

Alliages intermétalliques du magnésium, anodes pour MAFC ?

Magnesium intermetallic alloys, anodes for MAFC?

Pierre Montagné et Monique Tillard

AIME, Institut Charles Gehrhardt, Montpellier, France

Abstract. Selected intermetallic compounds have been studied as anodic materials in metal air fuel cells. These compounds have different structural types, MgB_2 displays a lamellar structure, Mg_2Si a simple covalent structure while Mg_2Al_3 has a complex structure based on compact polyhedral packing. Best electrochemical results are obtained for the latter, with a lower reactivity towards magnesium in the two electrolytes and with lower kinetics of reaction. The operating potential of the battery with a Mg_2Al_3 anode is noticeably lower than with a Mg anode, but it presents a very good stability over time.

Résumé. Des composés intermétalliques sélectionnés ont été étudiés en vue d'une utilisation en remplacement de l'anode métallique dans des batteries de type métal air. Ces composés présentent des structures cristallines très différentes : structure lamellaire pour MgB_2 , structure covalente simple pour Mg_2Si et structure complexe basée sur un empilement compact de polyèdres pour Mg_2Al_3 . Les meilleurs résultats sont obtenus pour ce dernier composé avec une réactivité vis-à-vis des électrolytes testés sensiblement inférieure à celle du magnésium et une cinétique de réaction plus lente. Le potentiel en fonctionnement au sein de la batterie est sensiblement plus faible que celui du magnésium mais il présente une stabilité remarquable au cours du temps.

INTRODUCTION

L'appauvrissement des réserves en énergies fossiles et les considérations environnementales poussent de plus en plus vers le développement de nouvelles technologies et la recherche de nouveaux matériaux destinés à la production d'énergies alternatives. En parallèle aux nombreux travaux menés sur les piles lithium-ion se sont développées des recherches sur les piles à combustible. Plus récemment, le domaine des batteries métal air ou MAFC (Metal Air Fuel Cell) connaît un regain d'intérêt. Ces dispositifs sont constitués d'une anode métallique (consommable) et d'une cathode alimentée en continu par l'oxygène de l'air (non stocké dans la batterie), ce qui permet d'atteindre des densités énergétiques potentiellement très importantes et supérieures à celles accessibles par la technologie Li-ion. Parmi ces dispositifs électrochimiques, les batteries dont l'anode est constituée de magnésium présentent de nombreux avantages car le magnésium est un métal relativement stable, non toxique et abondant sur la terre... C'est dans ce contexte général que s'inscrit l'étude d'alliages intermétalliques envisagés comme matériaux de substitution de l'anode dans ces batteries métal/air. Ce travail doit être motivé par la recherche de matériaux de substitution qui présentent les mêmes avantages sur le plan du respect de l'environnement (non toxicité, stabilité, recyclage...). Les matériaux de substitution ont été choisis pour cette étude en fonction de ces critères, il s'agit de composés intermétalliques à base de magnésium. Leur comportement électrochimique a été étudié et comparé à celui de Mg au travers de mesures de résistance vis-à-vis de l'électrolyte et de comportement au sein d'une batterie.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Comportement vis-à-vis de l'électrolyte

Les composés intermétalliques Mg_2Si et Mg_2Al_3 ont été préparés à haute température en tubes scellés et MgB_2 commercial a été utilisé directement. Afin d'évaluer la résistance de ces composés intermétalliques vis-à-vis de l'électrolyte, ils ont été utilisés comme électrode de travail au sein de systèmes électrochimiques munis d'une électrode de référence (Ag/AgCl) et d'une contre électrode (Pt). Deux électrolytes classiques, KOH et NaCl, ont été sélectionnés pour les mesures électrochimiques.

Les mesures de polarisation linéaire permettent de d'obtenir les courbes $i = f(E)$ et d'atteindre les valeurs du potentiel de corrosion. Un potentiel de corrosion de l'ordre de -1.5 V a été déterminé pour Mg_2Al_3 dans un électrolyte KOH (à comparer à -1.6 V pour Mg). Comme le montre la figure 1, la valeur du potentiel de corrosion varie peu pour des électrodes qui ont été préparées différemment (produit réduit en poudre et compacté, soumis à un traitement thermique, présence de liant...).

Les potentiels de corrosion déterminés pour Mg_2Al_3 avec un électrolyte NaCl montrent toutefois que la mise en forme du matériau peut avoir une incidence importante sur les performances de l'électrode. L'incorporation de la poudre de Mg_2Al_3 dans une matrice polymère conduit à un net déplacement du potentiel de corrosion vers les forts potentiels, signe d'un affaiblissement de la réactivité vis-à-vis de l'électrolyte, ainsi qu'à un ralentissement de la cinétique de réaction associé à la diminution du courant. La figure 2 montre les variations de comportement des électrodes en fonction de leur mise en forme.

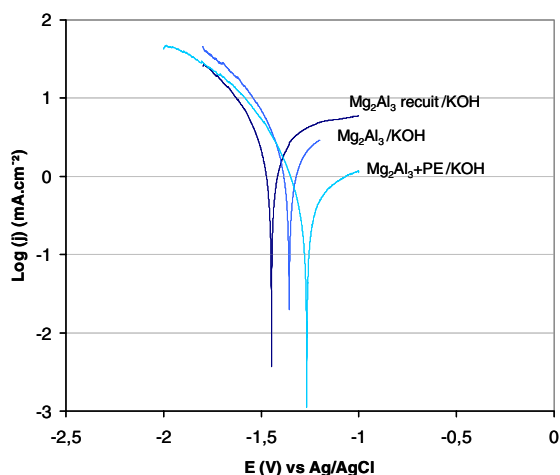


Figure 1. Potentiels de corrosion déterminés pour Mg_2Al_3 dans un système électrochimique avec un électrolyte KOH.

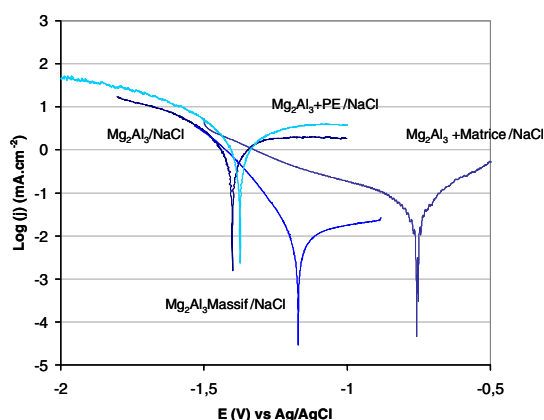
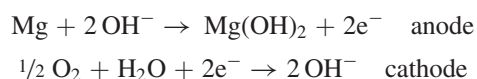


Figure 2. Potentiel de corrosion déterminé pour Mg_2Al_3 en électrolyte NaCl en fonction de la mise en forme de l'électrode.

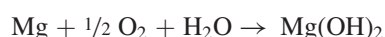
Comportement en batterie

Les matériaux ont également été testés au sein de batteries métal air dont la cathode, constituée d'une couche catalytique de nanoparticules de Pd supportées sur du carbone, est alimentée par un flux continu d'oxygène. Dans un tel système, les électrodes sont le siège de réactions d'oxydoréduction à l'origine de la production de courant. Le matériau subit une oxydation à l'anode alors que le milieu est réduit à la cathode.

Les réactions qui ont lieu à l'anode et à la cathode sont respectivement (cas d'une électrode de magnésium pur) :



La réaction totale au sein de la batterie est



L'intérêt pour le fonctionnement d'un tel système est d'avoir un comportement stable au cours du temps pendant toute la durée de décharge de la batterie. Des mesures de chrono-potentiométrie ont été réalisées pour étudier

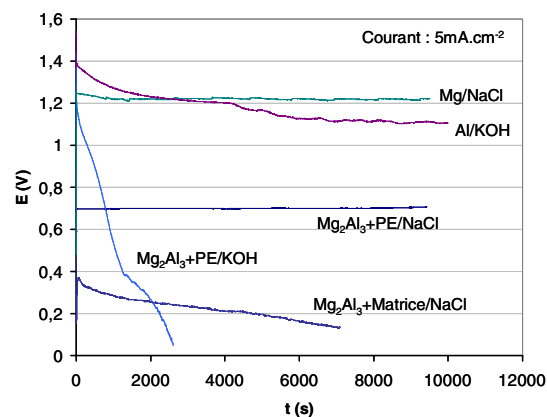


Figure 3. Courbes de décharge de batteries métal air.

le comportement des matériaux anodiques au sein de batteries métal air. Des différences importantes ont été constatées avec une chute rapide et brutale du potentiel pour MgB_2 et une décroissance plus lente dans le cas de Mg_2Si .

La figure 3 montre la remarquable stabilité dans le temps d'une électrode de Mg_2Al_3 qui présente un potentiel de fonctionnement sensiblement inférieur à celui d'une électrode de magnésium pur.

Références

- K.F. Blurton, A.F. Sammells, Metal/air batteries: their status and potential-a review, *J. Power Sources* 1979, 4, 263–279.
- M. Feuerbacher et al. The Samson phase β - Mg_2Al_3 revisited *Z. Kristallogr.* 2007, 222, 259–288.
- Y. Ma, N. Li, Performance of Mg-14Li-Al-0.1Ce as anode for Mg-air battery, *J. Power Sources*, 2011, 2346–2350.
- D. Cao, L. Wu, Electrochemical behaviour of Mg-Li, Mg-Li-Al and Mg-Li-Al-Ce in NaCl solution, *J. Power Sources*, 2008, 624–630.
- T. Khoo, A. Somers, Discharge behaviour and interfacial properties of a Mg battery incorporating tri-hexyl(tetradecyl) phosphonium based ionic liquid electrolytes, *Electrochimica Acta*, 2013, 701–708.
- W. Li, C. Li, C. Zhou, H. Ma, J. Chen, Metallic Mg nanoscale structures: their shape-controlled preparation and Mg/air battery applications, *Angew. Chem.* 2006, 45 6009–6012.
- A. Sivashanmugam, T. Prem Kumar, N.G. Renganathan and S. Gopukumar. Performance of a Mg-Li alloy as an anode for magnesium batteries. *J. Applied Electrochem.* 34: 1135–1139, 2004. 1135
- H. Zhao, P. Bian, D. Ju, Electrochemical performance of Mg alloy and its application on the sea water battery *J. Environmental Sciences Supplement* (2009) S88–S91
- Y. Kong, C. Wang, Y. Yang, C.O. Too, G.G. Wallace, A battery composed of a polypyrrole cathode and a magnesium alloy anode - Toward a bioelectric battery, *Synthetic Metals* 162 (2012) 584–589