

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale
WO 2014/181253 A2

(43) Date de la publication internationale
13 novembre 2014 (13.11.2014) W I P O I P C T

(51) Classification internationale des brevets : Non classée

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/IB20 14/06 1241

(22) Date de dépôt international :
6 mai 2014 (06.05.2014)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
2013/19 6 mai 2013 (06.05.2013) MG

(72) Inventeurs; et

(71) Déposants : **RAKOTOMARIA, Andrianirina Etienne** [MG/MG]; Logement N° 20 Cité des professeurs Ambolo-kandrina, 101 Antananarivo (MG). **RAMAROSON, Mamiharijaona** [MG/MG]; Immeuble 4 étages Porte C18 Boulevard Etienne, 201 Antsiranana (MG). **RAZAFIMAHENINA, Jean Marie** [MG/MG]; Immeuble 4 étages Porte C26 Boulevard Etienne, 201 Antsiranana (MG).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,

DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport (règle 48.2.g)
- avec tous renseignements concernant l'incorporation par renvoi d'éléments ou de parties manquantes (règle 20.6)

(54) Title : ELECTROCHEMICAL GENERATORS WITH NO RECHARGING

(54) Titre : GÉNÉRATEURS ÉLECTROCHIMIQUES SANS RECHARGE

(57) Abstract : Electrochemical electric power generators comprising: a metal anode, a neutral or weakly alkaline saline electrolyte that is a good conductor, containing hygroscopic ions and ions capable of preventing the slowing of reactions at the electrodes; a cathode, that is or is not porous to air, and that is highly electropositive with regard to the anode in the galvanic series relative to the electrolyte used; light generators, with a very low, or indeed negligible, consumption of metal or other specific fuels, that can be considered "water/air" generators, which, while avoiding recharging using "primary" sources of electricity, which are indispensable for standard accumulators, are very easy to regenerate, and make it possible to supply electricity in a stable, easy, environmentally friendly and economical fashion, continuously for long periods of time.

(57) Abrégé : Des générateurs d'énergie électrique de type électrochimique comprenant : une anode métallique, un électrolyte salin neutre, ou faiblement basique, bon conducteur, contenant des ions hygroscopiques et des ions capables d'empêcher le freinage des réactions aux électrodes; une cathode, poreuse à l'air ou non, fortement électropositive vis à vis de l'anode dans la série galvanique relative à l'électrolyte utilisé; générateurs légers, à consommation de métal, ou d'autres combustibles spécifiques, très faible, voire négligeable, pouvant être considéré comme à « eau - air », qui, tout en évitant des recharges à l'aide de sources d'électricité « primaire », indispensables pour les accumulateurs classiques, sont très faciles à régénérer, et permettent de fournir de l'électricité de façon stable, facile, écologique et économique, de manière continue pendant de longues périodes.



WO 2014/181253 A2

Titre de l'invention : Générateurs électrochimiques sans recharge

La présente invention est relative à des générateurs électriques de type électrochimique, légers, comprenant une anode métallique, / un électrolyte salin bon conducteur, neutre ou légèrement basique; contenant des ions capables d'empêcher le freinage des réactions aux électrodes; / une cathode, poreuse à l'air ou $\eta\eta\eta$, / générateurs qui, tout en évitant les recharges à l'aide de sources d'électricité primaire, indispensables pour les accumulateurs classiques, / consomment peu ou pratiquement pas de métal ou d'autres combustibles spécifiques, / sont faciles à régénérer, et permettent de fournir de l'électricité de manière facile, stable, économique et écologique pendant de longues périodes.

10

Contexte de l'invention

Pour les usages de l'électricité, on considère généralement la catégorie des « courants forts » et celle des « courants faibles »

Les « courants forts » correspondent aux consommations importantes et concentrées, en postes fixes, desservis par de grands réseaux de distribution ; ils font appel à des investissements lourds de production et de distribution tels que les grandes centrales hydrauliques, thermiques ou nucléaires, les grands réseaux interconnectés de transport et de distribution.

Les « courants faibles » sont recherchés pour des consommations spécifiques faibles, dispersées, les utilisations en déplacement, par exemple pour divers appareillages électriques portables, ou l'électricité indispensable pour des véhicules autonomes en déplacement ;

Pour ces « courants faibles », les solutions actuelles sont les générateurs électrochimiques : piles et accumulateurs.

Les accumulateurs servent également de générateurs-tampons, nécessaires pour utiliser de manière continue des productions d'électricité discontinues, par exemple en provenance de certaines énergies nouvelles et renouvelables (Solaire/Eolien.) ; ou produire à partir de sources primaires de courant fort, les sources de courants faibles dont les besoins se développent rapidement;

A titre d'exemples de tels générateurs, citons les piles salines, les piles alcalines, les accumulateurs classiques au plomb, les accumulateurs cadmium nickel, les accumulateurs au lithium, les batteries métal-air, les batteries à « recharge mécanique », les batteries dites « à eau de mer » etc.

Ces piles et accumulateurs, quoique bien établis, posent de nombreux problèmes.

Les problèmes de cet état de la technique

Les problèmes relatifs aux piles et accumulateurs, plus ou moins importants selon les usages et le type de générateur envisagé, sont *d'ordre technique* (stabilité, durée de fonctionnement entre recharges, autonomie d'utilisation, poids, capacité spécifique, complexité de fabrication, facilité d'utilisation et de maintenance etc.), *économique* (coût de fabrication, coût de fonctionnement et d'entretien..), *écologique* (électrolytes dangereux, rejets de déchets métalliques toxiques.)

Comme on pourra le voir ultérieurement, les générateurs de la présente invention, répondent bien à ces problèmes ; *mais leurs caractéristiques les plus remarquables* sont, contrairement aux piles et accumulateurs connus, *leur longue durée de fonctionnement et le fait qu'ils ne consomment pratiquement pas de métal ou d'autre « combustible » particulier, comme l'hydrogène par exemple,*
 5 *et ne nécessitent pas de recharge électrique comme les batteries d'accumulateurs traditionnels.* Ils ne nécessitent pas non plus de dépolarisant d'origine métallique particulier comme MnO_2 .

Pour bien faire comprendre ces problèmes de l'état actuel de la technique et les solutions de la présente invention, rappelons sommairement quelques notions courantes mais essentielles sur les générateurs électrochimiques.

10 Tous les générateurs électrochimiques comprennent les éléments suivants :

-un couple d'électrodes, appelé couple galvanique, capable d'engendrer un potentiel électrique, quand elles sont plongées dans un même électrolyte.

Cette propriété est liée à la dissymétrie de leurs caractéristiques chimiques et, ou, physicochimiques : la nature différente des métaux constituant les électrodes par exemple, ou leur
 15 différence d'état physicochimique et de degrés d'oxydation. La poursuite du fonctionnement du générateur dépend du maintien de cette dissymétrie.

-Un électrolyte, qui peut être liquide, pâteux ou même solide et dans lequel plongent les électrodes

-Un circuit électrique extérieur qui relie les électrodes aux appareils d'utilisation du courant.

La création de courant a lieu par des *réactions d'oxydoréduction aux interfaces électrode- électrolyte.*
 20 *Au niveau de l'anode, ont lieu les réactions d'oxydation ; à l'inverse au niveau de la cathode, ont lieu des réactions de réduction. Ces réactions engendrent ou capturent les électrons qui créent le courant* lorsque le circuit est fermé.

La nature des couples d'oxydoréduction qui interviennent dépend de nombreux facteurs du système : natures des électrodes, potentiel électrique, densité de courant, compositions et propriétés de
 25 l'électrolyte, le pH, par exemple.

Lorsque le générateur fonctionne, la circulation du courant est assurée : à l'intérieur du générateur par les transferts de charges électriques par les ions au sein de l'électrolyte conducteur dans lequel sont plongées les électrodes ; à l'extérieur du générateur, le courant est dû à la circulation des électrons provenant des réactions électrochimiques du générateur.

30 Lors du fonctionnement du générateur, il apparaît au niveau des différents éléments du système (électrodes ; électrolyte ; interfaces électrodes -électrolyte) de nombreuses modifications qui abrègent la durée de fonctionnement, notamment en faisant disparaître la dissymétrie entre électrodes ; ces modifications, que l'on classe sous le terme générique de phénomènes de polarisation, expliquent les principaux problèmes des générateurs électrochimiques de l'état actuel
 35 de la technique.

Compte tenu des multiples choix possibles pour les différents éléments du système et des nombreuses combinaisons entre les composantes choisies, il existe un nombre considérable de types

de générateurs électrochimiques que l'on classe généralement comme « piles », ou comme « accumulateurs ».

5 Dans les piles, « un combustible » est oxydé et consommé à l'anode et doit faire l'objet d'un apport, continu ou discontinu, pour assurer la poursuite du fonctionnement du générateur. Le combustible consommé peut être le métal de l'anode lui-même, on parle alors de pile à « électrode consommable ». « Le combustible » peut également être un élément oxydable que l'on apporte de manière convenable pour être oxydé au niveau de l'anode, on parle alors de « pile à combustible ». Les piles à hydrogène sont les plus étudiées de ce type ; on connaît également les piles à poudre de zinc ou de charbon. Dans les piles, les combustibles sont donc consommés de manière irréversible et
10 doivent être remplacés, réapprovisionnés.

Pour éviter cette réalimentation physique en combustible, on fait appel aux batteries d'accumulateurs.

Dans ce cas, on s'arrange pour avoir un couple anode cathode tel que lorsque la batterie débite et se décharge, l'anode s'oxyde en donnant une forme oxydée susceptible d'être ramenée sous sa forme
15 initiale lorsque l'on soumet le système à une recharge, c'est-à-dire à une tension électrique en sens inverse de celui de la décharge. Il en est de même à la cathode.

La différence entre pile et accumulateur réside donc dans le caractère rechargeable de l'accumulateur, c'est-à-dire sa possibilité de retrouver sa capacité de fournir de l'électricité, si après la décharge, on le soumet à une charge électrique inversée qui régénère l'état initial et la dissymétrie
20 du système.

Comme on le verra, les générateurs de la présente invention, n'ont pas à tenir compte de cette distinction, puisque ils ne consomment pratiquement pas de métal anodique et ne nécessitent pas de recharge électrique non plus.

Description générale de l'invention

25 Nos recherches sont issues de nos activités dans la lutte anticorrosion, notamment en milieu marin.

L'idée de départ était d'appliquer les connaissances accumulées par d'innombrables chercheurs contre la corrosion, pour les exploiter et favoriser au contraire la " corrosion" des anodes ou les oxydations qui s'y produisent, qui engendrent les courants électrochimiques dans les piles et batteries, et mettre au point ainsi, des combinaisons pour créer des générateurs capables de
30 répondre aux différents problèmes évoqués précédemment.

Par ailleurs, pour obtenir longue durée de vie, légèreté, faible coût, commodité d'emploi et écologie, il faut améliorer ces aspects *au niveau de tous les éléments du système*: anode/cathode/électrolyte/interfaces/ conception et montage de l'ensemble.

Ainsi, pour obtenir des courants importants pendant de longues périodes, il faut:

- 35
- Favoriser un fort potentiel galvanique : i.e. former un couple avec la plus forte différence de potentiel galvanique entre électrodes dans l'électrolyte considéré. Ainsi, si on se réfère à la « série galvanique », en milieu eau de mer immobile, le graphite est le plus électropositif des éléments (plus que le platine). De même, les métaux les plus électronégatifs, dans l'ordre

décroissant sont Mg/ Zn /Al /Fe. De ce fait, nous avons choisi les couples : Graphite-magnésium/graphite-Zinc;/ Graphite-Al/graphite -fer/.

De manière plus générale, outre le potentiel galvanique, le choix de l'anode est conforté par d'autres avantages par rapport aux systèmes existants : énergie massique/ coût/Commodité/écologie (vs les problèmes des anodes Cd/Pb/Hg/ à métaux toxiques/ ou Na/Li, sensibles à l'eau). Les Choix retenus ici sont donc Mg /Zn/Al /fer et leurs alliages

- *Choix de la cathode* : Outre son potentiel galvanique, le choix du graphite est également conforté par d'autres avantages : poids faible /Inertie vis-à-vis des électrolytes /porosité/ faible coût.

Par graphite il faut entendre ici, « *graphite* » dans le sens large : aggloméré obtenu à partir de graphite naturel en paillettes, en poudre, graphite cristallin, graphite traité de diverses manières, par exemple métallisé. On peut d'ailleurs prendre d'autres charbons agglomérés, mais on peut également utiliser les " cathodes à air" connues.

- *Pour lutter contre les mécanismes physicochimiques qui freinent la poursuite des réactions aux électrodes*, notamment la passivation de l'anode, il est possible d'ajouter dans l'électrolyte des "ions agressifs" qui empêchent la formation de couches protectrices d'oxydes, d'hydroxydes ou d'autres composés sur l'anode. Selon les résultats des études anticorrosion, les ions chlorure en forte concentration sont les plus commodes et les plus efficaces dans ce sens.
- *Pour assurer le renouvellement des espèces réductibles au niveau de la cathode*, le problème est celui de la disponibilité, de la solubilité et de la diffusion de l'oxygène. Ceci est obtenu par des cathodes poreuses connues ("cathodes à air") ou des dispositions du système pour faciliter la solubilisation de l'oxygène de l'air dans l'électrolyte et éviter les effets de polarisation. Une autre solution est d'adopter une épaisseur faible de la couche d'électrolyte pour éviter le freinage lié à la lenteur de la diffusion de l'oxygène dans cet électrolyte; ceci est obtenu par un système de couche mince d'électrolyte, alimentée par exemple par capillarité.
- Pour le maintien des caractéristiques de l'électrolyte lorsque la pile débite, nous avons adopté :

-la composition de l'électrolyte et sa salinité: les résultats des études anticorrosion montrent l'importance de sels hygroscopiques qui abaissent les « Humidités relatives critiques » lors des cycles séchage/humidification et montrent également que les meilleures vitesses de corrosion sont obtenues lorsque les épaisseurs de couches d'eau à la surface des anodes sont comprises entre quelques micromètres et un millimètre et que, en présence de ces sels hygroscopiques, dans ces conditions, la vitesse d'attaque est forte et varie peu avec la salinité.

Ceci est obtenu par des électrolytes contenant NaCl, MgCl₂, Na₂S04, de salinité variant de 30 pour mille à la saturation. Nous avons effectivement découvert que, au bout de plusieurs

mois de fonctionnement sans aucune intervention, l'électrolyte est presque sec mais le générateur continue à débiter, avec seulement de faibles baisses de la tension ; ces baisses peuvent être retardées par simple addition d'eau.

5 - *l'élimination des ions provenant des réactions, indésirables au sein de l'électrolyte.* Ceci est obtenu en choisissant le pH de l'électrolyte pour que les cations provenant de l'oxydation de l'anode précipitent sous forme d'hydroxyde ou de sels basiques peu solubles, sans se dissoudre à nouveau lorsque le pH est trop élevé.

10 Pour les anodes les plus intéressantes, (Zn/Al/Fe), ceci est obtenu en adoptant un pH compris entre 5 et 9. En effet, $\text{Al}(\text{OH})_3$ précipite vers pH:3, mais se dissout à nouveau au-delà de pH 9.2// $\text{Zn}(\text{OH})_2$ précipite vers pH 7 et se dissout à nouveau vers pH 10// $\text{Fe}(\text{OH})_2$ précipite vers pH7; et ne dissout pas de nouveau en milieu fortement basique; mais il peut consommer de l'oxygène dissous en s'oxydant en $\text{Fe}(\text{OH})_3$. L'hydroxyde de magnésium $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ne précipite que au-dessus de pH 9,2 et ne se dissout pas de nouveau à pH plus élevé; Dans les conditions retenues ici, Mg^{2+} reste ainsi dissous dans l'électrolyte.

15 // *ne faut donc pas dépasser pH 9;* ce dépassement est toujours effectif avec les électrolytes alcalins généralement utilisés dans les batteries connues qui, par exemple, utilisent des solutions de potasse caustique KOH.

20 *Outre les considérations précédentes, le Choix de l'électrolyte est guidé par les idées suivantes: on recherche une forte* conductivité ; Il faut que l'électrolyte aide à éviter la polarisation/et soit peu sensible aux modifications, notamment de concentration, lorsque la pile débite ; qu'il favorise l'oxydation de l'eau en oxygène à l'anode. Selon les résultats des recherches anticorrosion, ces résultats peuvent être obtenus avec des solutions neutres ou légèrement basiques/ à forte concentration en sels hygroscopiques comme dit précédemment. Le choix de tels électrolytes est également conforté par leur coût et les considérations écologiques : ils sont bon marché, peu
25 dangereux à manipuler et ne donnent pas de déchets dangereux pour l'environnement.

30 En combinant ces diverses idées et exigences, nous avons abouti à des résultats remarquables, comme le montreront les exemples de mise en application effective qui sont donnés ci-dessous dans la description détaillée de l'invention.

35 En effet, nous avons obtenu des générateurs à débits stables pendant de longues périodes, (plusieurs mois, au lieu de quelques jours ou de quelques semaines, pour les générateurs connus, utilisés dans les mêmes conditions) et qui peuvent être régénérés très facilement quand leur performances commencent à baisser/ par simple addition d'eau à l'électrolyte/nettoyage convenable et rapide des électrodes/ ou remplacement des électrodes et, ou de l'électrolyte.

En adoptant des systèmes de montage et de démontage convenables, ces opérations peuvent ne durer que de quelques minutes, à un quart d'heure. A comparer aux durées habituelles, de plusieurs heures, de recharge des accumulateurs.

De plus, les générateurs retrouvent leurs caractéristiques initiales très rapidement (au bout de quelques minutes après la remise en circuit) après ces opérations ou après des courts circuits.

5 Nous avons également découvert que les pertes de métal anodiques étaient très limitées, voire négligeables, par rapport aux batteries "Métal/ Air" connues. De ce fait, on peut considérer notre générateur comme générateur " Eau/Air" ou même principalement générateur "à Eau" puisque, malgré la longue période de fonctionnement du générateur, la seule consommation observée expérimentalement est la diminution de la quantité d'eau de l'électrolyte, sans doute d'ailleurs due en partie à l'évaporation.

10 Les générateurs sont bon marché, évitent les résidus chimiques polluants et dangereux et sont très faciles à utiliser et à entretenir.

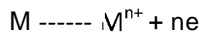
Réactions probables mises en jeu :

Le mécanisme exact et détaillé du fonctionnement de notre générateur n'est pas encore définitivement établi. Nos recherches continuent dans ce sens.

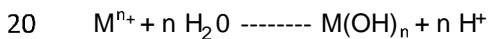
15 A l'étape actuelle, nous pensons que l'on peut accepter les idées suivantes :

A l'anode :

-Attaque anodique du métal selon les réactions admises pour les batteries métal/air



Précipitation des hydroxydes par action sur l'eau (hydrolyse) , avec génération de protons :



Ce sont les protons, qui sont très rapides à diffuser sous champ électrique, vis-à-vis de tous les autres ions, qui expliquent sans doute la rapidité du retour du générateur à ses caractéristiques initiales

25 Les hydroxydes précipités dans les conditions de l'invention n'empêchent pas la poursuite du courant de corrosion. De plus, ils sont faciles à enlever des électrodes par simple lavage; ou à séparer de l'électrolyte sous forme de précipité. Ce qui permet des économies par leur recyclage ou leur utilisation dans d'autres domaines; et évite la pollution due à leur rejet sous forme de sels solubles dans l'électrolyte. Ceci permet également le maintien de la composition de l'électrolyte, à la teneur en eau près, comme on le soulignera ci-dessous.

30

-mais cette attaque est très limitée, voire négligeable :

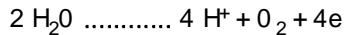
En effet, par analogie avec les batteries métal/air connues, nous pensions trouver des consommations de métal importantes lorsque le générateur débite. En fait, les données expérimentales de pesées de l'anode ont montré que les pertes de métal de l'anode étaient très

faibles et négligeables par rapport aux consommations théoriques calculables à partir de l'énergie électrique obtenue, même après plus de cinq mois de fonctionnement continu du générateur.

-il faut donc trouver une autre réaction d'oxydation anodique pour expliquer la création de courant.

5 Dans les conditions de fonctionnement de notre générateur, en milieu neutre ou légèrement basique, en nous référant aux résultats des recherches anticorrosion, nous pensons qu'on peut accepter à l'anode, *une réaction d'oxydation de l'eau en oxygène,*

Selon la réaction globale suivante :



10 Il y a production de protons, d'électrons et d'oxygène. Cet oxygène vient s'ajouter à l'oxygène en provenance de l'atmosphère, au niveau de la cathode poreuse ou de la surface de l'électrolyte; de ce fait la concentration en oxygène n'est plus un facteur limitant et ceci permet d'expliquer la longue durée de débit des générateurs.

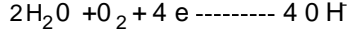
15 De plus, du fait de cette oxydation de l'eau qui participe à la production d'électricité, on peut considérer le générateur principalement comme un générateur Eau/Air et même comme un générateur dont l'eau est le principal "combustible" et qui, en même temps, régénère l' Oxygène, le "comburant " .

A la cathode :

Il y a réduction des espèces réductibles:

20 H^+ , si le milieu est très acide, de l'hydrogène peut être produit à la cathode ; ce qui présente divers inconvénients liés au dégagement de l'hydrogène gazeux. Pour nos générateurs, l'expérience montre qu'aucun dégagement d'hydrogène n'est détectable à la cathode.

En milieu basique ou neutre et aéré, cas que nous avons retenu, il y a réduction du dioxygène selon la relation bien connue des « cathodes à air » :



25 Au sein de l'électrolyte, la circulation du courant est sans doute principalement assurée par la migration des protons et des hydroxyles, ions les plus rapides des solutions, qui migrent en sens opposés sous le champ électrique. Le proton en particulier, est capable de sauter rapidement de site en site : ceci permettrait de comprendre la poursuite du fonctionnement du générateur même lorsque l'électrolyte est pratiquement sec et que la diffusion de la plupart des autres ions est sans doute bloquée ou fortement ralentie.

30

Dans une batterie purement " eau -air", l'eau et l'oxygène seraient régénérés en partie à partir des réactions précédentes; il n'y aurait pas de consommation de métal non plus; cas très proche selon nous, des résultats obtenus avec notre générateur.

35 Les seules limites à la durée de vie du générateur seraient dues principalement à la tenue des électrodes, vis à vis du vieillissement lié aux réactions secondaires engendrées par le

fonctionnement du générateur ou à leur vieillissement mécanique ou à la résistance des matériaux à l'eau et aux sels.

Les composantes très hygroscopiques de l'électrolyte, $MgCl_2$ par exemple, et les ions chlorure, jouent sans doute également un rôle, pour maintenir le niveau du courant de corrosion; notamment lorsque, l'eau de l'électrolyte diminue par évaporation ou par suite des réactions électrochimiques, il y a de fait, des cycles analogues aux cycles de séchage/humidification connus par les résultats des recherches sur la corrosion en atmosphère marine. Ceci permet d'expliquer la constance du courant débité dans un large domaine de salinité de l'électrolyte et sa constance dans le temps.

Description détaillée de l'invention

10 Explication des dessins

L'invention est illustrée par la description détaillée qui suit, avec référence aux dessins :

La Figure 1 est une vue d'ensemble du générateur, composé de quatre cellules montées en série.

15 La Figure 2 est une vue schématique d'une cellule individuelle.

Sur la Figure 1 on voit un schéma simplifié d'une réalisation d'un générateur selon la présente invention. L'installation comprend un boîtier en composite à fibre de verre (1), dont la partie supérieure est ouverte pour pouvoir placer les électrodes (2) ; dans chaque cellule (3), le centrage des électrodes est présenté sur la Figure 2.

La figure 2 représente un schéma plus détaillé d'une cellule individuelle : l'anode métallique (4) est formée d'une enveloppe cylindrique et la cathode est un cylindre creux de graphite aggloméré (5). Le trou cylindrique (6) sur l'axe longitudinal du graphite sert à introduire l'électrolyte (7) dans la cavité de chaque cellule (8) et pour le dégagement éventuel de gaz. Les deux électrodes sont plongées dans l'électrolyte. Le maintien de la concentricité des deux électrodes est assuré par une plaque de polystyrène (9) percée en son centre d'un trou de même diamètre que celui de la cathode. Cette plaque bute sur la partie supérieure de l'anode. Un fil de cuivre enveloppé d'une gaine en plastique (10) est soudé à la base inférieure de la surface intérieure de l'anode, servant à faire communiquer l'anode avec l'élément graphite d'un autre couple d'une cellule voisine.

30 Modes de réalisation préférés

Comme il est dit précédemment, l'idée inventive de la présente invention peut être mise en œuvre en utilisant plusieurs combinaisons possibles anode/cathode/électrolytes/dispositions des différents éléments.

Ici, un mode de réalisation préféré, sans aucun caractère limitatif quant à la portée de l'invention, est de choisir des électrodes cylindriques concentriques selon les dessins des Figures 1 et 2 ; en particulier en raison de la facilité de démonter ou de remonter rapidement les cellules.

En ce qui concerne les électrodes, les choix préférés, sans aucun caractère limitatif en ce qui concerne la portée de l'invention, portent sur le zinc, et l'aluminium. Parce qu'on peut trouver ces métaux de manière courante, en feuilles de faibles épaisseurs, bon marché et faciles à travailler. En effet, comme il n'y a pas de consommation de métal à l'anode, celle-ci ne joue que par sa surface et non par son poids. Il est donc intéressant, pour diminuer le poids des générateurs et leur coût, de préparer les anodes avec des feuilles métalliques les plus minces et les plus légères possibles avec le

maximum de surface. Ceci est facile avec le zinc et l'aluminium produits industriellement en feuilles minces et facilement disponibles partout.

Pour l'électrolyte, le choix est celui de l'eau de mer naturelle ou de ses dérivés directs : solutions plus ou moins concentrées, sels solides secs ou pâteux obtenus par évaporation. Les raisons de ce choix sont évidentes : abondance, faible coût, innocuité et écologie.

Exemples

Exemple 1 : On prépare un générateur constitué de quatre cellules montées en série selon les figures 1 et 2. ; Les cathodes, importées, sont en charbon aggloméré industriel ; l'électrolyte est de l'eau de mer naturelle de la région d'Antsiranana (Nord de Madagascar).

10 Dans une première série d'expériences on mesure les tensions électriques aux bornes d'une cellule individuelle lorsque l'on utilise différents métaux comme anode.

Les valeurs obtenues sont les suivantes. Zinc : 1,00V /Tôle galvanisée : 1,10V /Alliages d'aluminium à surface polie : 0,90 à 1,00 V/ Tôle noire : 0,85 à 0,95 V/Acier doux : 0,40 V /Cuivre : 0,50 V

15 **Exemple 2** : On prépare un générateur constitué de quatre cellules montées en série selon les figures 1 et 2 et les indications de l'exemple 1 ; Les anodes sont en zinc pur en feuille.

On utilise le générateur pour alimenter un ensemble de 9 lampes LED portant les indications nominales suivantes : tension d'alimentation 4,5 V / puissance 1W.

On laisse les lampes allumées de manière continue, 24 heures sur 24, et 7 jours sur 7 : les lampes restent encore allumées après 4 mois d'éclairage sans interruption.

20 Une installation de 3 piles rondes du commerce de 1,5 V chacune, est montée en même temps pour alimenter un ensemble de 9 lampes identique à celui alimenté par notre générateur ; cette installation est mise en marche au même moment que notre générateur : les lampes s'éteignent au bout d'une quinzaine de jours, les piles étant détériorées.

25 **Exemple 3** on reprend l'installation de l'exemple 2. Après une semaine de fonctionnement ininterrompu, on démonte l'installation. On pèse l'anode : son poids n'a pratiquement pas changé. On fait de même avec la cathode : celle-ci a légèrement augmenté de poids, (environ 10 g, que l'on peut attribuer à l'absorption d'eau liée à sa porosité). L'électrolyte a vu son poids diminuer d'environ 190 g ; perte de poids que l'on peut attribuer à la perte d'eau, par évaporation ou d'autres mécanismes, puisque d'autres causes par, exemple pertes de sels, ne sont pas vraisemblables.

30 **Exemple 4** On reprend l'installation de l'exemple 2. On mesure de manière continue les caractéristiques de décharge du générateur en fonction du temps ; on mesure également le courant de court circuit Les figures 3 et 4 donnent les résultats.

35 **Exemple 5** On reprend l'installation de l'exemple 2, après 4 mois de fonctionnement ininterrompu ; on démonte l'installation ; on vidange l'électrolyte, on lave la cathode et l'anode, puis on remonte l'installation avec la quantité initiale d'électrolyte neuf. La durée totale de l'ensemble de cette intervention est de l'ordre du quart d'heure. L'installation retrouve ses caractéristiques initiales

quelques minutes après la remise en circuit ; l'éclairage continue plusieurs mois comme précédemment.

Exemple 6 On reprend l'installation de l'exemple 2, mais on utilise des cathodes, de même forme et dimensions, fabriquées par nous, avec du graphite produit localement, en paillettes ou en poudre, par agglomération selon les méthodes connues. On retrouve les caractéristiques obtenues avec l'électrode importée. On met alors l'installation en fonctionnement avec le même jeu de lampes LED et on suit l'évolution du système, sans addition d'eau ou d'autres manipulations. On note les résultats suivants : La tension à vide au début de l'expérience est de 3,24 V ; cette tension reste stable pendant un mois ; après 45 jours la tension baisse à 2,6V et reste ensuite stable à ce niveau. Après 6 mois de fonctionnement continu de l'éclairage, l'électrolyte est pratiquement sec et il reste entre les électrodes une pâte boueuse, mais les lampes continuent à rester allumées.

Avantages et Applications de l'invention

Comme, on l'a dit précédemment et comme les descriptions et exemples cités l'ont montré, les générateurs de la présente invention, répondent bien aux principaux problèmes techniques, économiques, écologiques, relatifs aux piles et accumulateurs connus.

Soulignons brièvement quelques avantages importants par rapport aux problèmes de l'état de la technique.

Avantages techniques :

-Les générateurs de la présente invention ne consomment pas de métal ou d'autres « combustibles » particuliers ; contrairement par exemple, aux batteries métal-air à « recharge mécanique ».

Dans ces systèmes, pour éviter les inconvénients des recharges électriques, on démonte périodiquement la batterie pour remplacer l'anode consommée par la production de courant par une anode neuve : la recharge est constituée par l'apport « mécanique » de métal neuf.

On n'a également *pas besoin d'apporter de combustible* comme l'hydrogène, des poudres comme le zinc ou le charbon. Tout se passe comme si la seule consommation était l'eau provenant de l'électrolyte.

-Les générateurs de la présente invention n'ont pas besoin d'être rechargés électriquement.

Ceci évite les inconvénients liés à cette obligation de recharge électrique : besoin de sources d'électricité primaire pour la recharge, besoin de stations et d'équipement pour cette recharge, temps nécessaire pour effectuer cette recharge, consommation de courant pour la recharge.

-Les générateurs de la présente invention ont des durées de fonctionnement ou de décharge très longues en comparaison des piles ou batteries connues.

A titre de comparaison, les durées de décharge généralement mentionnées pour les batteries classiques sont de l'ordre de 200 heures. Les générateurs de cette invention peuvent fonctionner de manière continue, sans aucun apport pendant 6 mois et plus, soit $6 \times 30 \times 24 = 4320$ heures.

-Les générateurs de la présente invention peuvent être considérés comme à très forte capacité spécifique.

En effet pour certains usages il est parfois intéressant de rapporter la quantité d'énergie électrique produite à la masse de combustible consommé, en l'occurrence le métal anodique. Nos générateurs sont avantageux sur ce point car ils ne consomment pas de métal et même les pertes en masse d'eau sont faibles.

5 -Les générateurs de la présente invention sont très faciles à régénérer et retrouvent rapidement les caractéristiques d'origine, ils sont de ce fait faciles à utiliser et à entretenir.

-Les générateurs de la présente invention qui fonctionnent de manière continue sans limitation par exemple par la disponibilité de vent ou de soleil sont avantageux même par rapport aux sources d'énergies renouvelables correspondantes.

10 *Avantages économiques :*

- Le coût de fabrication est abaissé par l'utilisation de métaux courants et bon marché comme l'aluminium ou le zinc, au lieu de plomb, le cadmium, nickel ou lithium.

15 - Le coût de fonctionnement et d'entretien, sont également faibles puisque on n'a pas de consommation de métal, que la principale consommation apparente est l'eau de l'électrolyte ; que l'électrolyte lui-même est bon marché et que le travail de maintenance est limité.

Avantages écologiques

20 -Les générateurs de la présente invention sont d'utilisation facile et sans danger : l'électrolyte n'est pas agressif comme l'acide sulfurique ou la potasse caustique ; et les électrodes sont constituées de matériaux également sans danger lors de leur utilisation, comparativement au plomb, au cadmium ou au mercure.

-Les générateurs de la présente invention ne rejettent également pas de déchet ou résidu nuisible à l'environnement.

Utilisations de l'invention

25 Les générateurs de la présente invention peuvent remplacer avantageusement toutes sortes de piles ou accumulateurs dans toutes leurs utilisations connues : éclairage, alimentation pour équipements portables, énergie électrique pour véhicules en déplacement, pour l'alimentation des zones isolées et éloignées ; ou plus généralement pour la fourniture d'électricité continue et décentralisée. Dans ce contexte, ils peuvent également remplacer avantageusement certains équipements électriques
30 utilisant des énergies renouvelables, par exemples les panneaux solaires ou les génératrices à éoliennes. En effet, ils peuvent fournir de l'électricité de manière continue et sans limitation par la disponibilité de vent ou de soleil. Ils peuvent également remplacer avantageusement les petites centrales électriques thermiques pour les zones enclavées dont les réapprovisionnements en combustibles sont difficiles et coûteux.

35

REVENDEICATIONS

Revendication 1- Des générateurs d'énergie électrique de type électrochimique comprenant : une anode métallique // un électrolyte salin neutre, ou faiblement basique ; bon conducteur, contenant des ions hygroscopiques et des ions capables d'empêcher le freinage des réactions aux électrodes;//
 5 une cathode, poreuse à l'air ou non, fortement électropositive vis à vis de l'anode dans la série galvanique relative à l'électrolyte utilisé ;// générateurs légers, à consommation de métal, ou d'autres combustibles spécifiques, très faible, voire négligeable, // pouvant être considérés comme générateurs à « eau -air », // qui, tout en évitant les recharges à l'aide de sources d'électricité « primaire », indispensables pour les accumulateurs classiques, // sont très faciles à régénérer, // et
 10 permettent de fournir de l'électricité de façon stable, facile, écologique et économique de manière continue pendant de longues périodes.

Revendication 2- Générateurs selon la revendication 1 dans lesquels l'anode est constituée d'aluminium ou de ses alliages

Revendication 3- Générateurs selon revendication 1 dans lesquels l'anode est constituée de zinc
 15 ou de ses alliages

Revendication 4- Générateurs selon la revendication 1 dans lesquels l'anode est constituée de fer ou de ses alliages

Revendication 5- Générateurs selon la revendication 1 dans lesquels l'anode est constituée magnésium et de ses alliages

Revendication 6- Générateurs selon la revendication 1 dans lesquels Electrolyte synthétique contient $MgCl_2$, $CaCl_2$, $NaCl$, Na_2SO_4 ; de salinité totale comprise entre 30 g/l et la saturation //

Revendication 7- Générateurs selon la revendication 1 dans lesquels le pH de l'électrolyte est fixé entre 5 et 9 ; de préférence de 7 à 8,5

Revendication 8- Générateurs selon la revendication 1 dans lesquels l'électrolyte est de l'eau de mer , naturelle ou artificielle, immobile, sans circulation forcée.
 25

Revendication 9- Générateurs selon la revendication 1 dans lesquels l'électrolyte est constitué de sels complets d'eau de mer, préparés par évaporation pour faciliter le transport, et que l'on dissout dans l' eau à diverses concentrations au moment et sur les lieux d'utilisation.

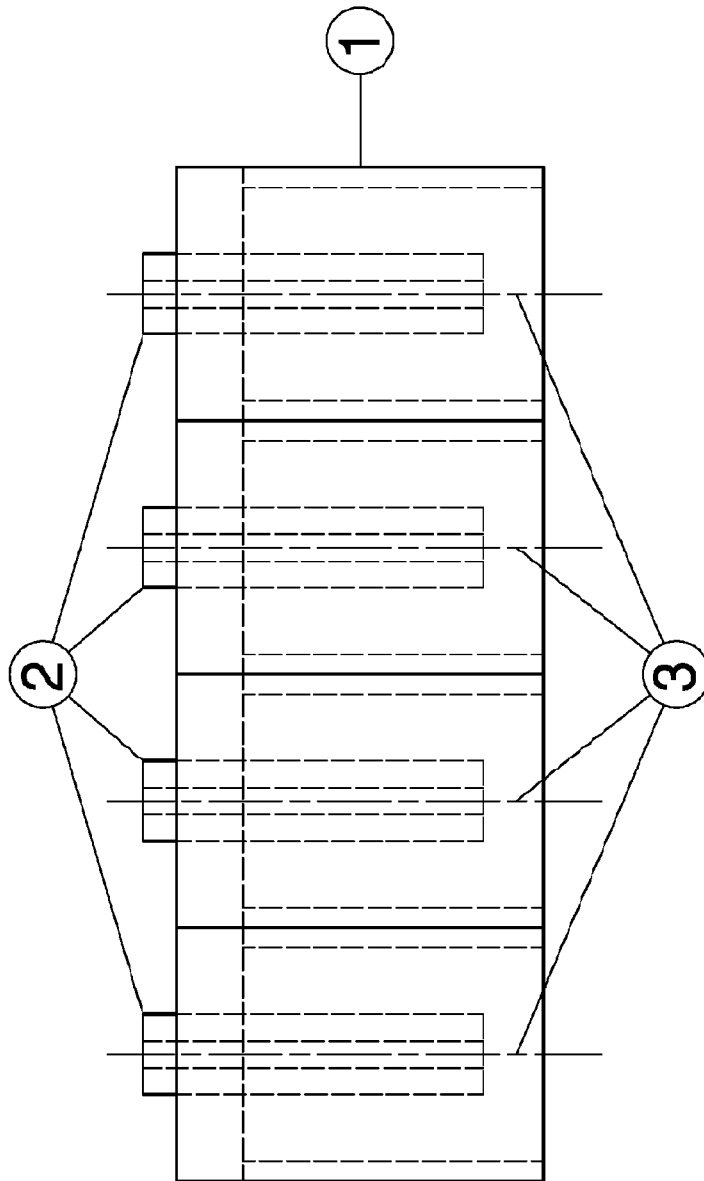
Revendication 10 Générateurs selon la revendication 1 dans lesquels dans lequel la cathode en charbon aggloméré /
 30

Revendication 11- Générateurs selon la revendication 1 dans lesquels la cathode est en graphite, amorphe, cristallin, en paillettes ou en poudre, aggloméré selon tous les procédés connus. Cette cathode peut être poreuse ou non/

Revendication 12- Générateurs selon la revendication 1 dans lesquels la cathode est une « cathode à air » constituée selon les procédés connus.
 35

Revendication 13- Générateurs selon la revendication 1 dans lesquels on maintient les caractéristiques et le bon fonctionnement par additions d'eau à l'électrolyte, de manière périodique

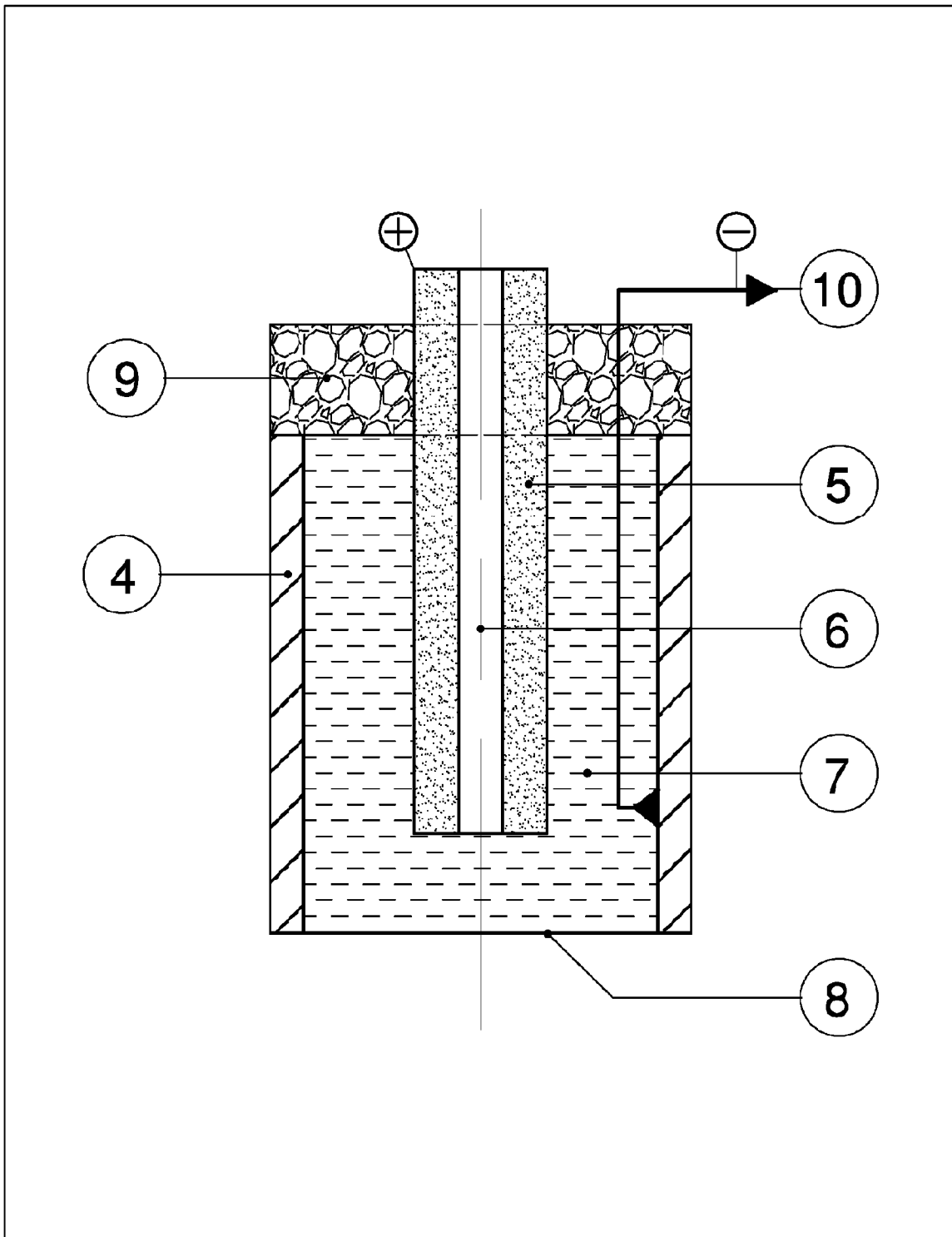
07 MAI 2014



Echelle:	VUE D'ENSEMBLE DE L'ACCUMULATEUR	Pl:1
Mr RAMAROSON Mamiharijaona		

INCORPORE(E) PAR RENVOI (RÈGLE 20.6)

07 MAI 2014



Echelle:	VUE SCHEMATIQUE D'UN CELLULE EN COUPE	Pl:2
Mr RAMAROSON Mamiharijaona		

INCORPORE(E) PAR RENVOI (RÈGLE 20.6)