

Les batteries 'chaudes'

éléments de réflexion

Gilbert Cazenobe

Les batteries 'chaudes'

PARCOURS

- VE depuis 1969
- Générateurs électrochimiques (ENSEEG74)
- URSS et Russie (A.N. Froumkine) (74 - 91)
- PAC 2000
- Ni-Zn 2005-2007
- Quelques portes ouvertes / petites choses

Les batteries 'chaudes'

Définitions: notion floue

- Électrolytes anhydres minéraux
- Températures entre 80 et 500C
- Electrodes solides, électrolyte liquide
- Electrodes et électrolyte à l'état liquide
- Electrodes à l'état liquide et électrolyte à l'état solide
- Tout solide

Les batteries 'chaudes'

Historique

- Electrolyse du NaCl fondu pour l'obtention de Na ou de Na-Pb; obtention du fluor
- Electrolyse de l'alumine dans la cryolithe
- Elaboration du magnésium
- PAC aux carbonates fondus
- Tentatives d'élaboration des métaux lourds (non-ferreux)
- Piles amorçables

Les batteries 'chaudes'

Thermodynamique

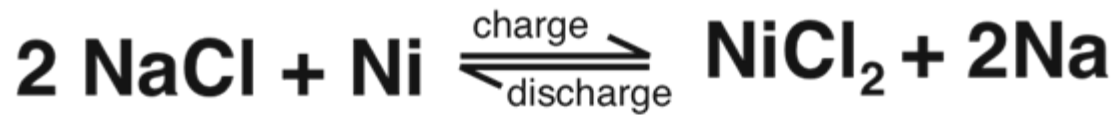
- $-nFE = \Delta G = \Delta H - T \Delta S$
- En général E baisse quand T croît
- Créer de l'ordre: transformer un gaz en solide (halogénures, chalcogénures)
- Résistivité entre 5 et 10 fois inférieure
- Solubilité des gaz et des métaux importante
- Diagrammes de phase
- Tension superficielle

Les batteries 'chaudes'

Cinétique et technologie

- Coefficients de diffusion bien meilleurs
- i_0 grandement amélioré
- Absence de séparateurs: 2 architectures
 - Cylindrique avec céramique doigt de gant (généralement l'électrolyte car conductrice ionique)
 - Horizontale et couches non-miscibles

Zebra



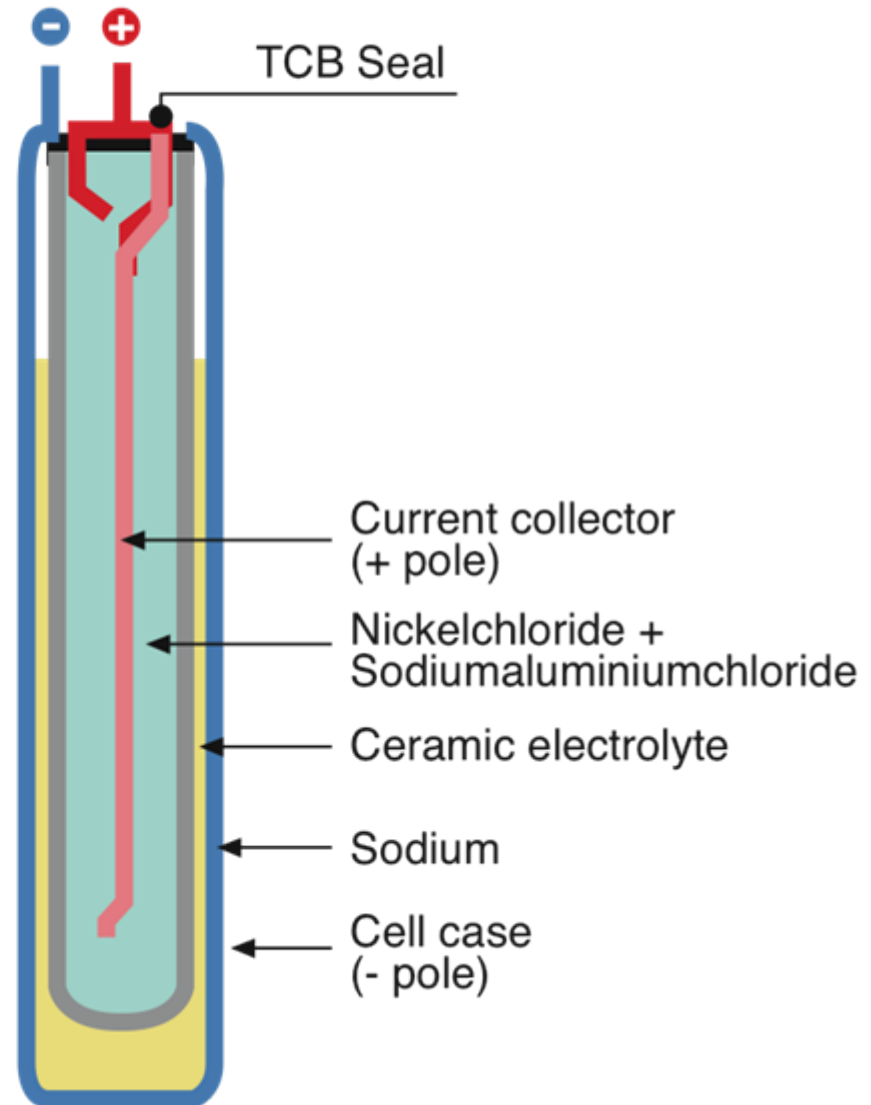
OCV 2.58 at 300°C

Operating range

270°C to 350°C

Typical capacity 38 Ah

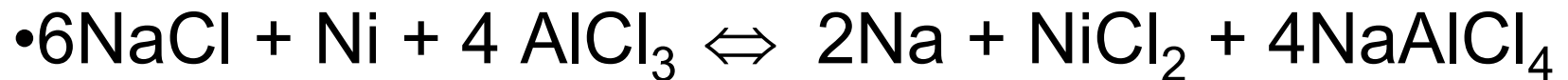
100% Ah-efficiency



Les batteries 'chaudes'

Zebra quelques chiffres recalculés

- Ni offre le potentiel le plus élevé parmi les métaux courants
- Si on considère une composition proche de l'eutectique NaCl/NaAlCl₄ pour l'accumulateur chargé, soit 44 a% de AlCl₃, la réaction s'écrit (charge de gauche à droite):



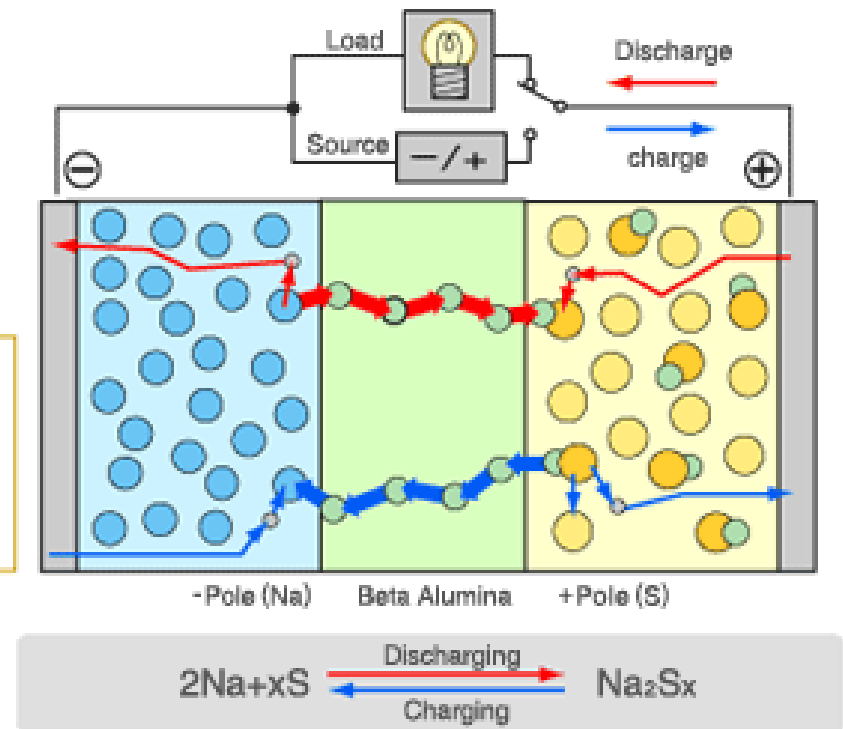
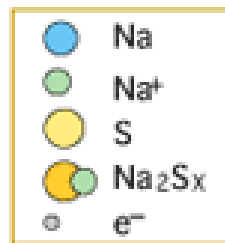
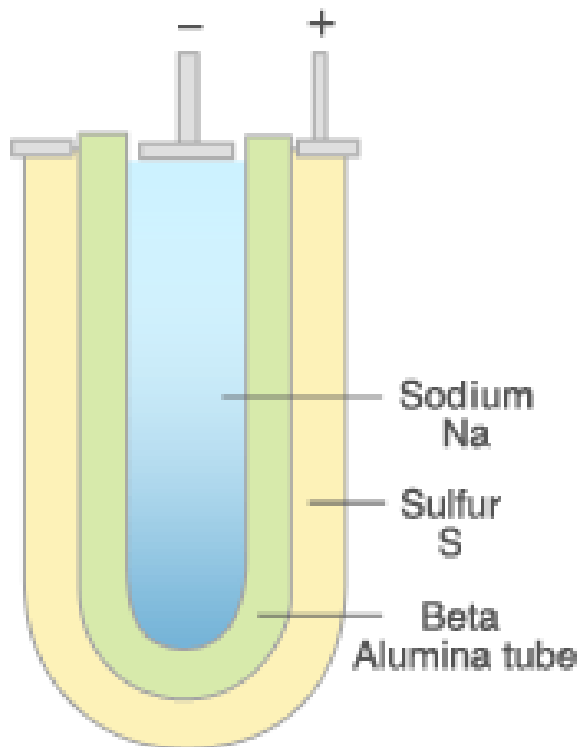
- Soit 944g pour $2F$ soit 53,6Ah sous 2,58V donc 147Wh/kg

- Le constructeur donne 140 Wh/kg donc moins de solvant NaAlCl₄ doit être utilisé

Les batteries 'chaudes'

Batteries NAS de NGK (Japon) au (poly)sulfure de sodium

Battery Cell



Contrôle de fabrication: Lituanie!

Les batteries 'chaudes'

NGK NAS quelques chiffres recalculés

- le soufre (l'oxydant) est sous forme de polysulfure Na_2S_x
- Dans Na_2S_x x varie entre 3 et 5 pour ne pas figer l'électrolyte
- $5 \text{Na}_2\text{S}_3 \Leftrightarrow 4 \text{Na} + 3\text{Na}_2\text{S}_5$
- Soit 710g pour $4F$ soit 107,2Ah sous 2,07V donc 222Wh
- 312Wh/kg soit 156Wh/kg avec un coefficient technologique de 2 (électrodes, céramique, boîtier)
- NGK indique 70 Wh/kg pour des batteries complètes de 12MWh, soit encore la moitié (montage mécanique)

Les batteries chaudes

- Travaux récents du MIT: la batterie tout liquide Mg-Sb (ou Al-Pb) due au professeur Donald Sadoway
- « Sadoway insists that you have to think about price point at the beginning of the product design process »
- 7MUSD de l' ARPA-E et 4 MUSD de Total; peu d'infos disponibles
- Mg fond à 650C et Sb à 630C : trois couches séparées
- Electrolyte (Solvant): NaCl (+KCl ou AlCl₃) MgCl₂ à 700C
- Réaction : $3\text{Mg} + 2\text{SbCl}_3 \Leftrightarrow 3\text{MgCl}_2 + 2\text{Sb}$ $E \approx 1,8\text{V}$
- SbCl₃ fond à 72C, Mg bout à 1100C: étanchéité
- 546 Wh/kg sans les chlorures fondus et les réfractaires

Les batteries 'chaudes'

Conclusion

• **Diversité** Li (Al ou Si)/FeS ou FeS₂
dans LiCl-KCl (180Wh/kg), Li polymères (tout solide)

• **Complexité**

- propre à l'électrochimie des accumulateurs
- propre aux températures visées
- propre aux sels utilisables

• **Richesse des perspectives**

- chimie minérale
- chimie organique

Les batteries chaudes

