

Les matériaux en énergétique électrochimique*

par G. Bronoël

(Directeur du Laboratoire d'électrocatalyse et énergétique électrochimique du C.N.R.S., E.N.S.E.E.G./I.N.P., 38400 Saint-Martin-d'Hères)



I. Introduction

Nous avons déjà montré en 1976 (1) qu'un des facteurs d'innovation en énergétique électrochimique provenait de l'intervention de la chimie du solide comme source de nouveaux matériaux. Il s'agit donc actuellement :

- d'examiner si cette tendance s'est affirmée,
- de réactualiser certaines données technico-économiques,
- de discerner où se trouvent actuellement des obstacles à un développement des nouveaux systèmes électrochimiques.

II. Actualisation des motivations en énergétique électrochimique

Concernant les secteurs privilégiés d'intervention de l'énergétique électrochimique, on doit toujours distinguer 3 grands axes : conversion et stockage de l'énergie, production de matériaux d'intérêt énergétique.

L'intérêt de la conversion électrochimique découle essentiellement de ce que le rendement effectif d'une pile à combustible est généralement beaucoup plus élevé que celui d'un groupe turbine-génératrice ou d'un moteur suivant que l'on cherche à obtenir l'énergie sous une forme électrique ou mécanique. On voit donc toujours apparaître les deux grandes motivations des piles à combustibles : combustion des produits pétroliers pour la production d'énergie électrique ($10^3 \text{ kW} > P > 10 \text{ kW}$) et application à la traction automobile ($10^2 \text{ kW} > P > 5 \text{ kW}$).

Dans les deux cas en admettant comme satisfaisantes les caractéristiques techniques, le critère sera le coût de la pile à combustible comparé à celui de ses concurrents. Actuellement les deux applications sont l'objet de recherches importantes ; le premier objectif est illustré par le programme U.S. Target, le deuxième en France par le programme développé par I.F.P.

Concernant le stockage de l'énergie électrique, il convient d'en distinguer 3 aspects.

Le premier est lié aux problèmes de régulation des disparités existant entre la consom-

mation et la production des kWh. Récemment des études économiques poussées ont été effectuées et elles mettent en évidence une contrainte très prononcée au niveau des coûts admissibles compte tenu des possibilités offertes par des systèmes mécaniques de stockage (remontée d'eau par ex.). Il apparaît donc que pour les stockages de longue durée on devra s'orienter soit vers des systèmes mécaniques, soit vers le stockage sous la forme d'hydrogène, mais vraisemblablement pas vers l'emploi d'accumulateurs. Ces derniers trouveront peut-être un créneau d'application pour des stockages de courte durée, à la condition que leur coût reste de l'ordre de 150 F/kWh. Par ailleurs, à long terme, le développement de la conversion photovoltaïque imposera le stockage quotidien de l'énergie produite. Dans ce cas l'accumulateur s'impose et les caractéristiques déterminantes seront son rendement énergétique qui devra être très élevé et sa longévité qui devra être de l'ordre de grandeur de celle de l'ensemble de conversion.

Le stockage sous la forme de groupes mobiles doit faire l'objet d'une autre analyse. Il s'agit principalement de l'accumulateur pour les petits véhicules électriques. Alors que cet objectif apparaissait encore naguère comme très futuriste, on note depuis 3 ans un intérêt nouveau de la part des constructeurs automobiles. Compte tenu de l'effort considérable engagé sur ce sujet aux U.S.A. et au Japon, on doit s'attendre à une compétition très vive dans le domaine des nouveaux accumulateurs (ou l'amélioration sensible des systèmes classiques).

* Conférence présentée, le 1^{er} juin 1978, à l'Assemblée générale annuelle de la S.C.F., à Clermont-Ferrand.

Enfin, le dernier secteur spécifique du stockage électrochimique est celui de la conversion de l'énergie chimique en énergie électrique dans une batterie primaire (pile). Dans ce domaine on voit se développer de nouvelles utilisations des piles pour des systèmes où le composant électrochimique se caractérise par un volume très réduit, une grande longévité et une capacité électrique relativement modeste ($C < 0,5 \text{ AH}$). Il s'agit par exemple des piles destinées à l'alimentation des montres électroniques et des calculatrices. Dans ce cas la miniaturisation des circuits électroniques impose une miniaturisation des sources électrochimiques et il s'avère que les batteries primaires ont ici vraisemblablement un rôle plus important à jouer que les accumulateurs plus difficilement miniaturisables et de moindre intérêt dans la mesure où les capacités électriques demandées vont en diminuant (évolution des systèmes d'affichage).

Le troisième principal secteur d'intervention de l'énergétique électrochimique concerne les préparations et synthèses organiques ou minérales par électrolyse. A long terme peut-être pourra-t-on envisager la synthèse de molécules organiques par réduction des carbonates (encore faudrait-il prouver que de tels procédés seront plus intéressants que les méthodes thermo-chimiques classiques). A plus court terme on a déjà largement évoqué la possibilité d'utiliser les kWh via une électrolyse pour la synthèse de composés

III. Les électrolytes solides

Il convient de considérer pour leur utilisation trois grandes catégories de systèmes :

- Les accumulateurs qu'il s'agisse du stockage de l'énergie en centrales fixes ou de groupes destinés à la propulsion.
- Les piles à combustibles et électrolyseurs de vapeur d'eau, systèmes opérant à haute température.
- Les micropiles.

III.1. Les accumulateurs

Il faut tout d'abord examiner les caractéristiques demandées par les utilisations visées et établir un état des systèmes électrochimiques concurrents.

Du point de vue des caractéristiques réclamées il est clair qu'outre les contraintes techniques, le coût des systèmes sera déterminant. De ce fait et bien que les réactifs puissent être peu coûteux on devra accorder un intérêt marqué aux problèmes de réalisation technologique, le coût du système pouvant être imposé bien plus par son degré de sophistication technologique que par les coûts des matériaux de base. De ce point de vue la mise en œuvre d'électrolytes solides sous la forme de membranes minces est un handicap par rapport à des systèmes à électrolyte liquide. Comme de plus, les contraintes techniques imposeront souvent une puissance surfacique élevée il en résulte que la voie « électrolyte mince » semble un passage obligé. Dans ces conditions on aura évidemment intérêt à sélectionner les meilleurs

organiques à haute valeur ajoutée dans la mesure où la voie électrochimique est plus spécifique que les méthodes usuelles. Une telle démarche est fort intéressante sur le plan économique mais elle ne s'inscrit que d'une façon marginale dans une politique d'économie de l'énergie. Aussi très directement en matière d'électrochimie préparatoire l'objectif principal est actuellement la production d'hydrogène dans un contexte de stockage de l'énergie. Il s'avère dans ce domaine que la voie thermo-chimique est impraticable à court et moyen terme et que, compte tenu des progrès récents réalisés dans l'électrolyse de l'eau, le procédé électrochimique apparaît comme le plus raisonnable.

En définitive les objectifs privilégiés pour des recherches en énergétique électrochimique seront :

à court terme,

- l'électrolyse de H_2O pour la production de H_2 ,
- le perfectionnement des accumulateurs classiques en vue de la traction automobile,
- la réalisation de micropiles pour les circuits électroniques ;

à moyen terme,

- la mise au point de nouveaux accumulateurs pour la traction électrique,
- la mise au point de la pile à combustible

H_2 /air pour des créneaux très limités (H_2 pur ou H_2 ex. : reforming) ;

à long terme,

- la réalisation d'accumulateurs pour le stockage du kWh, ex. : photovoltaïque,
- la mise au point de piles à combustible à méthanol pour la traction.

Les matériaux utilisés dans les systèmes électrochimiques qu'il s'agisse d'une batterie primaire, d'une pile à combustible, d'un accumulateur ou d'un électrolyseur, seront employés en vue de la constitution de trois classes de composants : les composants inertes et notamment les séparateurs, les électrolytes, les électrodes. Un article récent (1) a déjà mentionné la nature des problèmes où les séparateurs apparaissent comme indispensables au développement d'un système (cf. l'électrolyse de l'eau à $T > 100^\circ\text{C}$). On ajoutera simplement que dans le système Li/SFe étudié par Argonne Nat. Lab. (2) la sélection d'un diaphragme non corrodable en milieu LiCl/Ka est une question non résolue ; les séparateurs en nitrure de bore se révèlent être d'un coût prohibitif. Concernant les électrolytes solides nous procéderons à une analyse rapide de ce domaine de recherche qui est maintenant bien connu des chimistes du solide. En revanche la sélection de nouveaux matériaux d'électrode constitue un domaine de recherche plus vaste et encore insuffisamment exploré et il retiendra donc davantage notre attention.

leurs conducteurs ioniques afin de ne pas réduire de trop l'épaisseur de l'électrolyte.

La figure 1 donne, en fonction de la température, les conductivités de plusieurs électrolytes solides particulièrement typiques. Hormis les composés du genre RbAg_4I_5 qui ont une conductivité élevée à température ambiante mais dont la nature du porteur et la stabilité physico-chimique interdit l'association avec un couple de f.e.m. élevée, on constate que seuls les conducteurs par F^- comme SnPbF_4 (3) et les aluminés β conducteurs par Na^+ présentent des niveaux de conduction compatibles avec des densités de courant notables aux interfaces. Il est encore prématuré de juger des propriétés des composés du genre SnPbF_4 , notamment en ce qui concerne leur stabilité physico-chimique. En revanche les caractéristiques des aluminés β sont bien connues et tant aux U.S.A. (4) qu'en France (5) la plupart des problèmes techniques qui s'opposaient au développement de cet accumulateur sont actuellement résolus. Ses possibilités d'utilisation sont maintenant tributaires d'une évaluation rigoureuse de son coût (cas du stockage de l'énergie à porte fixe) ou de ses particularités techniques (cas des groupes de propulsion). Quant à ce dernier point il s'agit de discerner quelles sont les utilisations en traction compatibles avec un système « chaud » ($T \sim 350^\circ\text{C}$) et quelle est la tenue mécanique de l'ensemble (membranes, scellements) dans des conditions éprouvantes du

point de vue chocs ou vibrations. Ces diverses conditions sont évidemment fondamentales et elles se trouvent posées à l'issue d'une recherche scientifique et technique couronnée de succès. En ce qui concerne le coût de mise en œuvre du système il faut remarquer qu'un effort important est actuellement engagé afin de sélectionner un matériau ayant des propriétés de conduction similaires à l'alumine β mais pouvant se fritter à plus basse température et dans des conditions opératoires plus aisées. Des résultats encourageants semblent avoir été obtenus avec $\text{Na}_3\text{ZrSi}_2\text{PO}_{12}$ (6).

Quels sont les systèmes électrochimiques qui peuvent être actuellement, tout au moins potentiellement, des concurrents pour les accumulateurs à électrolyte solide et notamment pour Na/S alumine β ? Dans le domaine des accumulateurs « chauds » les recherches actuelles sont essentiellement axées sur les électrolytes sels fondus : à haute température (425°C) LiCl/KCl associé au couple Li/S et à plus basse température (150°C) les chloroaluminates associés au couple Cl_2/Al . Dans tous les cas des problèmes cruciaux, et notamment touchant à la corrosion, n'ont pas été encore résolus et ces systèmes sont encore très éloignés du niveau de pré-développement du sodium-soufre (alumine β). Aussi l'on peut penser que le sodium-soufre se trouvera en concurrence d'une manière plus évidente, soit avec des couples conventionnels très perfectionnés (Fer-Nickel, Fer-

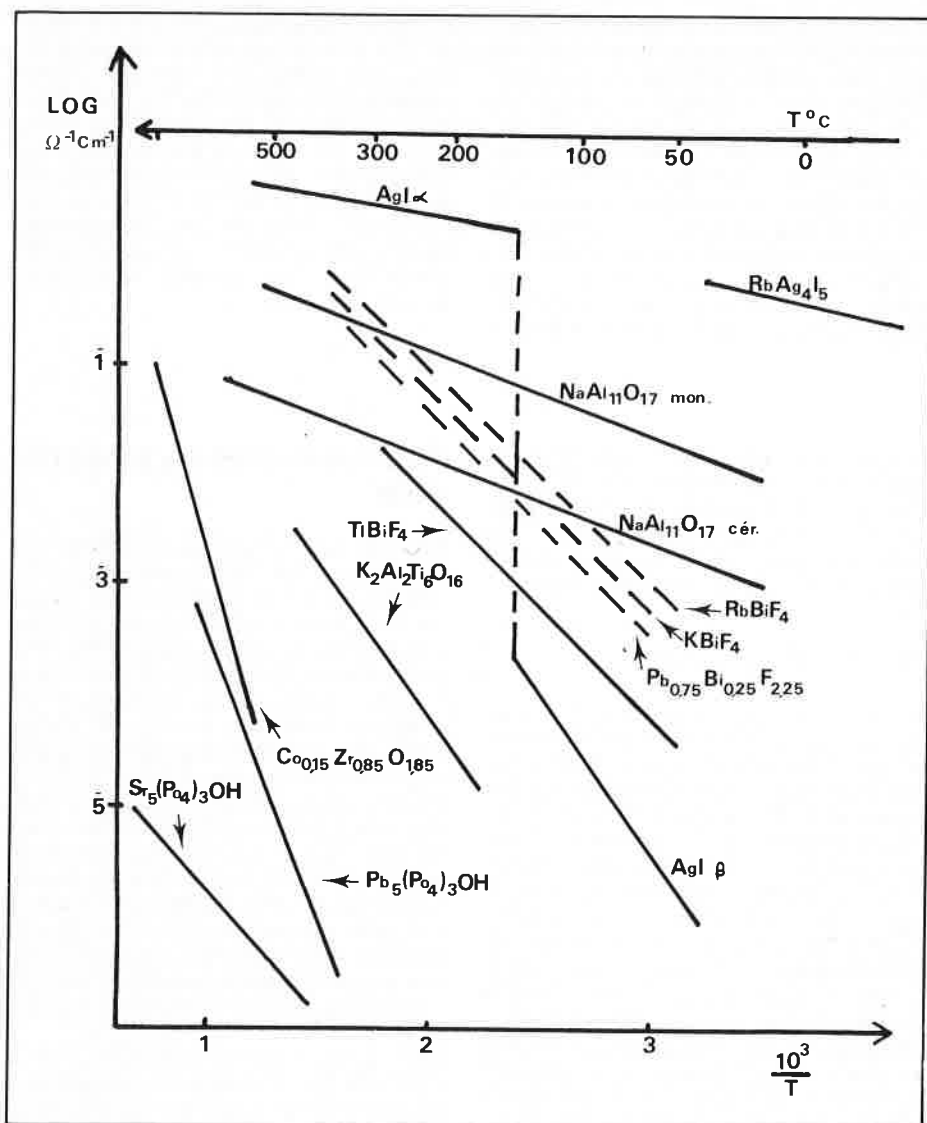


Figure 1.

Air) soit avec des couples comportant un alcalin, mais opérant à basse température en milieu organique. Le développement de cette dernière filière est très lié aux progrès qui peuvent être faits dans le domaine des nouveaux matériaux d'électrode. Bien que des données très spectaculaires aient été publiées par Exxon (7-8) il n'en reste pas moins que la conductivité relativement faible des milieux organiques est un handicap sérieux à la réalisation de batteries de puissance. Sur le « terrain » des températures proches de l'ambiante les possibilités des électrolytes solides seront donc déterminées par la sélection ou non, de nouveaux matériaux conducteurs à la température ambiante et les progrès qui pourront être obtenus en ce qui concerne la conductivité des électrolytes organiques.

Cette course vers les meilleurs conducteurs ioniques solides doit toutefois s'assortir d'une réflexion rigoureuse sur la comptabilité des matériaux sélectionnés avec des électrodes.

Indépendamment du problème évident de stabilité physico-chimique (réduction ou oxydation par les réactifs, part de la conduc-

tion électronique) il faut évaluer les limitations dues à la structure de l'interface électrolyte, électrode. De ce point de vue il faut remarquer que l'une des raisons qui conduisent à ce que le système Na - S est un générateur de puissance, tient à ce qu'il n'existe aucune interface solide-solide, l'électrolyte solide étant en contact, anodiquement et cathodiquement avec des phases liquides (sodium et polysulfures fondus). Or la cinétique réactionnelle va être fonction, notamment, de l'aire de la surface de contact entre l'électrolyte et les électrodes.

Toutes les électrodes caractérisées par une grande puissance surfacique possèdent une structure microporeuse qui développe cette interface réactionnelle. On peut donc s'attendre à des limitations cinétiques importantes pour des systèmes tout solides. Cet inconvénient peut être évité par le recours à des membranes électrolytiques très plastiques ; les matériaux polymères organominéraux peuvent alors convenir mais il est improbable que des membranes de céramiques aient de telles propriétés. Par ailleurs, l'utilisation comme électrode métallique d'un métal dans son état solide va poser le problème des proliférations dendritiques à la

recharge et on sait que ces phénomènes limitent la durée de vie des batteries. En définitive, tant du point de vue développement des interfaces que suppression des dépôts dendritiques, on voit que les électrolytes solides seront bien adaptés, pour la réalisation d'un accumulateur de puissance, à une température de fonctionnement supérieure à 100 °C, d'autant que leur conductivité sera alors améliorée. Compte tenu de ce que le compromis énergie massique - prix des réactifs amène à s'intéresser essentiellement au lithium et sodium, l'avenir des électrolytes solides pour les accumulateurs de puissance passe par une amélioration des propriétés des systèmes du genre Na - S ou la recherche de ses homologues avec le lithium comme négative. Dans tous les cas le choix d'une température de fonctionnement la plus basse possible (tout en maintenant les électrodes à l'état liquide) diminuera l'importance des problèmes de corrosion, rendra possible l'utilisation d'autres matériaux et ouvrira davantage le champ des applications.

III.2. Piles à combustibles à haute température et électrolyse de la vapeur d'eau

Dans les deux cas le choix d'une température de fonctionnement de l'ordre de 900 °C impose le recours à un électrolyte solide du genre zircon stabilisée.

Du point de vue de la réalisation d'une pile à combustible le système haute température pouvait présenter un intérêt dans la mesure où il permettait la combustion électrochimique directe de carburants classiques (gaz naturels, hydrocarbures liquides) en se dispensant d'électrodes ayant des propriétés électrocatalytiques. En fait, indépendamment des problèmes technologiques difficiles à résoudre, il s'est avéré que les cinétiques aux interfaces étaient limitantes et que les problèmes électrocatalytiques ne pouvaient être négligés. De ce fait actuellement cette filière est abandonnée.

En revanche l'électrolyse de la vapeur d'eau en vue de la production massive d'hydrogène a relancé l'intérêt des systèmes à électrolyte ZrO_2 stabilisé. Cet intérêt est lié à ce qu'il s'agit en fait d'un système hydride l'énergie de dissociation de l'eau étant donnée pour une partie sous la forme électrique et pour une autre, par la composante TΔS, sous une forme thermique. Plusieurs laboratoires (9 à 11) ont engagé des recherches importantes sur ce problème. Actuellement les obstacles sont d'ordre technologique : réalisation des étanchéités, collectes de courant, mise en série des cellules, augmentation de la dimension des cellules unitaires. Toutefois les problèmes d'interface électrode-électrolyte ne sont pas encore correctement résolus et au niveau fondamental ne sont pas encore complètement décrits. L'avenir de ces systèmes, qui de toute façon procède du long terme, dépendra du niveau des caractéristiques acquises comparé à celui des nouveaux électrolyseurs basse température. Du point de vue économique il est probable qu'il faudrait que l'électrolyse de la vapeur d'eau se caractérise par des densités de courant

supérieures à 5 A/cm² pour que ce système soit compétitif. Notamment le coût du système dépendra pour une part non négligeable du coût de l'échangeur thermique.

III.3. Micropiles

Beaucoup d'applications liées à l'électronique réclament des capacités électriques relativement modestes (< 1 Ah) assorties d'une durée de fonctionnement élevé ce qui implique à la fois une grande fiabilité du système

IV. Les électrodes

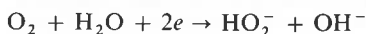
On peut distinguer deux grandes familles d'électrodes qui se caractérisent par le mode de localisation de l'étape de transfert électronique. D'une part les électrodes où la réaction électrochimique a lieu exclusivement à l'interface électrode-électrolyte. La masse de l'électrode joue le rôle de collecteur et éventuellement de réserve de réactifs. La conductibilité est essentiellement électronique. De telles électrodes peuvent être du type 1^{re} espèce ($M \rightleftharpoons M^{z+} + ze$) ou à fonction électrocatalytique ; nous nous intéresserons à ce dernier cas (électrocatalyseurs).

D'autre part, les électrodes où le transfert électronique peut intervenir dans toute leur masse. L'électrode est dans tout son volume à la fois caractérisée par une conduction ionique et électronique. Beaucoup de systèmes classiques comportent de telles électrodes ; ainsi les positives en MnO₂ des éléments Leclanché sont des électrodes dites à conduction mixte. Nous verrons plus loin que ce domaine est encore très ouvert à l'innovation.

Enfin il existe des électrodes qui ont une conduction uniquement électronique mais qui stockent un réactif en procédant à une réaction d'échange à l'interface électrode-électrolyte. Tel est le cas des électrodes à stockage cathodique d'hydrogène.

IV.1. Électrocatalyseurs

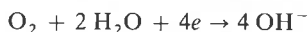
La plupart des matériaux utilisés en électrochimie pour leurs propriétés électrocatalytiques sont des métaux et notamment des platinoïdes. En ce qui concerne les électrodes à hydrogène fonctionnant en milieu basique, qu'il s'agisse d'une utilisation en pile à combustible ou en électrolyseur, il semble, bien qu'il existe encore des problèmes à résoudre, que les nickels de grande surface puissent convenir. En revanche, toujours en milieu basique, la sélection d'un matériau convenable et peu coûteux est un problème d'actualité. En effet pour les piles à combustibles hydrogène-air, on constate que 80 % de la polarisation globale est imputable à l'électrode à air ; cette dernière est actuellement constituée de charbons actifs argentés. En fait sur les carbones la majeure partie du courant électrique provient de la réduction de l'oxygène en HO₂⁻ suivant une réaction qui met en jeu deux électrons :



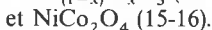
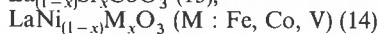
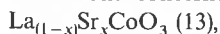
Aussi recherche-t-on des catalyseurs addi-

et des débits électriques très faibles (quelques μA/cm²). Un exemple typique est celui des piles pour l'alimentation des montres électroniques. Il est demandé un courant de l'ordre de 5 μA, la durée d'utilisation relevant au minimum de 1 an. Pour des raisons de conservation et de fiabilité des piles « tout solide » offrent de multiples avantages. A l'inverse des accumulateurs de puissance où les contacts solide-solide aux interfaces pouvaient être très limitants, les systèmes « tout solide » qui opèrent avec des densités de courant surfaciques faibles sont bien adaptés

tionnels qui ont pour propriété d'accélérer la vitesse de décomposition de HO₂⁻ en OH⁻ (par ex. Ag). Bien entendu de telles limitations ne seraient pas rencontrées si la réaction de réduction de l'oxygène opérait suivant un mécanisme mettant en jeu 4 électrons :



Sur le carbone et les métaux il a été montré qu'une telle réaction est peu probable ; elle implique l'existence d'une étape de dissociation de l'oxygène moléculaire. Il semble que les études développées vers 1965 (12) et qui avaient pour but la sélection de nouveaux matériaux électrocatalytiques pour la réduction de l'oxygène en milieu basique ont été pratiquement abandonnées. En revanche, notamment en R.F.A., des travaux ont été effectués durant ces dernières années afin de trouver des catalyseurs non précieux stables en milieu très acide, l'objectif visé étant la réalisation de piles à méthanol. Ces recherches ont conduit à la mise en évidence des propriétés catalytiques des phosphures de cobalt et carbures de tungstène pour l'oxydation de l'hydrogène. En revanche, pour la réduction de l'oxygène les composés les plus intéressants se sont révélés être les phthalocyanines de cobalt ou de fer. La sélection de nouvelles électrodes à oxygène devait être relancée depuis moins de 3 ans dans le cadre des recherches effectuées sur l'électrolyse de l'eau en milieu basique pour la production d'hydrogène. Là encore les polarisations observées concernent surtout l'électrode à oxygène. Les matériaux à employer doivent présenter une excellente stabilité à des potentiels très anodiques. Jusqu'à présent les études ont concerné les composés



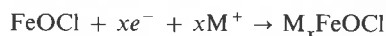
Certains de ces matériaux ont été également étudiés du point de vue de la réduction de l'oxygène. Enfin signalons les travaux de Brenet (17) qui a récemment examiné les propriétés des manganites de cuivre et de nickel vis-à-vis de la réduction de l'oxygène. Tous ces résultats montrent qu'il existe un domaine encore insuffisamment exploré en électrolyse concernant les oxydes complexes et les composés semi-métalliques. Ces possibilités sont d'autant plus intéressantes que les matériaux, outre leur stabilité, peuvent présenter une conduction électronique notable.

à ces utilisations. Bien que l'on puisse imaginer une mise en série d'éléments ayant une f.e.m. assez faible, il est cependant évident que ce sont les électrolytes qui auront une stabilité telle que des tensions au moins égales à 1,3 V pourront être imposées, qui auront le plus d'intérêt. En fait il semble déjà que les limitations les plus sévères sont dues aux caractéristiques des électrodes et notamment à leur capacité surfacique (pour une alimentation de montre électronique $C > 50 \text{ mAh/cm}^2$).

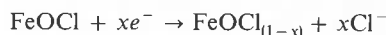
IV.2. Les électrodes à conduction mixte

Bien que des matériaux d'électrodes très classiques comme MnO₂ soient en fait des systèmes à conduction mixte, c'est la recherche de composés capables de se combiner avec des métaux alcalins qui a conduit à un grand développement des recherches en ce domaine durant ces 5 dernières années. De nombreux composés ont déjà été étudiés notamment par Whittingham aux U.S.A. (18), Armand et Rouxel en France (19-20). La variété considérable des produits envisageables tient à la diversité des structures d'accueil de l'ion réactif celui-ci étant dans presque tous les cas un cation alcalin. L'insertion du cation alcalin dans le réseau se produit grâce aux canaux existant dans la structure, celle-ci pouvant être qualifiée suivant les cas de bidimensionnelle (TiS₂), tridimensionnelle (WO₃) ou monodimensionnelle (TiS₃).

Du point de vue électrochimique, pour la plupart de tous ces composés, le mécanisme impliqué correspond à une réaction du genre :



avec M(Li, Na) et non à un schéma du type :



En principe l'énergie mise en jeu dans cette réaction de transfert électronique est faible et correspond à la variation d'énergie de « solvation » pour passer du milieu électrolytique dans le composé hôte. Du point de vue cinétique le déplacement de l'alcalin dans la structure d'accueil dépendra des caractéristiques stériques des canaux et de l'énergie de polarisation du cation dans le solide. Il en résulte que pour un composé particulièrement intéressant tel que TiS₂ les densités maximales de courant surfacique sont de l'ordre de 10 mA/cm² pour une capacité maximale de l'ordre de 10 mAh/cm². Cette limitation liée à une épaisseur active critique de l'électrode conduit à l'emploi de ces matériaux pour la réalisation de générateurs de petite ou moyenne puissance c'est-à-dire des systèmes caractérisés par une durée de décharge assez grande ($t > 5 \text{ h}$). Il en résulte que l'emploi de ces matériaux comme électrode positive d'une pile pose peu de problème, la longévité du système étant unique-

ment déterminée par ses caractéristiques d'autodécharge. En revanche, l'utilisation comme électrode d'accumulateur, objectif plus séduisant, implique une bonne réversibilité des réactions d'insertion et de sortie du cation par rapport à la structure d'accueil. C'est ainsi que les composés qui se caractérisent par la mise en jeu d'une réaction de dismutation après insertion ne peuvent être retenus. Tel est le cas de CF_x qui conduit « in fine » à la formation de $C + xMF$. Pour des raisons analogues ce sont les composés qui se caractérisent par un seul domaine structural de solubilité de M qui sont les plus intéressants.

En définitive la recherche du matériau optimum devra s'effectuer en tenant compte de la structure du composé formé, de la teneur maximale en cation insérable, du poids moléculaire de la phase d'accueil et enfin de son coût du point de vue nature des éléments constitutifs et difficultés de synthèse. Actuellement TiS_2 et $FeOCl$ sont parmi les composés les plus prometteurs. Ainsi TiS_2 se caractérise par une capacité théorique de 240 AH/Kg ce qui conduit à une énergie massique théorique de 480 Wh/Kg. Exxon (8) dit avoir réalisé un accumulateur comportant TiS_2 comme électrode positive et qui présente une énergie massique de 130 Wh/Kg ; la densité de courant étant de l'ordre de 10 mA/cm². L'électrolyte utilisé est vraisemblablement constitué de $LiPF_6$ dans le carbonate de propylène.

V. Conclusions et bibliographie

Un des phénomènes les plus importants, survenus en électrochimie durant ces dernières années, consiste dans l'intervention de la chimie du solide comme source de nouveaux matériaux. Notamment en ce qui concerne les électrolytes solides et les électrodes à conduction mixte de nouveaux systèmes ont pu être étudiés et certains apparaissent comme prometteurs. Cet effort doit être poursuivi et, à ce prix, on peut espérer en de nouvelles innovations dans le domaine de l'énergétique électrochimique.

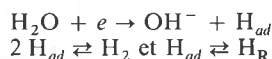
Bibliographie

- (1) G. Bronoel, *Ann. Chim.*, 1976, **1**, 209.
- (2) E.C. Gay, D.R. Vissers, F.J. Martino et K.E. Anderson, *J. Electrochem. Soc.*, 1976, **123** (11), 1591.
- (3) C. Lucat, J.M. Reau, A. Rhandour, J. Portier, P. Hagenmuller, L. Cot, S. Vilmisot, W. Granier et G. Perez, Communication à l'Assemblée Générale de la S.C.F., Clermont-Ferrand le 1.6.78.
- (4) Rapport EPRI Déc. 76 de Gen. Elect. Comp. (EPRI EM 266 project. 128-3).

A côté des oxydes, des dichalcogénures, trichalcogénures et oxyhalogénures de nombreux autres composés ont été étudiés tels que les hexacyanoferrates et les polysulfures d'azote (21). Enfin signalons le cas des composés d'insertion du graphite qui continuent d'être étudiés bien que pour beaucoup d'entre eux leur stabilité en présence d'électrolyte soit insuffisante (22-23).

IV.3. Électrodes à stockage cathodique d'hydrogène

Les alliages du genre $TiNi$ ou $LaNi_5$ présentent la particularité de stocker l'hydrogène lorsqu'ils sont polarisés cathodiquement dans une solution aqueuse. La réaction impliquée est très vraisemblablement :



H_{ad} : hydrogène adsorbé à la surface du matériau,
 H_R : hydrogène lié dans le réseau.

La sélection d'alliages de composition optimale implique la prise en considération des caractéristiques suivantes :

- Rapport maximal pour

$$\frac{xH_R}{\text{Masse mol. du composé}}$$

- Large domaine de stabilité en température du composé riche en hydrogène.
- Unicité du domaine de phase.
- Coût des éléments constitutifs de l'alliage.
- Stabilité physico-chimique de l'alliage.
- Quasi réversibilité de la réaction hydrogénation-déshydrogénation.

Bien que les résultats les plus intéressants (24) aient été jusqu'alors obtenus pour des alliages ternaires dérivés de $LaNi_5$, on ne peut actuellement considérer cette solution comme achevée. Cette recherche doit évidemment s'appuyer sur des bases théoriques qui sont actuellement en cours d'élaboration. Ces études théoriques portent d'une part sur les relations existant entre la structure électronique des éléments et l'énergie de formation de l'hydrure et d'autre part sur la détermination des sites les plus favorables à la fixation de l'hydrogène. Ce dernier point prend évidemment en compte les données expérimentales obtenues par diffraction des neutrons. Les résultats des expériences déjà effectuées sur de tels matériaux d'électrode mettent en évidence des avantages notables : bonne conduction électronique du matériau, possibilités de fonctionnement à forte densité de courant y compris à basse température, absence de phénomènes d'évolution morphologique (dendrites). Les capacités effectivement obtenues sur des électrodes non consolidées (400 AH/Kg) permettent d'envisager la constitution d'accumulateurs de haute énergie massique.

- (5) Rapport EPRI Juin 77 de C.G.E. Marcoussis (EPRI EM-413 Project 726-1).
- (6) J.A. Kafalas, 4th. Bien. Air Force Electrochem. Conf., Air Force Acad. Colorado Springs, CO, Avril 77.
- (7) M.S. Whittingham, *Science*, 1976, **192**, 1126.
- (8) G.L. Holleck et J.R. Driscoll, *Electrochim. Acta*, 1977, **22**, 647.
- (9) P. Blum, E. Shouler et C. Deportes, *Rev. Gale. Electricité*, 1976, **85** (7-8), 631.
- (10) P. Blum, BF n° 2.296.703 du 31.12.1974.
- (11) L. Elikan, J.P. Morris et C.K. Wu, NASA Contract Rep. 1972, NASA C.R. 2014.
- (12) Feuillade, Coffre et Outhier, *An. Radioélectrique*, 1966, Tome XXI, n° 84.
- (13) A.C.C. Tseung et H.L. Bevan, *Electrochim. Chem. and Interf. Electrochem.*, 1973, p. 45.
- (14) Y. Matsumoto, H. Honeyama et H. Tamura, *J. Electroanal. Chem.*, 1977, **80**, 79, 83.
- (15) W.J. King et A.C. Tseung, *Electrochimica Acta*, 1974, p. 19.
- (16) S. Srinivasan et F.J. Salzano, *Int. Journ. Hydrogen. Energie*, Vol. 2, n° 1.

- (17) H. Nguyen Cong, P. Chartier et J. Brenet, *J. of Applied. Electrochem.*, 1977, p. 7.
- (18) M.S. Whittingham et F.R. Gamble, *Mat. Res. Bull.*, 1975, **10**, 5, 363.
- (19) M.B. Armand, « Fast Ion transport in solids ». W. Van Gool. Ed. North Holland. Amsterdam, p. 665 (1973) et M.B. Armand, *Thèse* (USMG et INP), Grenoble, 7.2.1978.
- (20) M. Danot et J. Rouxel, *C.R. Acad. Sci. C.*, 1969, **268**, 167.
- (21) C. Bernard, A. Herold, M. Lelaurain et G. Robert, *C.R. Acad. Sci. Paris C.*, 1976, p. 625.
- (22) E. Buscarlet, Ph. Touzain, M. Armand et L. Bonnetain, *C.R. Acad. Sci.*, 1975, **280**, 1313.
- (23) S. Maximovitch, G. Bronoël, N.G. Nghia et J. Sarradin, *Power Sources*, 1977, **6**, 751, Acad. Press. London.
- (24) A. Percheron-Guegan, J.C. Achard, G. Bronoël et J. Sarradin, *Demande de Brevet Français n° D. 9239-II* (1977).