

Le tungtodiphosphate hétéropolyanions comme électrolyte dans un accumulateur graphite / hétéropolyacide

Mariame COULIBALY*, Drissa BAMBA et N'Guessan Alfred YAO

*Laboratoire Des Sciences Physiques Fondamentales et Appliquées, Ecole Normale Supérieure d'Abidjan,
08 BP 10 Abidjan 08 Abidjan, Côte d'Ivoire*

* Correspondance, courriel : mamecoul2002@yahoo.fr

Résumé

Un nouveau type d'accumulateur fonctionnant avec un hétéropolyanion comme électrolyte a été développé. Cette étude s'appuie sur les propriétés d'oxydoréduction de l'hétéropolyacide 18 - tungstodiphosphate de potassium $P_2W_{18}O_{62}K_6$ en solution aqueuse. Les caractéristiques de la pile électrochimique ; graphite / électrolyte 1 // électrolyte 2 / graphite, à savoir la tension en circuit ouvert, l'autodécharge à température ambiante, le temps de charge, la densité d'énergie et le cycle de vie ont été étudiées. Les résultats obtenus montrent que la pile électrochimique avec une tension nominale de 2,5 V et un temps de charge d'une heure, a une potentialité modérée à maintenir sa capacité électrique. Toutefois, la tension en circuit ouvert de 1,3 V reste constante pendant plusieurs semaines, valeur comparable à celle d'accumulateur déjà commercialisé.

Mots-clés : *hétéropolyanions, tungstodiphosphate, accumulateur, électrolyte.*

Abstract

Tungtodiphosphate heteropolyanions as electrolyte for graphite / heteropolyacid battery

A new battery operating with a heteropolyanion as electrolyte has been developed. This study is based on the oxidation-reduction properties of the heteropolyacid $P_2W_{18}O_{62}K_6$ 18-tungstodiphosphate of potassium in aqueous solution. The characteristics of the electrochemical cell; graphite / electrolyte 1 // electrolyte 2 / graphite, namely open-circuit voltage, self-discharge at ambient temperature, charge time, energy density and life cycle have been studied. The results show that the electrochemical cell with a nominal voltage of 2.5 V and a charge time of one hour has a moderate potential to maintain its electrical capacity. However, the open circuit voltage 1.3 V remains constant for several weeks, a value comparable to those of some batteries already marketed.

Keywords : *heteropolyanions, tungstodiphosphate, batteries, electrolyte.*

1. Introduction

Depuis l'accumulateur au plomb, l'amélioration du rendement des accumulateurs, du rapport poids / énergie, du voltage, du cycle de vie et des problèmes liés à la toxicité des matériaux utilisés ont suscité de

nombreux travaux [1 - 4]. Plusieurs éléments de l'accumulateur peuvent être améliorés notamment la structure, la nature du séparateur, la géométrie de la cellule, les électrodes et l'électrolyte. Cependant, ce sont les matériaux composant les électrodes et l'électrolyte qui déterminent les performances ainsi que la tension délivrée par un accumulateur [4]. Les accumulateurs au lithium (lithium-métal, lithium-ion et lithium-ion polymère) développés au Japon au cours des dernières décennies ont connu un essor remarquable dans le monde dû à leur grande performance en tant que dispositifs de stockage d'énergie pour les appareils électroniques portables [5]. Toutefois, malgré cette grande capacité, des recherches visant à trouver des solutions à l'instabilité des électrolytes ou à leur caractère polluant ou encore l'amélioration des performances ont été rapportées [6 - 10]. De plus, la croissance de la demande en système de stockage pour de nouvelles applications tels que les véhicules électriques, les sources d'énergie intermittente (le solaire et l'éolienne) pose le problème de la disponibilité des ressources en lithium à l'échelle mondiale ainsi que le coût des futures batteries au lithium [11]. Par conséquent, l'utilisation de nouveaux matériaux de stockage d'énergie avec un bon rapport qualité prix devient nécessaire. Dès lors, des matières premières naturellement abondantes ont été utilisées pour remplacer les ions lithium dans des dispositifs de stockage d'énergie [12]. C'est ainsi que les travaux sur les accumulateurs sodium-ion se sont multipliés depuis les résultats de [13].

En effet, ces résultats ont montré des capacités intéressantes par rapport aux systèmes lithium disponibles à des tensions élevées de plus de 3V [14]. Malgré de nombreux travaux relatifs à l'amélioration des matériaux d'électrode [15], l'électrolyte est un élément crucial en termes de performances, de sécurité et de coût de l'accumulateur [16]. Ainsi, les polyoxométallates, et en particulier les hétéropolyacides, sont largement étudiés pour des applications potentielles comme électrolytes. Ces hétéropolyacides ou hétéropolyanions (HPA) constituent une classe très importante de composés inorganiques avec des propriétés remarquables et de nombreux domaines d'applications. Le comportement redox des HPA est une caractéristique qui a motivé leur utilisation en tant que catalyseurs bifonctionnels redox en catalyse [17]. Grâce à leur grande conductivité, leur stabilité, leur longue durée de vie en solution et leur nature non-corrosive ; de nombreux HPA sont appelés catalyseurs verts [18]. Ils sont également utilisés dans des domaines tels que la biochimie [19], la biomédecine [20], la chimie analytique (membranes sélectives d'ions, capteurs, colorimétrie analytique) [21], les biodiesels [22] et comme matériaux d'énergie solaire à couche mince [23]. Une des caractéristiques essentielles des HPA est qu'ils présentent plusieurs vagues d'oxydo-réduction [24]. En outre, les formes réduites conservent leurs structures lors d'une nouvelle oxydation [25]. En d'autres termes, ils restent stables au cours de plusieurs cycles redox ce qui les rend attractifs pour différentes applications électrochimiques.

Ils ont été utilisés comme additif dans l'électrolyte des piles à combustible afin d'améliorer leurs performances [26]. Les HPA peuvent aussi être utilisés comme électrolyte ou comme additif d'électrodes. Ainsi, une grande variété de HPA, (structures de Keggin et Wells-Dawson), a été testée pour sa capacité à améliorer la performance électro catalytique du platine [27]. [28] ont utilisé différents types de HPA comme catalyseur de cathode dans les piles à combustible avec une anode de type platine. [29] furent parmi les premiers à tester les performances des polyoxométallates comme électrolytes dans des piles électrochimiques. Récemment, [30] ont utilisés des hétéropolyanions comme électrolyte dans un accumulateur au lithium (Li-HPA) afin d'en améliorer les propriétés. De nombreux travaux sur l'utilisation des polyoxométallates comme additif de matériaux nano composites organiques-inorganiques pour des applications de stockage d'énergie ont été rapportés [31 - 33]. Dans cet article, nous proposons une nouvelle chaîne électrochimique utilisant un HPA ; le 18-tungstodiphosphate de potassium $K_6P_2W_{18}O_{62}$ comme électrolyte et un couple d'électrode en graphite. Au cours de cette étude, les caractéristiques de l'accumulateur Graphite - hétéropolyanion (Gr-HPA) ont été évaluées. Notre étude s'est appuyée sur les propriétés d'oxydoréduction du $P_2W_{18}O_{62}^{6-}$. Elle a fait appel à l'hétéropolyanion $P_2W_{18}O_{62}^{6-}$ comme espèce électroactive, tirant profit de ses différents états de réduction. En milieu acide, il présente cinq vagues d'oxydoréduction à +0,02, -0,15, -0,53, -0,67 et -0,9 V / ECS [34].

2. Matériel et méthodes

Les techniques expérimentales reposent sur le relevé de la tension et sur la détermination des caractéristiques de l'élément unitaire étudié (composé de deux électrodes et de l'électrolyte). Les mesures sont réalisées en mode galvanostatique à la température ambiante (25°C). L'HPA 18-tungstodiphosphate, qui est l'hétéropolyanion utilisé au cours ce travail, a été synthétisé au Laboratoire de Chimie Inorganique par M. Fournier (Université Paris VI, France). Dans le tampon acétate à pH = 4,5, il présente cinq vagues d'oxydoréduction à +0,02, -0,15, -0,53, -0,67 et -0,9 V/ECS [34]. A pH = 0 seuls quatre niveaux redox à 0,04, -0,14, -0,40, -0,62 V/ECS sont observés [34]. Les électrodes sont constituées de deux tiges de graphite de forme cylindrique de 15 cm de long et de 0,5 cm de diamètre. Toutes les solutions sont préparées à partir de l'eau distillée. L'électrolyte utilisé lors de l'expérience était de l'acide sulfurique à 1 M. Pour cette étude, la pile graphite//anion 18-tungstodiphosphate //graphite a été utilisée (**Figure 1**). Elle est composée de deux vases en verres contenant les électrolytes, les électrodes en graphite qui constituent les pôles et d'un séparateur en polyéthylène microporeux ou une membrane, la concentration en hétéropolyanion a été fixée à 10 mM.

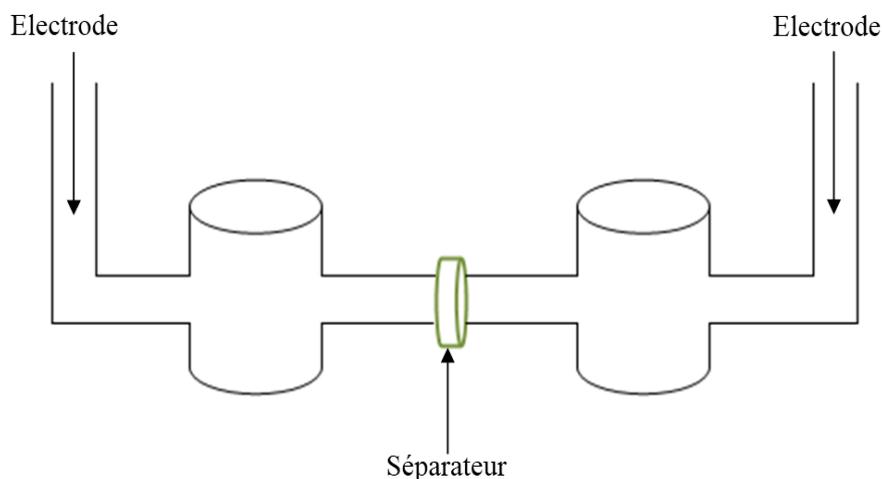


Figure 1 : Schéma d'une cellule de l'accumulateur

3. Résultats et discussion

3-1. Fonctionnement de la chaîne électrochimique

Une réduction ou une oxydation électrochimique dans la cellule à deux compartiments séparés par une membrane permet de faire varier le potentiel redox de la solution donc la différence de potentiel de la pile. Le fonctionnement de la chaîne électrochimique est basé sur l'activité redox du HPA en solution. Au cours de la charge, cette différence de potentiel croît avec le temps et atteint au bout d'une heure 2,5 V (**Figure 2**). Cette valeur de tension (2,5 V) représente la tension nominale de l'accumulateur $\text{Gr1} // \text{K}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62} // \text{Gr2}$. L'électrolyte de couleur initialement jaune pâle devient bleu en fin de charge, caractéristique de la réduction des hétéropolyanions.

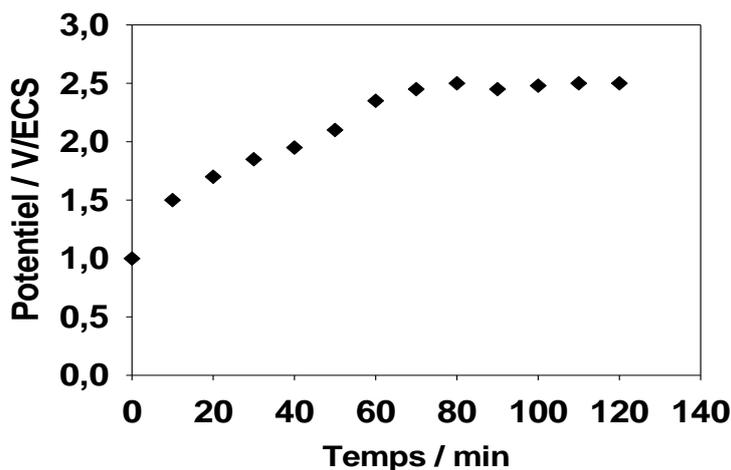


Figure 2 : Évolution du potentiel en fonction du temps de charge

3-2. Charge à courant constant

Un accumulateur électrochimique est défini par plusieurs grandeurs qui permettent de le caractériser notamment la tension, fixée par les potentiels d'oxydoréduction des couples en présence. La **Figure 2** présente les variations de la différence de potentiel de l'accumulateur $\text{Gr1} // \text{K}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62} // \text{Gr2}$ en fonction du temps. Au cours de la charge cette différence de potentiel croît et après une période transitoire atteint au bout d'une heure la valeur de 2,5 V. cette valeur est choisie comme valeur de référence de la fin de charge. Ce résultat montre que la chaîne électrochimique présentée est susceptible d'être chargée avec une tension nominale comparable à celle des accumulateurs commercialisés (**Tableau 1**). Pendant la charge de l'accumulateur, il y a réduction des HPA en solution. Cette réduction conduit à la formation d'espèces réduites d'HPA par addition de "tranches indivisibles" de n électrons monoélectronique ou multiélectronique [35] ce qui permet la formation de dérivés réduits [34]. Pour des valeurs de $n \leq 6$, les dérivés obtenus ($\text{HPA} + n\text{H}^+ + ne^- \rightarrow \text{H}_n\text{HPA}$) se caractérisent par une coloration bleue [36], cela pourrait expliquer la coloration bleue de l'électrolyte après la charge et permettrait d'affirmer que la réduction se fait par addition d'un nombre d'électrons inférieur ou égal à 6. Une coloration rouge est caractéristique de dérivés obtenus pour un nombre d'électrons supérieur à six [36]. La variation de la f.e.m en fonction du temps montre des plateaux ou zone à tension constante, cela s'expliquerait par la présence en solution d'un couple redox bien défini caractérisé par une valeur précise de potentiel. Le changement d'espèces en solution entraînerait une variation de potentiel et de la f.e.m. La pile électrochimique développée avec l'anion 18-tungstodiphosphate comme électrolyte est rechargeable, il s'agit donc d'un accumulateur graphite-hétéroanions.

Tableau 1 : f.e.m à vide de quelques accumulateurs commercialisés [37]

Technologie d'accumulateur	Plomb	Nickel - cadmium	Nickel - hydrure métallique	Lithium - ion	Lithium-ion polymère
f.e.m à vide (V)	2,1	1,3	1,32	4,1	3,6

3-3. Décharge à courant constant

Ici, la chaîne électrique se comporte comme un générateur. L'électrode positive est le siège de réactions de réduction tandis que l'électrode négative est le siège de réactions d'oxydation. L'oxydation de l'HPA entraîne la décoloration de l'électrolyte, la f.e.m initiale ainsi que la quantité d'électricité diminue

rapidement. La décroissance rapide de la quantité d'électricité pourrait s'expliquer par l'instabilité de certains dérivés réduits d'HPA due à la présence d'oxygène. En effet, il a été montré que la réversibilité des réactions redox des HPA en milieu aqueux acide désoxygéné était améliorée par rapport à ceux en présence d'oxygène [38]. Toutefois, la f.é.m. reste constante à partir d'une certaine valeur quand il ne reste en solution que des dérivés réduits plus stables.

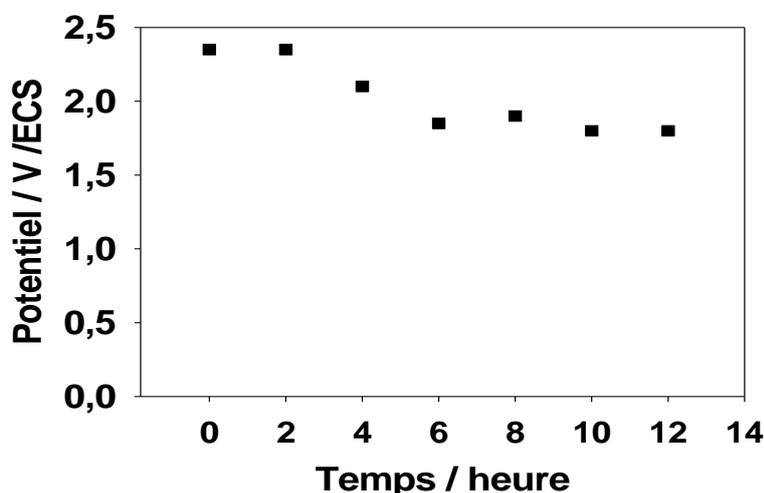


Figure 3 : *Évolution du potentiel en fonction du temps de décharge*

3-4. Phénomène d'autodécharge de l'accumulateur graphite/ HPA

La tension en circuit ouvert de l'accumulateur est de 2,35 V en fin de charge et chute rapidement pour atteindre 1,8 V au bout de 24 heures. L'accumulateur reste au repos durant une semaine et la tension passe de 1,8 V à 1,3 V. Cette valeur reste constante pendant plusieurs semaines ce qui montre que l'accumulateur utilisant le 18 - tungstodiphosphate de potassium ($K_6P_2W_{18}O_{62}$) a une potentialité modérée à maintenir sa capacité électrique. L'autodécharge pourrait aussi s'expliquer par l'instabilité de certains dérivés réduits ou l'utilisation de l'acide sulfurique en milieu aqueux comme électrolyte support. [28] ont montré que les propriétés du solvant utilisé affectent la conductibilité de l'électrolyte et donc les capacités de l'accumulateur. La conductivité électrique des ions détermine la résistance interne et la chute ohmique des cellules. Toutefois la tension en circuit ouvert 1,3 V reste constante pendant plusieurs semaines, valeur comparable à celle d'accumulateur déjà commercialisé.

4. Conclusion

Les résultats expérimentaux de cette première étude montrent que l'accumulateur graphite / HPA peut-être chargé et déchargé. L'heteropolyacide 18 - tungstodiphosphate de potassium dissous en milieu aqueux acide montre une activité redox réversible et une application potentielle comme électrolyte aqueux dans des accumulateurs. La détermination de quelques propriétés caractéristiques telles que la tension en circuit ouvert, le phénomène d'autodécharge ou encore la capacité électrique présentent de bonnes perspectives pour ce type d'accumulateurs. Les résultats obtenus montrent une tension nominale de 2,5 V et un temps de charge d'une heure pour l'accumulateur graphite / $K_6P_2W_{18}O_{62}$. Toutefois, la réversibilité des réactions redox est faible ce qui pourrait limiter l'application de l'accumulateur graphite / HPA. De futures recherches pourraient être axées sur l'amélioration de la réversibilité de ces réactions et sur la cinétique des réactions d'oxydoreduction.

Références

- [1] - S. R. S. PRABAHARAN, S. RAMESH, M. S. MICHAEL and K. M. BEGAM, *Materials chemistry and physics*, 87 (2004) 318 - 326
- [2] - H. S. KIM, J. H. SHIN, S. I. MOON and M. S. YUN, *Journal of Power Sources*, 119 (2003) 482 - 486
- [3] - B. JIN, J. U. KIM and H. B. GU, *Journal of Power Sources*, 117 (2003) 148 - 152
- [4] - Y. G. CHEN, C.G. WANG, X. Y. ZHANG, D. M. XIE and R. S. WANG, *Synthetic Metals*, 135 (2003) 225 - 226
- [5] - Y. NISHI, *Journal of Power Sources*, 100 (1-2) (2001) 101 - 106
- [6] - M. S. WHITTINGHAM, *Lithium Batteries Discussion 5th*, Arcachon, France, (2011)
- [7] - J. M. TARASCON and M. ARMAND, *Nature*, 414 (2001) 359 - 367
- [8] - A. K. PADHI, K. S. NANJUNDASWAMY and J. B. GOODENOUGH, *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997) 1188 - 1194
- [9] - N. RAVET, Y. CHOUINARD, J. F. MAGNAN, S. BESNER, M. GAUTHIER and M. ARMAND, *J. Power Sources*, 97 (98) (2001) 503 - 507
- [10] - S. KAKUDA, T. MOMMA, T. OSAKA, G. B. APPETECCHI and B. SCROSATI, *J. Electrochem. Soc.*, 142 (1995) L1 - L2
- [11] - M. D. SLATER, D. KIM, E. LEE and C. S. JOHNSON, *Adv. Funct. Mater.*, 23 (2013) 947 - 958
- [12] - J. SONG, Z. YU, M. L. GORDIN, S. HU, R. YI, D. TANG, T. WALTER, M. REGULA, D. CHOI, X. LI, A. MANIVANNAN and D. WANG. *Nano letters*, (2014)
- [13] - N. YABUUCHI, K. KUBOTA, M. DAHBI and S. KOMADA, *Chem. Rev.*, 114 (2014) 11636 - 11682
- [14] - KOMABA, S. MURATA, W. ISHIKAWA, T. YABUUCHI, N. OZEKI, T. NAKAYAMA, T. OGATA, A. GOTOH, K. FUJIWARA, K. *Adv. Func. Mater.*, 21 (2011) 3859
- [15] - M. V. REDDY, G. V. SUBBA RAO and B. V. R. CHOWDARI, *Chem. Rev.*, 113 (7) (2013) 5364 - 5457
- [16] - K. XU, *Chem. Rev.*, 104 (2004) 4303
- [17] - I. K. SONG and M. A. BARTEAU, *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, 212 (12) (2004) 229 - 236
- [18] - M. MISONO, *Catalysis Today*, 144 (34) (2009) 285 - 291
- [19] - M. J. STANKOV, S. U. -MARKOVI, I. H. -ANTUNOVI, M. TODOROVI and P. DJURDJEVI, *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 21 (1) (2007) 8 - 16
- [20] - X. H. WANG, J. F. LIU, Y. G. CHEN, Q. LIU, J. T. LIU and M. T. POPE, *J. Chem. Soc.*, 7 (2000) 1139
- [21] - N. FAY, E. DEMPSEY and T. MCCORMAC, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 574 (2005) 359 - 366
- [22] - A. P. S. CHOUHAN and A. K. SARMA, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15 (9) (2011) 4378 - 4399
- [23] - O. SAVADOGO, *Materials and Solar Cells*, 52 (34) (1998) 361 - 388
- [24] - N. A. YAO and H. CACHET, *J. Chim. Phys.* 95 (1) (1998) 1118 - 1133
- [25] - D. E. KATSOUNIS, *Chem. Rev.*, 98 (1998) 359 - 387
- [26] - L. ZHANG, S.-R. CHAE, Z. HENDREN, J.-S. PARK and M. R. WIESNER, *Chemical Engineering Journal*, 204-206 (0) (2012) 87 - 97
- [27] - X.-M. YAN, P. MEI, Y. MI, L. GAO and S. QIN, *ELECTROCHEMISTRY Communications*, 1 (1) (2009) 71 - 74
- [28] - R. J. STANIS, M.-C. KUO, A. J. RICKETT, J. A. TURNER and A. M. HERRING, *Electrochimica Acta*, 53 (28) (2008) 8277 - 8286
- [29] - O. NAKAMURA, T. KODAMA, I. OGINO and Y. MIYAKE, *Agency of Industrial Sciences and Technology*, Japan, (1976)
- [30] - Y. G. CHEN, C. G. WANG, X. Y. ZHANG, D. M. XIE and R. S. WANG, *Synthetic Metals*, (135-136) (2003) 225 - 226
- [31] - Z. CUI, W. XING, C. LIU, D. TIAN and H. ZHANG, *Journal of Power Sources*, 195 (6) (2010) 1619 - 1623
- [32] - A. A. Shah, P. C. Sui, G. S. Kim and S. Ye, *Journal of Power Sources*, 166 (1) (2007) 1 - 21
- [33] - J. R. FERRELL, M.-C. KUO, J. A. TURNER and A. M. HERRING, *Electrochimica Acta*, 53 (14) (2008) 4927 - 4933
- [34] - P. M. T. PAPAConstantinou, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 1147
- [35] - A. K. AHAVI and N. A. YAO, *Renewable Energy*, 11 (4) (1997) 427 - 438
- [36] - J. P. LAWNAY, *J. Inorg Nucl Chem.*, 38 (1976) 807 - 816
- [37] - J. ROBERT and J. ALZIEU, CAILLON, "Accumulateurs considérations théoriques, Techniques de l'Ingénieur, D 3 351
- [38] - M. KOURASI, R. G. A. WILLS, A. A. SHAHA and F. C. WALSHA, *Electrochimica Acta*, 127 (1) (2014) 454 - 466