

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

②①

N° 79 28624

⑤④ Piles à électrodes liquides.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.³). H 01 M 6/04, 4/58.

②② Date de dépôt..... 20 novembre 1979.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée :

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 22 du 29-5-1981.

⑦① Déposant : DOL Honoré, résidant en France.

⑦② Invention de : Honoré Dol.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Cabinet Beau de Loménie,
55, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

Piles à électrodes liquides.

L'invention a pour objet des piles dites " à électrodes liquides", c'est-à-dire des piles constituées par deux liquides de compositions différentes (ou électrodes liquides)

- 5 dans lesquels plongent deux conducteurs d'électricité, ou pôles, inattaquables, les deux liquides étant séparés par une membrane semi-perméable selon la demande de brevet français n°78/36.178.

Chaque électrode liquide est constituée :

- 10 a) - soit par des sels ou oxydes en solution donnant naissance à deux cations d'électropositivité différente, dont l'un au moins présente divers degrés d'oxydation, la concentration en cation le plus électropositif étant plus élevée dans l'électrode positive, et moins élevée dans l'électrode négative, que la concentration en cation le moins électropositif ;
- 15 b) - soit par un sel et/ou un oxyde en solution contenant un seul cation présentant divers degrés d'oxydation, à condition que l'électropositivité de ce cation puisse varier dans le sens convenable, c'est-à-dire croissant pour l'électrode négative et décroissant pour l'électrode positive.

- 20 La présence des deux ions d'électropositivité différente (ou d'un seul ion d'électropositivité variable) doit avoir pour effet d'éviter tout dépôt métallique dans les électrodes liquides ; par conséquent, du côté positif le cation dont la concentration est la plus élevée doit pouvoir être réduit (son électropositivité
- 25 doit pouvoir diminuer) car le pôle positif est un accepteur d'électrons ; du côté négatif, le cation dont la concentration est la plus élevée doit pouvoir être oxydé (son électropositivité doit pouvoir augmenter) car le pôle négatif est un émetteur d'électrons.

- 30 Les conducteurs ou pôles inattaquables qui plongent dans les électrodes liquides sont constitués par une tige de graphite ou une tige d'un métal inattaquable.

- 35 Les ions d'électropositivité variable (c'est-à-dire pouvant présenter divers degrés d'oxydation) contenus dans les électrodes liquides sont soit des ions simples de métaux tels que Fe, Cu, Zn, Mn, Cr à tous les degrés d'oxydation, soit des ions

- complexes des mêmes métaux (par exemple $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}$, $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{++}$, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{++}$, $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{++}$, $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{NH}_3^{++}$, $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_3^{++}$, $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4^{++}$, $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_3\text{OH}^+$, l'ion ammonium NH_4^{++} et des anions complexes tels que MnO_4^- dans lequel le manganèse se comporte
- 5 comme un cation Mn^{7+} , lequel a fortement tendance à être réduit en Mn^{4+} .

- Pour renforcer la dissociation ionique dans les électrodes liquides, il est parfois nécessaire d'y ajouter une base forte (KOH par exemple) ou un acide fort (HCl par exemple)
- 10 et de préférence une base forte dans l'électrode positive quand le pôle positif est en graphite. Les électrodes contenant un seul cation peuvent être constituées par un mélange d'un sel et d'un hydroxyde du même métal, au même degré d'oxydation.

- La membrane semi-perméable qui sépare les deux
- 15 électrodes liquides assure le transfert de certains ions d'une électrode à l'autre, sélectivement selon la dimension de ces ions. Dans la plupart des cas, on utilise une membrane selon la demande de brevet français n°78/36.178, qui ne laisse passer que les ions hydrogène et oxygène. Mais on peut également utiliser une membrane
- 20 semi-perméable dont la taille des picopores est telle qu'elle laisse passer aussi d'autres ions tels que le chlore, ou d'autres anions.

- On peut alors utiliser, conjointement à une électrode positive liquide selon l'invention et contenant du Cl^- , une électrode négative soluble telle que le Zn ou le Sn métallique
- 25 (soit sous forme d'une tige, soit sous forme de poudre, de grenaille, feuille ou plaque dans laquelle plonge un pôle inattaquable) dans un électrolyte constitué soit par de l'eau, soit mieux de l'eau halogénée (par exemple eau chlorée) ou de l'eau salée (par exemple eau de mer). On obtient alors une pile semi-liquide à
- 30 électrode négative soluble.

On donne ci-après des exemples de réalisation de piles à électrodes liquides qui illustrent l'invention sans la limiter :

EXEMPLE 1 -

L'électrode négative est constituée par une solution contenant des ions Sn^{++} et Fe^{++} , la concentration des ions Sn^{++} étant plus élevée que celle des ions Fe^{++} ; cette solution est
5 obtenue en ajoutant à une solution de FeCl_2 de densité $d_{20^\circ/4^\circ} = 1,26$, le même volume d'une solution de HCl de densité $d_{20^\circ/4^\circ} = 1,18$, et un volume double d'eau contenant en suspension un excès de SnCl_2 , dont une grande proportion passe en solution au contact de la solution chlorhydrique. Les solutions sont donc
10 dans les proportions suivantes, en volume :

50 % de SnCl_2
25 % de FeCl_2 ($d = 1,26$)
25 % de HCl ($d = 1,18$)

L'électrode positive est constituée par :

15 50 % d'une solution de KMnO_4 ($d = 1,03$)
25 % d'une solution de MnSO_4 ($d = 1,14$) et
25 % d'une solution de KOH .

Le pôle négatif est une tige de fer passivé, et le pôle positif une tige de graphite.

20 La pile ainsi constituée a une tension à vide de 1,58 volts.

Quelques exemples de réalisation de piles à électrodes liquides sont résumés dans le tableau suivant :

Ex. n°	ELECTRODE NEGATIVE			POLE NEGATIF	ELECTRODE POSITIVE			POLE POSITIF	TENSION A VIDE en volts
	Compo- sition	% en volume	Densité 20°/4°		Compo- sition	% en volume	Densité 20°/4°		
		des solutions				des solutions			
1	SnCl ₂ FeCl ₂ HCl	50 % 25 % 25 %	1,26	Fer passivé	MnO ₄ K MnSO ₄ KOH	50 % 25 % 25 %	1,03 1,14 1,2	graphite	1,58
2	MnSO ₄ Mn(OH) ₂ KOH	80 % 10 % 10 %	1,14 1,2	Fer	CrO ₃ KOH	90 % 10 %	1,55 1,2	graphite	1,40
3	FeCl ₂	100 %	1,26	Fer	CrO ₃	100 %	1,55	graphite	1,64
4	MnSO ₄	100 %	1,14	Fer	CrO ₃	100 %	1,55	graphite	1,52
5	FeCl ₂	100 %	1,26	Fe	FeCl ₃	100 %	1,26	graphite	1,32
6	MnCl ₂	100 %	1,04	Fe	FeCl ₃	100 %	1,26	graphite	1,17
7	MnSO ₄ Mn(OH) ₂ KOH	80 % 10 % 10 %	1,14 1,2	Fe	FeCl ₃ Fe(OH) ₃ KOH	80 % 15 % 5 %	1,26 1,2	graphite graphite graphite	1,-
8	MnCl ₂ SnCl ₂ HCl	50 % 25 % 25 %	1,04 1,18	graphite	FeCl ₃ ZnCl ₂	75 % 25 %	1,26 1,45	graphite graphite	1,1
9	MnCl ₂ SnCl ₂ HCl	50 % 25 % 25 %	1,04 1,18	graphite	CrO ₃ MnO ₄ K	80 % 20 %	1,55 1,03	graphite graphite	1,2
10	MnCl ₂ SnCl ₂ HCl	50 % 25 % 25 %	1,04 1,18	graphite	CrO ₃	100 %	1,55	graphite	1,38
11	CrCl ₃ Cr(OH) ₃ KOH	80 % 15 % 5 %	1,26 1,2	Fer	FeCl ₃ Fe(OH) ₃ KOH	80 % 15 % 5 %	1,26 1,2	graphite graphite graphite	1,16
12	CrCl ₃ Cr(OH) ₃	80 % 20 %	1,26	Fer	FeCl ₃ Fe(OH) ₃	80 % 20 %	1,26	graphite graphite	1,06
13	FeCl ₂	100 %	1,26	Fer	MnCl ₄	100 %	1,75	graphite	1,52

L'électrode positive prise dans les exemples cités ci-dessus peut être associée à l'une ou l'autre des électrodes négatives.

5 Ainsi par exemple l'électrode positive constituée à 100 % d'une solution de CrO_3 peut être associée à chacune des électrodes négatives des exemples 3, 4 et 10 ; l'électrode négative constituée par 50 % MnCl_2 , 25 % SnCl_2 et 25 % HCl peut être associée à chacune des électrodes positives des exemples 8, 9 et 10.

10 Quand les piles selon l'invention sont déchargées, on peut les recharger, soit en vidangeant les liquides des électrodes usées et en les remplaçant par des liquides neufs, soit électriquement en branchant le pôle (+) de la pile au pôle (+) et le pôle (-) au pôle (-) d'un générateur de courant.

15 Les figures 1, 1A et 2 représentent schématiquement des piles à électrodes liquides selon l'invention (les figures 1 et 1A représentant la même pile respectivement en coupe longitudinale et transversale). Dans les trois figures, la membrane picoporeuse représentée en (1) sépare les liquides des électrodes positives (2) et négatives (3). Le remplissage en liquide de la pile est effectué par les tubes (4) et (5).

20 Les piles à électrodes liquides selon l'invention présentent les avantages suivants :

25 - La recharge chimique est facile, puisqu'il suffit de vidanger les liquides ;

 - elles permettent le stockage d'énergie sous forme de liquides ;

 - elles représentent une source d'énergie renouvelable, les liquides des électrodes étant faciles à régénérer ;

30 - elles utilisent des matières premières abondantes et bon marché (récupération de métaux divers, de piles classiques usées).

 Les piles selon l'invention trouvent de nombreuses applications non seulement pour les usages habituels des piles de toutes tailles, mais également dans les véhicules électriques, de même que les centrales électriques de plusieurs megawatts, en 35 service intermittent ou continu. Elles permettent également la

transformation électrolytique de certains produits chimiques
tout en produisant de l'énergie.

REVENDEICATIONS

1. Piles à électrodes liquides, caractérisées en ce qu'elles sont constituées par deux liquides de compositions différentes, ou électrodes liquides, dans lesquels plongent deux conducteurs d'électricité, ou pôles, inattaquables, les deux liquides étant séparés par une membrane semi-perméable, et chaque électrode liquide comprenant :
- soit des sels ou oxydes en solution donnant naissance à deux cations d'électropositivité différente et dont l'un au moins présente divers degrés d'oxydation, la concentration en cation le plus électropositif étant plus élevée dans l'électrode positive et moins élevée dans l'électrode négative, que la concentration en cation le moins électropositif ;
 - soit un sel et/ou un oxyde en solution, donnant naissance à un seul cation présentant divers degrés d'oxydation, et choisi de telle façon que l'électropositivité de ce cation puisse croître pour l'électrode négative et décroître pour l'électrode positive.
2. Piles selon la revendication 1, caractérisées en ce que la membrane semi-perméable est picoporeuse, et la dimension des pores est telle qu'elle ne laisse passer que les ions hydrogène et oxygène.
3. Piles selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisées en ce que la membrane laisse passer également les ions chlore et/ou d'autres anions.
4. Piles selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisées en ce que les cations d'électropositivité variable sont des cations simples de métaux tels que Fe, Cu, Zn, Mn, Cr, à tous les degrés d'oxydation.
5. Piles selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisées en ce que les cations d'électropositivité variables sont des cations complexes, tels que les complexes ammoniques du Cu, du Zn, du Ni, du Cd.

6. Piles selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisées en ce que les cations d'électropositivité variable font partie d'un anion complexe, tel que MnO_4^- qui se comporte comme un cation Mn^{7+} pouvant facilement être réduit en Mn^{4+} .
- 5 7. Piles selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisées en ce que le pôle inattaquable est une tige de graphite ou d'un métal éventuellement passivé.
8. Piles selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisées en ce qu'on ajoute aux électrodes liquides un acide ou une
- 10 base forte, ou un hydroxyde de l'un des métaux déjà présents sous forme ionique.

PL Unique

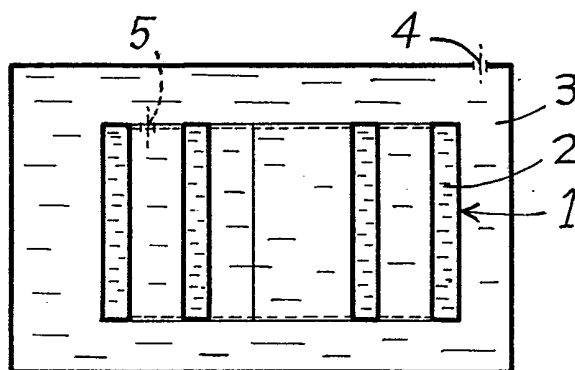


Fig. 1

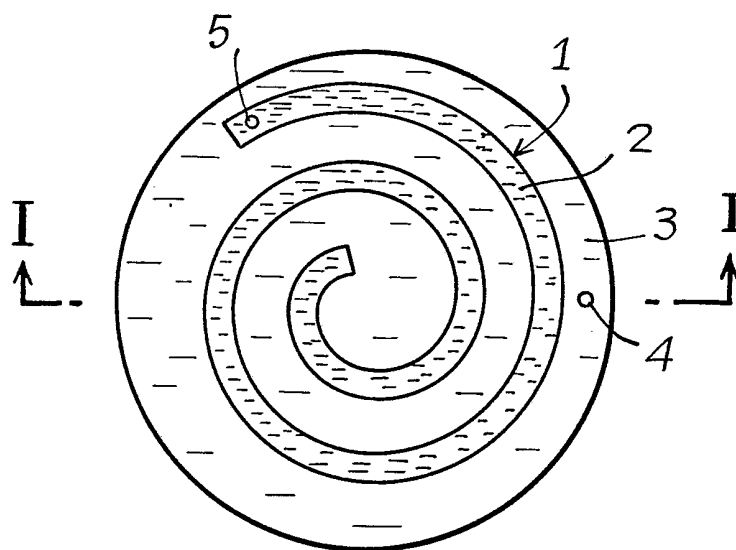


Fig. 1A

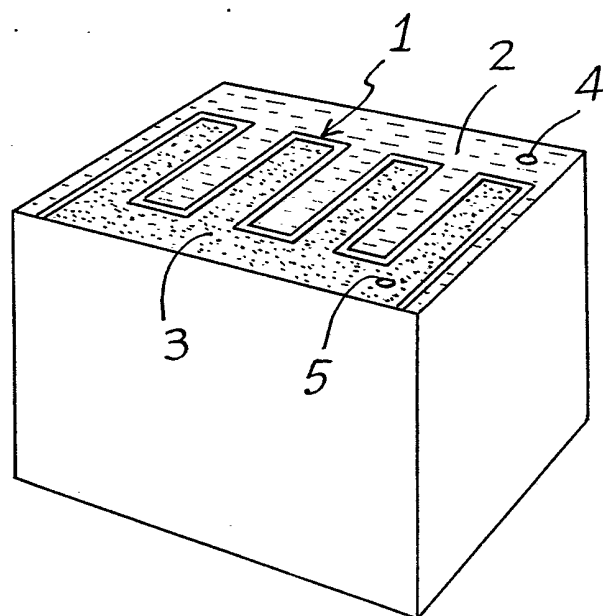


Fig. 2