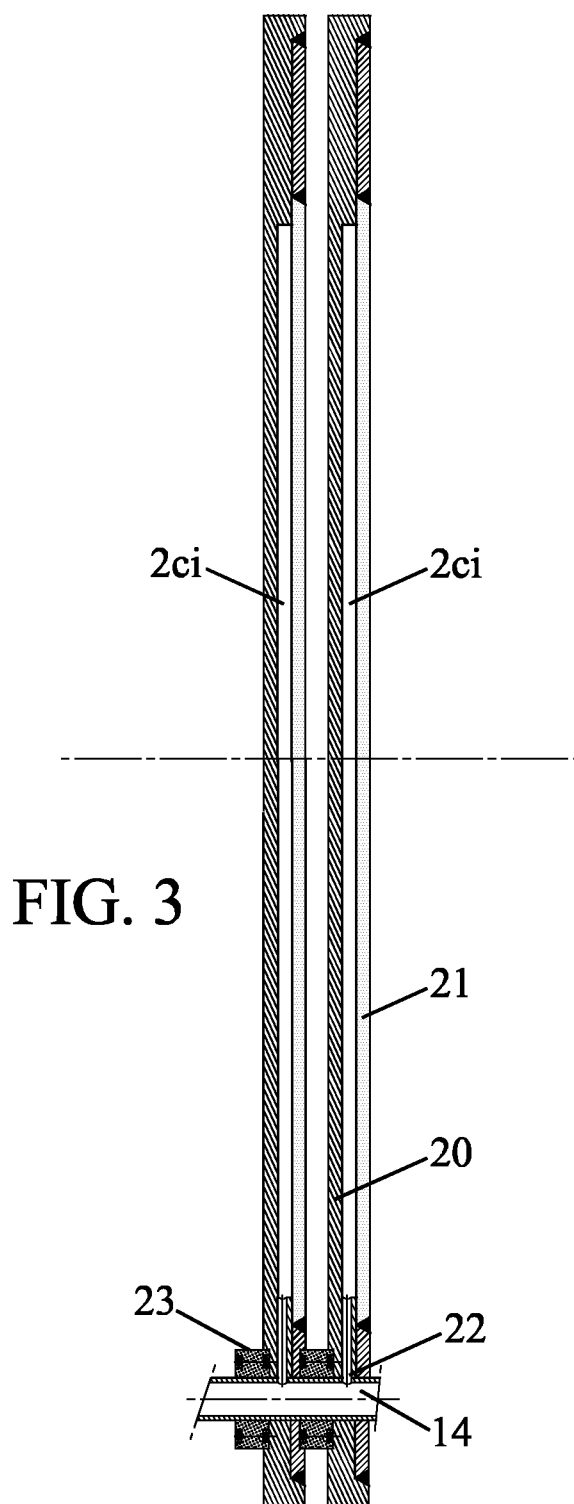


FIG. 1

3/4



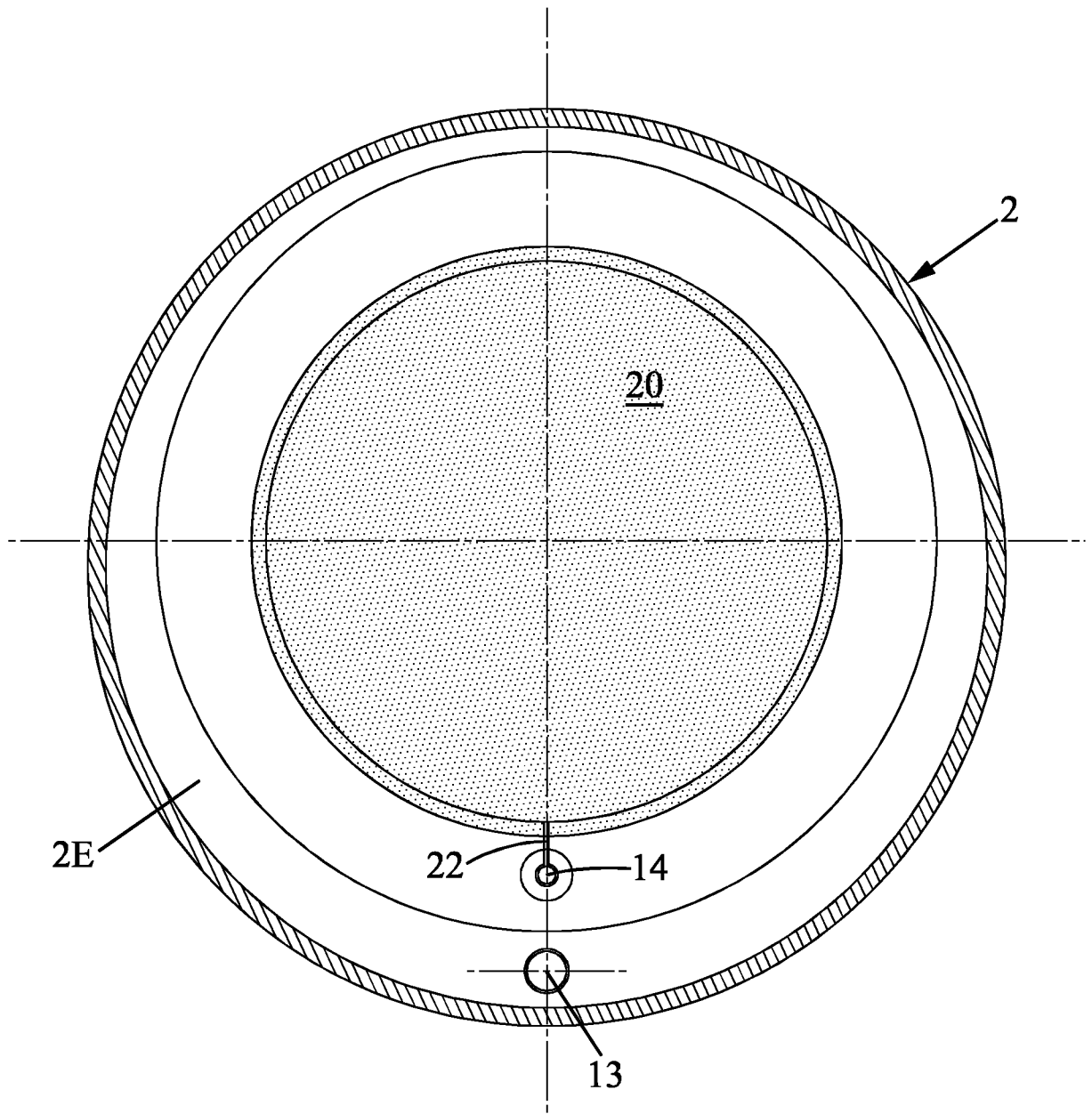


FIG. 4

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 853943
FR 1852880

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	DE 43 42 859 A1 (WINSEL AUGUST [DE]) 14 juin 1995 (1995-06-14) * colonne 1, ligne 3 - ligne 14 * * colonne 1, ligne 35 - ligne 38 * * colonne 2, ligne 1 - ligne 5 * -----	1,2,6-9, 11	H01M14/00 C25B5/00
X	US 5 290 640 A (TSENTER BORIS [US] ET AL) 1 mars 1994 (1994-03-01) * colonne 4, ligne 7 - colonne 5, ligne 55; figures 1,5 * * colonne 8, ligne 33 - ligne 38 * -----	1,2,6-9, 11	
X,D	WO 2011/015723 A1 (GERKARO SCIENCES [FR]; BIENVENU GERARD [FR]) 10 février 2011 (2011-02-10)	7,9,11	
Y	* page 4, ligne 26 - page 7, ligne 14 * * page 10, ligne 12 - ligne 19 * -----	1-5,10	
Y	US 5 254 414 A (TSENTER BORIS [IL]) 19 octobre 1993 (1993-10-19) * colonne 3, ligne 32 - ligne 56 * -----	1-5,10	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) H01M C25B
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur	
5 décembre 2018		Raimondi, Fabio	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire & : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1852880 FA 853943**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **05-12-2018**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 4342859	A1	14-06-1995	AUCUN	
US 5290640	A	01-03-1994	CA 2157930 A1	15-09-1994
			EP 0804816 A1	05-11-1997
			JP 3454510 B2	06-10-2003
			JP H08509835 A	15-10-1996
			US 5290640 A	01-03-1994
			WO 9421000 A1	15-09-1994
WO 2011015723	A1	10-02-2011	CA 2769559 A1	10-02-2011
			EP 2460219 A1	06-06-2012
			FR 2948654 A1	04-02-2011
			KR 20120059516 A	08-06-2012
			US 2012121998 A1	17-05-2012
			WO 2011015723 A1	10-02-2011
US 5254414	A	19-10-1993	AU 3126293 A	07-06-1993
			US 5254414 A	19-10-1993
			WO 9309573 A1	13-05-1993

EPO FORM P0485

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82