

Batterie à combustible métal alcalin—oxydant à solvant organique

Ph. TOUZAIN, B. KAPFER

Laboratoire d'Adsorption et réaction de Gaz sur Solides, ERA CNRS No. 368, Ecole Nationale Supérieure d'Electrochimie et d'Electrometallurgie, BP 44, Domaine Universitaire, 3801 Saint Martin d'Hères, France

Received 7 July 1981

Une batterie à combustible dans laquelle le matériau anionique (sodium ou lithium) et le matériau cathodique (S_n^{2-} , I^- , $FeCl_3$ ou $CuCl_2$) sont dissous dans un solvant organique en circulation a été préparée et quelques caractéristiques déterminées: stabilité chimique des solutions, compatibilité de quelques séparateurs, valeurs élevées des fem (3.3 V) et réversibilité électrochimique. Ce dernier point extrêmement important permet d'éviter la formation des dendrites qui rendent jusqu'à présent impossible la réversibilité des électrodes de sodium ou de lithium.

A novel secondary battery has been investigated. The anode (Na or Li) and cathode reactants (S_n^{2-} , I^- , $FeCl_3$ or $CuCl_2$) are dissolved in an organic solvent which moves between the cells and the storage tanks. Some characteristics have been determined; i.e. the chemical stability of the solutions, compatibility, cell voltages up to 3.3 V and electrochemical reversibility. The reversibility is important because dendrite formation on the sodium or lithium solid electrodes can be avoided.

1. Introduction

Les problèmes actuels d'approvisionnement en combustible fossile imposent l'étude de nouvelles techniques de stockage et de renouvellement de l'énergie. La pile à combustible dont la description va suivre présente la particularité d'être réversible électrochimiquement. C'est la raison pour laquelle nous devons la présenter sous le vocable 'batterie à combustible'.

Le schéma global d'un tel générateur est représenté sur la figure 1. Ce système permet essentiellement la circulation des électrolytes de chacun des deux compartiments de la pile vers des réservoirs de stockage des solutions (usées ou régénérées). Ces réservoirs auront des dimensions dépendant des conditions d'utilisation et du type de stockage désiré.

Pour plus de clarté, nous avons fait figurer une cellule de régénération identique à la cellule proprement dite, mais fonctionnant en sens inverse. En fait, il est possible d'imaginer un tel système avec une seule cellule centrale ayant alternativement les deux fonctions précédentes.

Les couples électrochimiques 'métal alcalin—oxydant' présentent les caractéristiques les plus intéressantes (fem et densité d'énergie théoriques élevées). Notre choix s'est porté, d'une part pour l'anode, sur un métal alcalin léger (Li ou Na) dissous dans un solvant organique, et d'autre part pour la cathode, sur quelques oxydants choisis à la fois pour leur grande solubilité dans ce solvant organique et leur faible tension de vapeur. Au cours de cette première étude nous avons retenu le soufre (sous la forme de polysulfure S_n^{2-}), l'iode I_2 , le chlorure ferrique $FeCl_3$ et le chlorure de cuivre $CuCl_2$.

2. Etude théorique des composants de la batterie à combustible

Les trois parties essentielles d'une telle batterie sont:

- (a) Le compartiment anodique (électrode et métal alcalin dissous dans un solvant organique).
- (b) Le séparateur des compartiments anodique et cathodique.

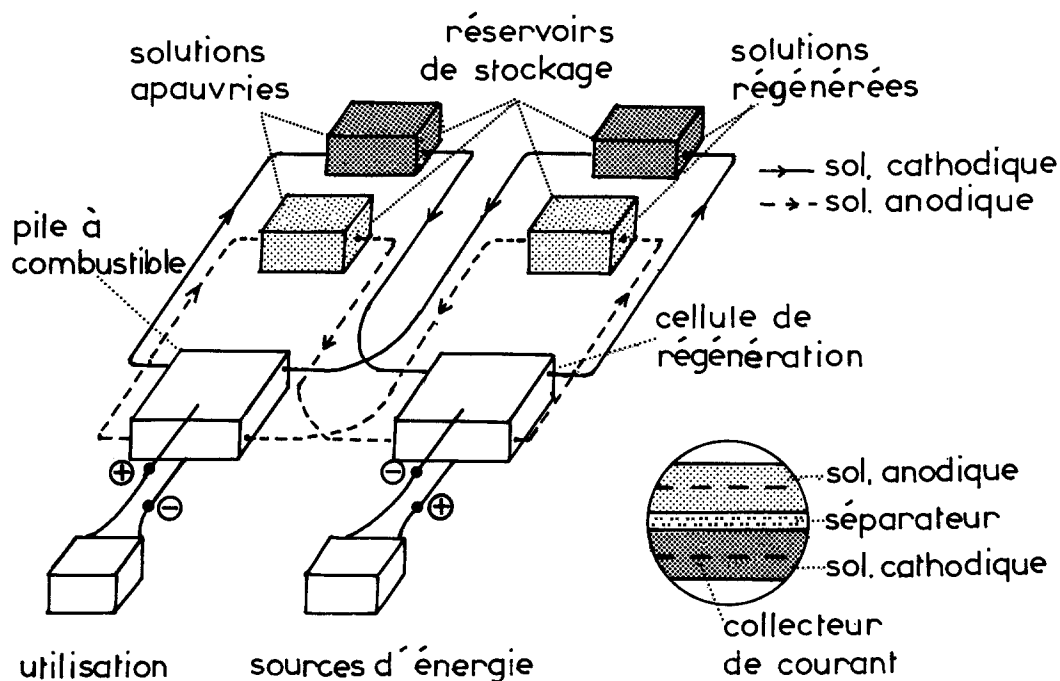


Fig. 1. Cycle de stockage de l'énergie dans la batterie à combustible.

(c) Le compartiment cathodique (électrode et oxydant soluble dans ce solvant).

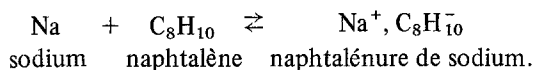
Dans cette étude préliminaire, nous n'aborderons ni les électrodes ni les phénomènes d'interfaces et nous nous limiterons aux problèmes de solubilité des métaux alcalins ou des oxydants dans des solvants et aux phénomènes de compatibilité entre solutions et séparateurs.

2.1. Les solvants des métaux alcalins (pôle négatif)

La solution du compartiment anodique qui contient un métal alcalin dissous doit avoir une conductivité soit électronique, soit ionique. Les solutions utilisant le mercure comme solvant possèdent une conductivité électronique? Cependant, celui-ci présente de nombreux inconvénients (densité élevée, coût prohibitif, pollution) et les métaux alcalins y sont faiblement solubles. Il est donc préférable d'utiliser des solvants organiques dans lesquels les métaux alcalins se dissolvent à plus forte concentration sous forme 'quasi ionique' tout en gardant pratiquement le même potentiel chimique. Ces solvants se divisent en deux groupes.

2.1.1. *Les solvants protoniques.* Comme les amines (ou éventuellement l'ammoniac), les solvants protoniques permettent la mise en solution des métaux alcalins sous forme de cations et d'électrons solvatés (qui confèrent à la solution une couleur bleue caractéristique). Aux très fortes concentrations, la solution peut même avoir une conductivité de type métallique [1]. Cependant, ces solutions ont l'inconvénient d'être métastables et se décomposent lentement avec le temps.

2.1.2. *Les solvants aprotiques.* Tels les éthers, les solvants aprotiques ne dissolvent les métaux alcalins qu'en présence de divers composés aromatiques. Ceux-ci forment un complexe selon la réaction suivante donnée à titre d'exemple:



La couleur des solutions ainsi obtenues dépend de l'anion aromatique. Le biphenyl et le naphthalène sont les deux composés pour lesquels l'affinité électronique pour les métaux alcalins, donc la chute de la fem par rapport au métal alcalin solide

considéré est la plus faible [2]. Shatenstein et Petrov [3] ont ainsi défini que les polyéthers de formule $R - (O - (CH_2)_n)_m - OR'$ étaient les mieux adaptés pour la mise en solution de tels complexes. Plus particulièrement les glymes ($R = R' = CH_3, n = 2, m = 1, 2, 3$ ou 4) permettent la dissolution d'une mole de métal alcalin par mole de composé aromatique dissous. A un degré moindre, un éther cyclique comme le tétrahydrofurane (THF) dissous respectivement 0.45 et 0.85 mole de métal alcalin par mole de by-phényl et de naphthalène. Ces solutions ne se dégradent que très lentement [2] mais réagissent très rapidement sous l'effet de poisons tels que H_2O ou CO_2 [4-6].

2.2. Les oxydants et leurs solvants (pôle positif)

Le large choix d'oxydants utilisables, par une telle batterie nous a imposé une sélection qui s'est opérée en fonction des critères suivants:

- (a) fem et densité d'énergie du couple métal alcalin-oxydant assez élevées.
- (b) Solubilité dans le même type de solvant que celui utilisé dans le compartiment anodique.
- (c) Faible tension de vapeur afin d'éviter toute surpression dans l'appareillage.

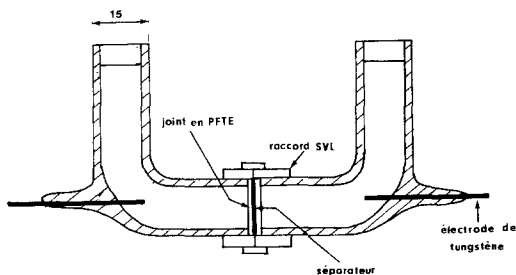
Les quelques oxydants choisis dans cette étude et répondant aux caractéristiques sont:

- (a) le soufre sous forme de polysulfures S_n^{2-} ;
- (b) l'iode I_2 ;
- (c) le chlorure ferrique $FeCl_3$;
- (d) le chlorure de cuivre $CuCl_2$.

Seul de cette liste, le soufre dissous sous forme de polysulfure dans des solvants organiques a fait l'objet d'études de Brummer et coll. pour utilisation dans une pile constituée soit d'une anode de sodium liquide [7] soit d'un anode de lithium [8].

2.3. Le séparateur des compartiments anodiques et cathodiques

Le séparateur idéal pour ce type de batterie est l'électrolyte solide (minéral ou organique) permettant la diffusion interne d'un seul ion et séparant parfaitement les deux solutions constituées éventuellement de deux solvants différents. Toutefois, les valeurs actuelles des conductivités des électrolytes solides minéraux [9] ou organiques polymères [10] à température ordinaire ne sont



ECHELLE 1

Fig. 2. Schéma de la cellule expérimentale.

pas encore suffisantes pour pouvoir envisager leur emploi.

Les membranes semi-perméables (d'osmose ou d'ultra filtration) [11] permettent le passage de molécules (chargées ou neutres) solvatées dont la taille ou la masse moléculaire est inférieure à une valeur déterminée (seuil de coupure). En pratique ce seuil ne descend que rarement en dessous de 500 Å, valeur encore trop importante pour permettre une séparation efficace des ions alcalins et des molécules de solvant ou aromatiques.

Les membranes échangeuses d'ions [12] du type anionique ou cationique ont été conçues initialement pour fonctionner en présence d'eau. Les solvants organiques utilisés dans cette étude font relativement peu gonfler ces membranes. La conséquence principale de ceci est la valeur particulièrement élevée de leur conductivité. Toutefois, en attendant la synthèse de membranes spécialement conçues pour les solvants organiques, nous nous sommes principalement servis de celles-ci.

3. Etude expérimentale

3.1. Cellule électrochimique (Figure 2)

Le corps de la cellule est entièrement constitué de verre 'Pyrex'. Les électrodes sont de simples barreaux de tungstène passant à travers les parois de verre. Des joints en PTFE maintiennent étanches les bouchons et le séparateur.

3.2. Solvants et produits

Les solvants-tétrahydrofurane (THF), 1, 2 diméthoxyéthane (DME), diméthyléther du diéthylène-glycol (DG) et carbonate de propylène (CP)-

ont été conservées après distillation sur tamis moléculaire. Les diméthyléther du triéthylène glycol (TG) et du tétraéthyléneglycol (TTG) sont utilisés tels quels après conservation sur déshydratant.

Les métaux alcalins (Na et Li) sont conservés et utilisés sous atmosphère d'argon anhydre.

Les composés aromatiques (naphtalène de buphényl), les oxydants (FeCl_3 , CuCl_2 , I_2 et S) et les sels alcalins (LiClO_4 , NaSCN) sont utilisés dans leur état commercial le plus pur possible.

3.3. Préparation de la cellule

La préparation des solutions, le montage de la cellule et le remplissage des compartiments sont effectués dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon purifiée et desséchée. Les solutions alcalines sont préparées par dissolution dans l'ordre, de 0.5 mole dm^{-3} de sel de métal alcalin (LiClO_4 ou NaSCN), 1 mole dm^{-3} de composé aromatique et de 1 mole dm^{-3} de métal alcalin. Les solutions oxydantes contiennent 0.5 mole dm^{-3} de sel de métal alcalin et 1 mole dm^{-3} d'oxydant. Dans le cas du soufre, le polysulfure alcalin est obtenu par dissolution à chaud pendant quelques heures d'une mole dm^{-3} de métal alcalin en présence du composé aromatique, puis de 8 moles dm^{-3} de soufre en fleur (formule du polysulfure: Li_2S_{16} et Na_2S_{16}).

3.4. Séparateurs

Les séparateurs testés sont les suivants:

- (a) Membranes échangeuses de cations type Nafion 120.
- (b) Membranes d'ultrafiltration: Millipore Pelli-con type PS 1000.
- (c) Électrolytes solides minéraux: Alumine β au sodium; verre au silicosulfate de lithium.
- (d) Électrolytes solides organiques: Polyoxyde de propylène + NaSO_3CF_3 (rapport O/Na = 9).

3.5. Appareils de mesure

Nous avons utilisé pour les mesures de fem un multimètre AOIP MNK 179 et un millivoltmètre électronique Tacussel S6N. Les échantillons ont été maintenus à température constante grâce à un four BUCHI TO-50.

4. Resultats

Cette série de mesures avait pour but de démontrer la viabilité de ce type de batteries à combustible.

Les quatre points suivants sont ainsi démontrés:

- (a) Stabilité chimique des solutions.
- (b) Compatibilité du séparateur avec les solutions.
- (c) Valeurs élevées des fem.
- (d) Réversibilité électrochimique du système.

4.1. Stabilité chimique des solutions

Dans la mesure où celles-ci sont conservées à l'abri de l'air, de l'humidité et de CO_2 , ces solutions de métaux alcalins ne s'altèrent pas. Ainsi, certaines n'ont pratiquement pas évolué depuis plus de deux ans. Les solutions cathodiques se conservent également quand on utilise un éther ou polyéther non cyclique (DME, DG, TG, TTG) ou un ester minéral (CP). L'éther cyclique THF se polymérise en milieu oxydant. De plus, il semble qu'avec l'iode il ne soit pas possible de travailler à température supérieure à 80°C .

4.2. Compatibilité chimique du séparateur

Seuls les électrolytes solides minéraux et la membrane échangeuse de cations sont compatibles avec les solvants utilisés. Les électrolytes solides organiques, tout comme la membrane d'ultrafiltration, ont tendance à se dissoudre dans les solvants sélectionnés. La très forte valeur de la résistivité est malheureusement la caractéristique prépondérante de ces séparateurs. La principale conséquence en est la très faible valeur de la densité de courant (quelques dizaines de $\mu\text{A cm}^{-2}$). Cependant des essais effectués à 120°C ont permis d'augmenter cette densité de courant jusqu'au mA cm^{-2} (avec l'alumine β). L'énergie d'activation déterminée dans ce cas correspond bien à celle de diffusion du sodium dans l'électrolyte solide.

4.3. Valeurs élevées des fem

Les valeurs expérimentales des fem des couples métal-alcalin (Li ou Na) oxydants sont portées dans les tableaux 1 et 2. Elles varient de 2.2 à 3.3 V. On remarquera que ces fem sont les mêmes quel que soit le séparateur utilisé et pratiquement

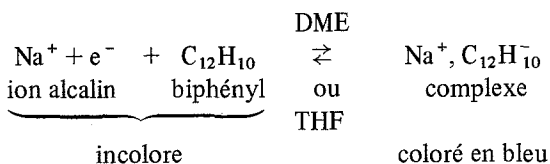
Tableau 1. Forces électromotrices et densités d'énergie théoriques des couples lithium ou sodium/oxydants: Solvant: THF; composé aromatique: biphenyl; séparateur: Nafion (Li ou Na) ou alumine β (Na)

Oxydants	Lithium		Sodium		Densité d'énergie spécifique (Wh kg ⁻¹)
	fem (V)		fem (V)		
	Théorique	Expérimentale	Théorique	Expérimentale	
S ₈ ²⁻	2.48	2.2	1.85	2.2	1200
	2.9	3.3	3.05	3.3	545
I ₂	3.63	3.3	3.68	3.2	533
	3.49	—	3.54	3.3	603
FeCl ₃					1427
					590
CuCl ₂					463
					562

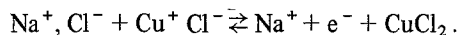
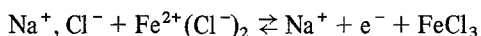
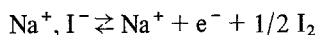
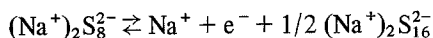
quel que soit le métal alcalin (Tableau 1). Les polysulfures donnent une fem beaucoup plus faible que celle des autres oxydants (2.2 V au lieu de 3.3). On remarquera enfin que la nature du solvant utilisé influe légèrement sur la valeur de la fem, et cela en la diminuant d'autant plus que la masse molaire du solvant augmente (Tableau 2). En outre, l'utilisation d'un électrolyte solide minéral comme séparateur nous a permis d'employer des solvants différents dans chacun des deux compartiments. Ainsi pour le couple Na/CuCl₂, nous avons utilisé le TTG comme solvant du sodium en présence de biphényl et le carbonate de propylène comme solvant cathodique du chlorure. La valeur de la fem a évolué alors dans le bon sens (Tableau 2).

4.4. Réversibilité électrochimique

La réversibilité totale d'une telle pile n'a pas pu entièrement être étudiée à cause de la faible conductivité des électrolytes. Seule la réversibilité du compartiment anodique a pu être mise en évidence par l'apparition de la couleur caractéristique du complexe métal alcalin-composé aromatique selon la réaction par exemple:



Le compartiment cathodique fournissant les ions alcalins, on doit supposer donc qu'une réaction également réversible s'y produit. Les réactions envisageables à la cathode sont pour les oxydants choisis:



Cette réversibilité des électrodes et surtout celle du côté anodique présente l'avantage par rapport aux électrodes de lithium, Li-Al ou autres composés solides, d'éviter toute formation de dendrites, cause empêchant habituellement la bonne réversibilité au cours des cycles charge-décharge, des batteries à électrodes solides.

Tableau 2. Forces électromotrices des couples sodium/oxydants dans divers solvants; composé aromatique: biphényl; séparateur: nafion

Oxydants	Solvants				
	THF	DME	DG	TG	TTG
I	3.3	3.1	3.0	2.8	2.9
FeCl ₃	3.2	3.1	—	3.0	—
S ₁₆ ²⁻	2.2	2.15	2.1	2.1	2.1
CuCl ₂	3.3	3.2	—	3.1	{3.0 3.2*

*Solvant cathodique: Carbonate de propylène.

5. Conclusion

Cette batterie à combustible constituée d'un métal alcalin et d'un oxydant tous deux dissous dans un solvant organique a l'avantage de pouvoir être réversible du point de vue électrochimique. Sa viabilité dépend essentiellement de la mise au point d'un séparateur dont la conductivité serait excellente à température ambiante. Sa capacité en énergie dépendrait principalement des volumes des réservoirs de réserve cathodique et anodique, ce qui ne serait pas un problème majeur dans une installation destinée à rester fixe.

Remerciements

Les auteurs remercient le Centre National d'Etudes Spatiales pour l'aide financière apportée à cette étude (convention No. 78/CNES/0746) ainsi qu'à Monsieur G. Gave, chercheur au CNES de Toulouse pour les fructueuses discussions scientifiques.

Bibliographie

- [1] H. H. Sisler, 'Chemistry in non-aqueous solvents', Reinhold Publishing Corporation, New York, (1961) p. 18.
- [2] G. E. Coates, M. L. H. Green and K. Wade, 'Organometallic Compounds', Methuen, London (1967) p. 59.
- [3] I. Shatenshtein and E. S. Petrov, *Russian Chemical Review* 36 (1967) 100.
- [4] D. E. Paul, D. Lipkin and S. I. Weissmann, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 116.
- [5] N. D. Scott, J. F. Walker and V. L. Hansley, *J. Amer. Chem. Soc.* 58 (1936) 2442.
- [6] J. Smid, *J. Amer. Chem. Soc.* 87 (1965) 655.

-
- [7] K. M. Abraham, R. D. Rauh and S. B. Brummer, *Electrochim. Acta.* **23** (1978) 501.
- [8] R. D. Rauh, K. M. Abraham, G. F. Pearson, J. K. Surprenant and S. B. Brummer, *J. Electrochem. Soc.* **126** (1979) 523.
- [9] B. Barrau, J. L. Souquet and M. Ribes, *CR Acad. Sci.* **290** (1980) 353.
- [10] M. Armand, J. M. Chabagno and M. Duclot, in 'Fast Ion Transport in Solids', (edited by P. Vashishta, J. N. Mundy and G. K. Shenoy) Elsevier/North Holland, Amsterdam (1979) p. 131.
- [11] P. Aptel, *Actualité Chimique* **6** (1977) 14.
- [12] A. Maurel and P. Pierrard, *Rev. Gen. Elect.* **86** (1977) 396.