

Redox anionique pour les batteries à haute énergie

Défis et perspectives

Résumé Notre dépendance croissante vis-à-vis des batteries lithium-ion pour le stockage d'énergie exige une amélioration de leurs électrodes positives (cathodes), qui fonctionnent encore grâce au redox cationique des métaux de transition. L'émergence du redox anionique – une approche transformationnelle qui double la capacité des électrodes positives « Li-riche » – a récemment suscité de grands espoirs mondialement. Toutefois, des questions subsistent sur les origines fondamentales du redox anionique et sur son potentiel dans les applications pratiques. Pour répondre précisément à ces questions, les connaissances de la chimie des solides, de l'électrochimie, de la spectroscopie des rayons X et de la thermochimie sont utilisées. Pour ce faire, à travers des études expérimentales menées à la fois sur un matériau « modèle » (à base de métal 4d) et sur un matériau « pratique » (à base de métal 3d), il est montré dans cet article comment l'interaction fondamentale entre les processus de redox cationique et anionique régit les propriétés pratiques de ces matériaux (hystérésis de tension, performance de vitesse, production de chaleur). Puis sont abordées leurs chances d'implantation sur le marché face aux cathodes lamellaires à base de nickel qui prévalent aujourd'hui.

Mots-clés Batteries lithium-ion, redox anionique, électrochimie, spectroscopie d'absorption des rayons X, spectroscopie de photoélectrons de rayons X, calorimétrie isothermique.

Abstract Anionic redox for high-energy batteries: challenges and outlook

Our increasing dependence on lithium-ion batteries for energy storage applications calls for continual performance improvements of their positive electrodes (cathodes), which have so far relied solely on cationic redox of transition-metal ions for driving the electrochemical reactions. Great hope has recently been placed on the emergence of anionic redox – a transformational approach for designing Li-rich positive electrodes as it leads to a near-doubling of capacity – hence generating worldwide research interest. However, questions have been raised on the fundamental origins of anionic redox and whether its full potential can be realised in applications. This is exactly what this article aims to answer by using the knowledge from the fields of solid-state chemistry, electrochemistry, X-ray spectroscopy, and thermochemistry. Through comprehensive experimental studies that were performed in parallel on one “model” (4d metal based) and one “practical” (3d metal based) material, this article highlights how the fundamental interplay between cationic and anionic redox processes governs the application-wise important properties of these promising battery materials (i.e. voltage hysteresis, rate performance, and heat generation). Lastly, this article summarizes their chances for market implementation in face of the competing nickel-based layered cathodes that are prevalent today.

Keywords Lithium-ion batteries, anionic redox, solid-state electrochemistry, X-ray absorption spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, isothermal calorimetry.

D'où viennent les batteries lithium-ion ? Jusqu'où rouleront-elles ?

L'invention des batteries au lithium dans les années 1970 a été récompensée par le prix Nobel de chimie décerné en 2019 à John B. Goodenough, M. Stanley Whittingham et Akira Yoshino. Ces batteries ont d'abord permis l'adoption massive de l'électronique portable dans les années 1990, puis des véhicules électriques dans la dernière décennie, tout cela grâce à l'augmentation de leur densité énergétique (multipliée par trois en 25 ans) (*figure 1*) [1-2]. Les batteries électrochimiques se composent d'une électrode positive (cathode) et d'une électrode négative (anode), séparées par l'électrolyte. La différence de potentiel électrochimique des deux électrodes détermine la tension de la cellule, tandis que l'étendue de leurs réactions avec le lithium (quantité de Li qu'elles peuvent incorporer ou libérer) détermine la capacité de stockage. L'énergie stockée est simplement un produit de la tension et de la capacité de la cellule. Par conséquent, la densité d'énergie volumétrique (Wh L^{-1}) et l'énergie gravimétrique

(Wh kg^{-1}) d'une batterie électrochimique rechargeable dépend principalement des capacités spécifiques (mAh g^{-1}) et des potentiels de fonctionnement (V) des deux électrodes. La sélection des bonnes réactions électrochimiques et le réglage des propriétés des matériaux d'électrode sont donc les moyens les plus efficaces pour augmenter la densité d'énergie. Aujourd'hui, les électrodes dans les batteries Li-ion ont des structures permettant l'intercalation réversible du lithium. Avec les recherches en cours sur les matériaux avancés de cathode et d'anode, la densité d'énergie des batteries Li-ion « avancées » devrait continuer d'augmenter (*figure 1*) [2]. Au-delà des technologies Li-ion, il y a également des recherches sur des batteries basées sur d'autres réactions électrochimiques, telles que Na-ion, K-ion, Mg-ion, Li(Na)-soufre, Li(Na)- O_2 , etc. [3-4]. Cependant, les estimations d'ingénierie de système révèlent qu'aucune de celles-ci ne devrait surpasser la performance future du Li-ion en termes de densité d'énergie [5-8]. La technologie Li-ion prévaudra donc dans un avenir proche pour les véhicules électriques, où le volume est d'une importance capitale [2]. Pour des applications où

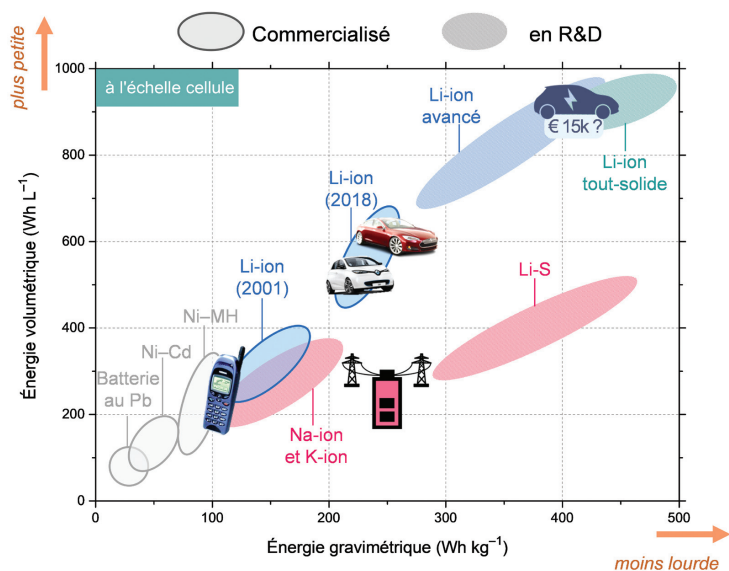


Figure 1 - Évolution des différentes technologies de batteries en termes d'énergie à l'échelle de la cellule. Ces tendances, initialement signalées en 2001 par Tarascon et Armand [9], ont été étendues ici pour montrer le statut actuel et les possibilités futures. Parmi les technologies futures, seules celles avec des cellules prototypes entièrement démontrées ont été incluses.

le volume est moins crucial, telles que le stockage stationnaire, les batteries Na(K)-ion ou Li-S seront potentiellement préférables grâce à l'abondance de leurs éléments et leur faible coût.

L'avenir des batteries Li-ion « avancées » repose en particulier sur les propriétés électrochimiques des matériaux de cathode de nouvelle génération. Pour donner une perspective, revenons en arrière : dans les années 1970, les chalcogénures de métaux de transition 3d/4d sans lithium (TiS_2 , MoS_2 , NbSe_3 ...) ont été identifiés pour la première fois comme cathodes d'insertion pour construire les batteries « Li-métal » [10]. Parmi celles-ci, le système Li/TiS_2 , lancé à Exxon par Whittingham, était le plus prometteur en raison de son faible poids et de l'excellente réversibilité du Li_xTiS_2 ($0 < x < 1$) solution-solide. Malheureusement, en raison des risques de sécurité liés à la croissance du lithium dendritique à l'anode

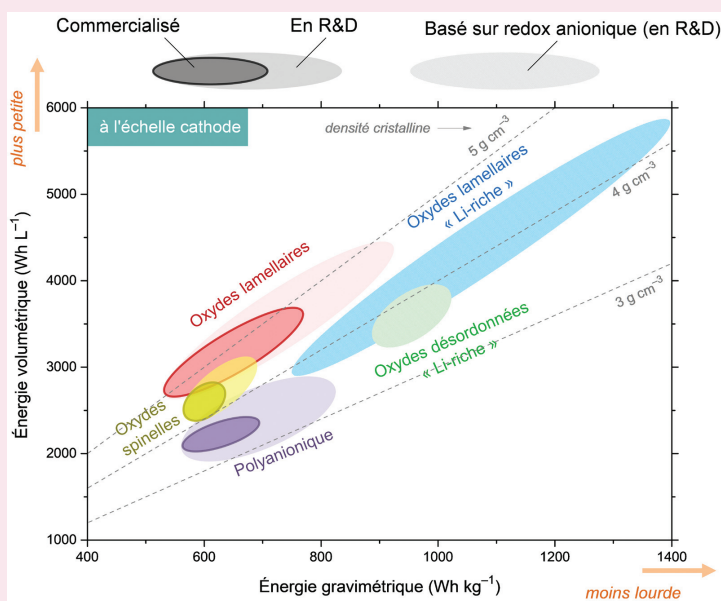
métal-lithium, la batterie d'Exxon n'a jamais pu être commercialisée. Pour contourner ces problèmes, le concept de la technologie Li-ion (ou batterie « rocking chair ») a été proposé dans les années 1980 et sa commercialisation a eu lieu en 1991 [11]. Cette percée a impliqué le remplacement simultané du lithium métal par des matériaux carbonés à l'électrode négative, et des hôtes d'insertion sans lithium par des composés d'insertion d'oxyde à base de lithium à l'électrode positive. Ces électrodes à oxyde offraient un potentiel cellulaire accru en raison d'une électronégativité plus élevée de l'oxygène que du soufre. Les premières batteries commerciales de Sony ont utilisé du LiCoO_2 lamellaire comme électrode positive, en raison de l'excellente réversibilité électrochimique du $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ ($0 < x < 0,5$) découvert dans le laboratoire de Goodenough en 1980 [12]. Le succès des batteries Li-ion avec LiCoO_2 a ouvert les portes aux chimistes pour tester de nombreux composés cristallins connus et concevoir de nouveaux matériaux de cathode pour les batteries Li-ion « avancées » (listées dans l'encadré) [13].

Comment s'affranchir de la limite d'énergie ? L'avènement du redox anionique

L'étendue de l'intercalation électrochimique du lithium (et donc la limite de stockage d'énergie) dans la plupart des cathodes est principalement régie par le changement de l'état d'oxydation de leurs cations de métaux de transition (TM) [15], i.e. $\text{Co}^{3+/4+}$ dans $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$, $\text{Ni}^{3+/4+}$ dans $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$, $\text{Mn}^{3+/4+}$ dans $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$, $\text{Ni}^{2+/3+/4+}$ dans $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$, $\text{Fe}^{2+/3+}$ dans $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$, et $\text{Mn}^{2+/3+}$ dans $\text{Li}_{1-x}\text{MnPO}_4$. Ceci est appelé « redox cationique », par opposition au « redox anionique » où le ligand devient également redox-actif ($\text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{O}^{n-}$ dans les oxydes, avec $n < 2$). Une telle chimie redox anionique réversible dans les cathodes « Li-riche » peut offrir une capacité de stockage de charge supplémentaire au-delà du redox cationique, permettant donc des cathodes à plus hautes capacité et énergie (encadré).

Parmi celles-ci, les oxydes lamellaires à base de manganèse tels que $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,13}\text{Mn}_{0,54}\text{Co}_{0,13}\text{O}_2$ (Li-riche NMC) qui sont dérivés de Li_2MnO_3 (également exprimé comme

Cathodes pour batteries Li-ion



Seules les cathodes d'intercalation sont incluses. Les valeurs sont à l'échelle des cathodes, c'est-à-dire seulement normalisées par la masse de cathode. En ce qui concerne l'énergie parmi les cathodes déjà commercialisées, la supériorité des oxydes lamellaires (rouge) sur les oxydes spinelles (jaune) et les cathodes polyanioniques (violet) est évidente.

Cette supériorité devrait se poursuivre dans un proche avenir, car les oxydes lamellaires ont encore des possibilités d'amélioration (zone rouge pâle), en particulier avec les efforts en cours pour permettre des cathodes lamellaires « high-Ni » à haute énergie [14]. Au-delà de cela, les seules cathodes qui peuvent repousser les limites d'énergie sont les cathodes « Li-riche » lamellaires (bleue haché) ou désordonnées (vert haché), qui sont basées sur la redox cationique et anionique combinée.

Liste des composés - Oxydes lamellaires : LiCoO_2 , $\text{Li}[M]\text{O}_2$ avec $M = \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Al}$; Oxydes spinelles : LiMn_2O_4 , $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$; Polyanionique : LiFePO_4 , LiMnPO_4 , LiVPO_4F ; Oxydes lamellaires « Li-riche » : Li_2MnO_3 , $\text{Li}[\text{Li}_x\text{M}_{1-x}]\text{O}_2$ avec $M = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}$; Oxydes désordonnés « Li-riche » : $\text{Li}_2\text{MnO}_2\text{F}$, $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,4}\text{Ti}_{0,4}\text{O}_2$.

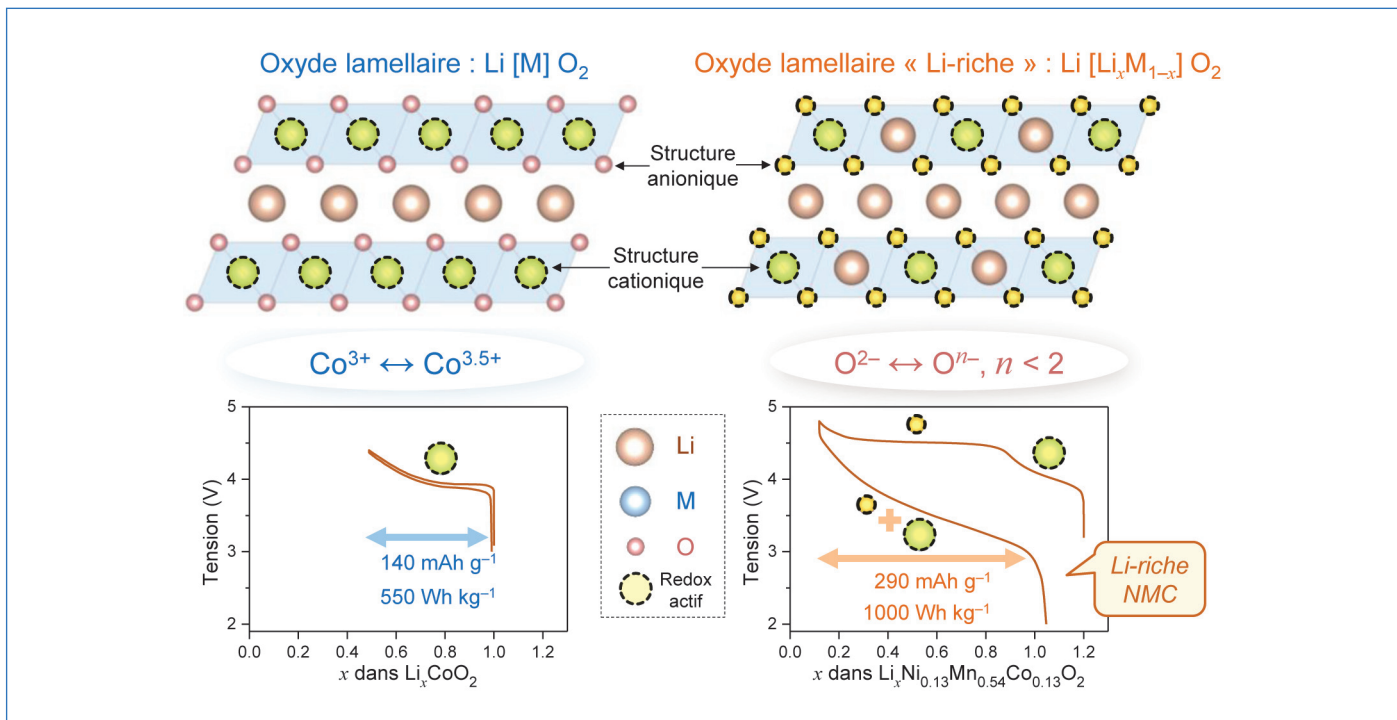


Figure 2 - Comparaison des oxydes lamellaires Li-stœchiométriques (gauche) et « Li-riche » (droite). La structure schématique des oxydes lamellaires, tels que LiCoO_2 , est comparée à celle des « Li-riche », tels que les Li-riche NMC (Ni-Mn-Co). Ces derniers contiennent un excès de Li dans les couches de métaux de transition. Leurs profils de tension indiquent presque un doublement de la capacité et de l'énergie en raison des processus redox cationiques et anioniques cumulatifs, qui se produisent comme indiqué sur les courbes de tension. Les réactions redox formelles sont : $\text{LiCo}^{3+}\text{O}_2 \leftrightarrow \text{Li}_{0,5}\text{Co}^{3,5+}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}^{2+}_{0,13}\text{Mn}^{4+}_{0,54}\text{Co}^{3+}_{0,13}\text{O}_2 \leftrightarrow \text{Li}_{0,1}\text{Ni}^{4+}_{0,13}\text{Mn}^{4+}_{0,54}\text{Co}^{4+}_{0,13}\text{O}^{1,65-}_2$ [20].

$\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2]$ sont connus depuis 2001 [16]. Cependant, la maîtrise de leur électrochimie a été difficile, en partie parce que leur mécanisme de redox pour expliquer la haute capacité n'était pas entièrement compris initialement. Mais à partir de 2012, les chercheurs ont finalement réussi à résoudre le puzzle et ont démontré l'existence de redox anionique réversible, notamment via des matériaux modèles dérivés de Li_2RuO_3 [17] et Li_2IrO_3 [18]. Ceci a renouvelé l'intérêt mondial pour les oxydes lamellaires « Li-riche », conduisant non seulement à leur meilleure compréhension (figure 2) et à la découverte de nouveaux oxydes lamellaires « Li-riche » à base de métaux 3d plus abondants, mais également à l'émergence d'une nouvelle classe de cathodes appelées oxydes désordonnés « Li-riche » [19].

Néanmoins, l'avantage du redox anionique en termes d'énergie est malheureusement éclipsé par plusieurs défis pratiques. Ce travail a tenté de comprendre l'origine fondamentale de ces défis.

Évaluation pratique du redox anionique via un oxyde « modèle » LRSO

Malgré la promesse d'une grande capacité due au redox anionique, les efforts de recherche d'une décennie sur la commercialisation de cathodes Li-riche NMC (Ni-Mn-Co) sont restés infructueux. Cette capacité supplémentaire présente en effet des inconvénients pratiques indésirables, tels que l'hystérésis de tension et une faible cinétique ou rapidité de charge/décharge. L'hystérésis de tension, c'est-à-dire un grand écart entre les profils de tension de charge et de décharge, pénalise l'efficacité énergétique de la batterie. En outre, une faible cinétique réduit la puissance de la batterie. De plus, ces phénomènes peuvent générer de la chaleur irréversible. Ces problèmes sont-ils inhérents au redox

anionique ? Pour répondre à cette question, un oxyde lamellaire Li-riche $\text{Li}_2\text{Ru}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{O}_3$ (LRSO) dérivé de Li_2RuO_3 a été utilisé comme cathode « modèle » car il présente des propriétés redox beaucoup plus simples par rapport au Li-riche NMC, tout en conservant des caractéristiques structurales et électrochimiques similaires (figure 3). Cette simplicité vient du fait que Ru (cationique) et O (anionique) sont les seuls éléments redox-actifs dans le composé LRSO.

Grâce à un arsenal de techniques électrochimiques avancées, nous avons révélé que le redox anionique est à l'origine des

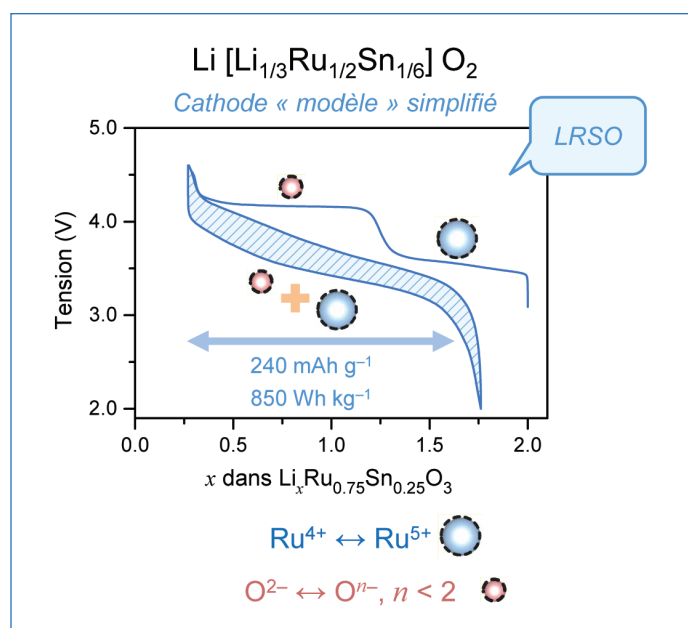


Figure 3 - Propriétés électrochimiques du « Li-riche » LRSO. La courbe de tension ressemble à celle du Li-riche NMC. La réaction redox formelle est : $\text{Li}_2\text{Ru}^{4+}_{0,75}\text{Sn}^{4+}_{0,25}\text{O}^{2-}_3 \leftrightarrow \text{Li}_{0,25}\text{Ru}^{5+}_{0,75}\text{Sn}^{4+}_{0,25}\text{O}^{1,67-}_3$.

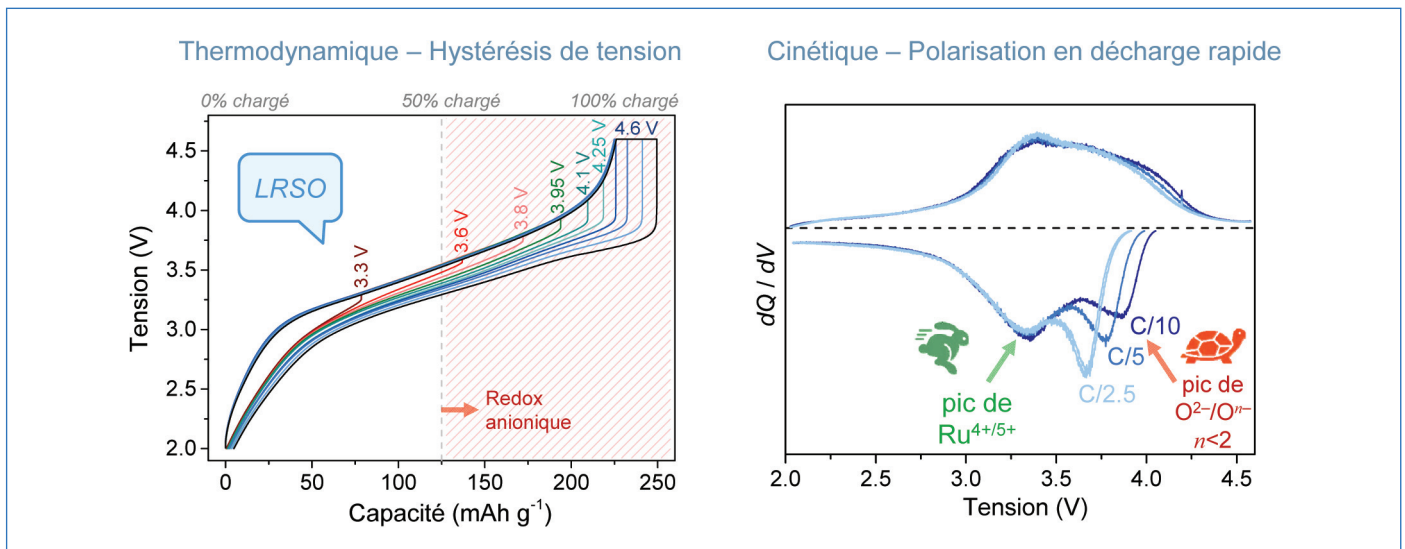


Figure 4 - Étude électrochimique des problèmes pratiques dans le « modèle » LRSO. Le panneau de gauche montre que le chargement jusqu'aux hauts potentiels pour accéder à la capacité élevée due au redox anionique déclenche une hystérésis thermodynamique de tension. Le panneau de droite montre la cinétique lente du redox anionique (plus de polarisation du pic à 3,8 V, c'est-à-dire plus de mouvement du pic quand on passe de C/10 = 10 heures de décharge à C/2.5 = 2,5 heures), contrairement au redox cationique rapide (pic à 3,4 V constant).

principaux problèmes pratiques observés dans les oxydes lamellaires Li-riche [21]. Ainsi, la forte augmentation de la capacité lorsqu'on charge aux tensions élevées pour exploiter le redox anionique a un prix : elle déclenche simultanément une hystérésis de tension, comme le montre la figure 4. De plus, une analyse des courbes de capacité différentielle (dQ/dV), permettant la comparaison de la sensibilité de tension à la vitesse de balayage, a révélé que la décharge est cinétiquement beaucoup plus lente pour le processus redox anionique que pour le processus cationique.

Pour compléter ces découvertes électrochimiques, une étude détaillée par la spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) a été effectuée afin de suivre les évolutions de la structure électronique du LRSO ainsi que de sa structure cristalline locale pendant la charge et décharge (figure 5). Nous avons révélé les changements dans l'état d'oxydation de Ru et visualisé la distorsion entraînée par redox anionique dans le réseau d'oxygène autour des atomes de Ru qui conduit à un raccourcissement des distances O-O [22]. En particulier, grâce à une méthodologie chimiométrique pour l'analyse quantitative

des données XAS, nous avons soigneusement découplé les réactions redox cationiques-anioniques pour expliquer les caractéristiques redox dans les courbes dQ/dV de LRSO, soutenant davantage les résultats électrochimiques sur l'hystérésis de tension par spectroscopie directe. Une telle utilisation quantitative de l'« operando » XAS pourrait être utile pour les systèmes électrochimiques au-delà des batteries.

La situation est-elle la même dans la Li-riche NMC, la cathode « pratique » ?

Ayant jusqu'à présent compté sur un matériau « modèle » (LRSO) pour une compréhension fondamentale, il était nécessaire d'étudier le matériau « pratique » (Li-riche NMC) pour explorer les similitudes et les différences entre ces deux cathodes. À cette fin, nous avons d'abord élucidé le mécanisme complexe de compensation de charge, c'est-à-dire les redox cationique $Ni^{2+/3+/4+}$, $Co^{3+/4+}$ et anionique $O^{2-/n-}$, dans le Li-riche NMC en utilisant la spectroscopie photoélectronique à rayons X durs (HAXPES) grâce à la radiation synchrotron (figure 6) [20, 23]. Ensuite, avec les méthodes électrochimiques similaires à celles appliquées sur le LRSO (figure 4), nous avons en effet trouvé que la mauvaise cinétique électrochimique du redox anionique et son rôle néfaste dans le déclenchement de l'hystérésis de tension sont également valables pour les Li-riche NMC. Ces observations ressemblantes ont ainsi permis le rapprochement des systèmes « modèles » et « pratiques ».

L'énigme de l'hystérésis de tension dévoilée par la thermochimie

Parmi les problèmes pratiques des cathodes Li-riche, la question de l'origine de l'hystérésis de tension est restée la plus énigmatique. Rappelons qu'à cause de l'hystérésis de tension, une énergie plus élevée est nécessaire pour charger la batterie par rapport à une quantité inférieure récupérée lors de la décharge (inefficacité énergétique). Grâce à des études parallèles sur Li-riche NMC et LRSO, il est apparu sans ambiguïté que le redox anionique est en effet associé à l'hystérésis de tension. Cependant, il fallait encore répondre

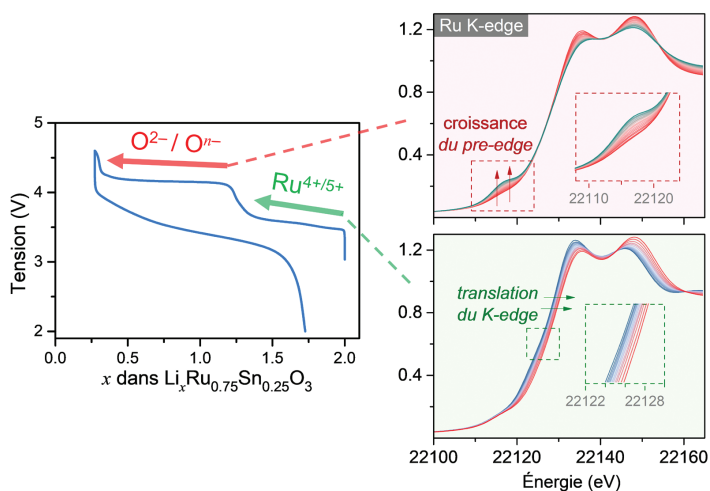


Figure 5 - « Operando » XAS appliqué au « modèle » LRSO pour découpler les processus redox. Le redox cationique $Li_2Ru^{4+}_{0.75}Sn_{0.25}O_3 \leftrightarrow Li_{1.25}Ru^{5+}_{0.75}Sn_{0.25}O_3$ accompagne une translation de Ru K-edge XAS. Par ailleurs, le redox anionique $Li_{1.25}Ru^{5+}_{0.75}Sn^{4+}_{0.25}O^{2-}_3 \rightarrow Li_{0.25}Ru^{5+}_{0.75}Sn^{4+}_{0.25}O^{1.67-}_3$ accompagne une croissance du pré-pic dans le Ru K-edge XAS à cause de la distorsion du réseau d'oxygène autour des atomes de Ru.

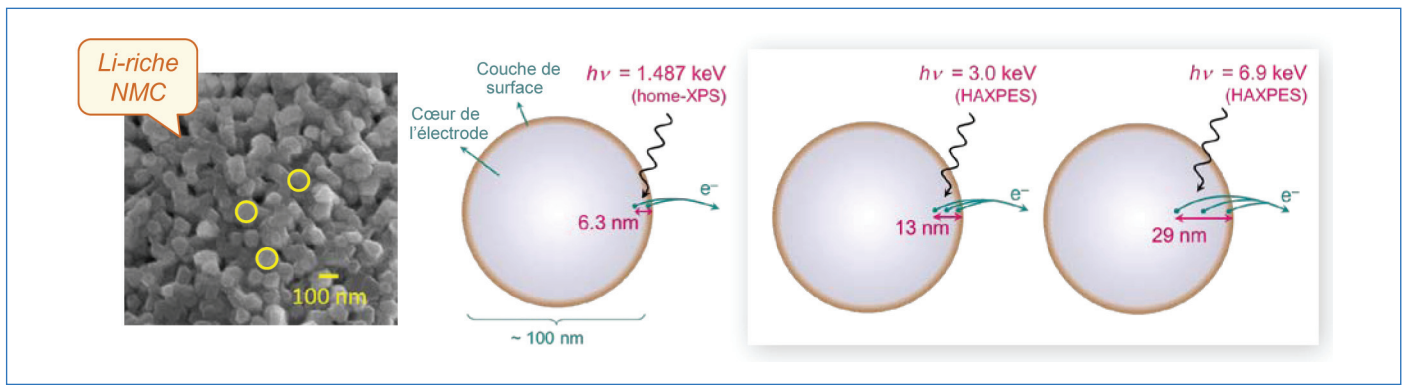


Figure 6 - **Caractérisation HAXPES des processus redox dans le Li-riche NMC.** La micrographie électronique de gauche montre les cristallites nanométriques dans le Li-riche NMC. Les schémas à droite montrent l'augmentation de la profondeur du signal de photoélectrons lors de l'utilisation de rayons X à plus haute énergie. La capacité de HAXPES à augmenter systématiquement la profondeur du signal [24] permet de distinguer les effets de surface des effets de cœur de l'électrode.

à deux questions : comment l'énergie électrique perdue est-elle dissipée sous forme de chaleur, et quels sont le mécanisme sous-jacent et les conditions thermochimiques correspondantes qui conduisent à l'hystérésis ? Les réponses à ces questions pourraient nous permettre de mieux concevoir les systèmes de gestion de tension et de chaleur pour les batteries fabriquées à partir de cathodes Li-riche.

Pour répondre à ces questions, nous avons effectué des mesures de calorimétrie isothermique pendant le cyclage d'une cathode Li-riche lamellaire (figure 7) [25]. Cette technique permet de mesurer simultanément la génération de chaleur au cours des différentes étapes électrochimiques de ces cathodes. De manière thermodynamiquement cohérente, nous avons démontré que le travail électrique perdu à cause de l'hystérésis de tension est en effet dissipé sous forme de chaleur. De plus, une nette asymétrie thermique entre la charge et la décharge a été observée, de sorte que ce dégagement de chaleur est plus élevé lors de la décharge. Ceci indique donc que l'inversion des réarrangements structurels provoqués par l'oxydation anionique nécessite une pénalité énergétique plus importante. Enfin, les données de calorimétrie ont aidé à proposer un schéma de réaction consistant en plusieurs étapes pour expliquer le processus hors équilibre de redox anionique.

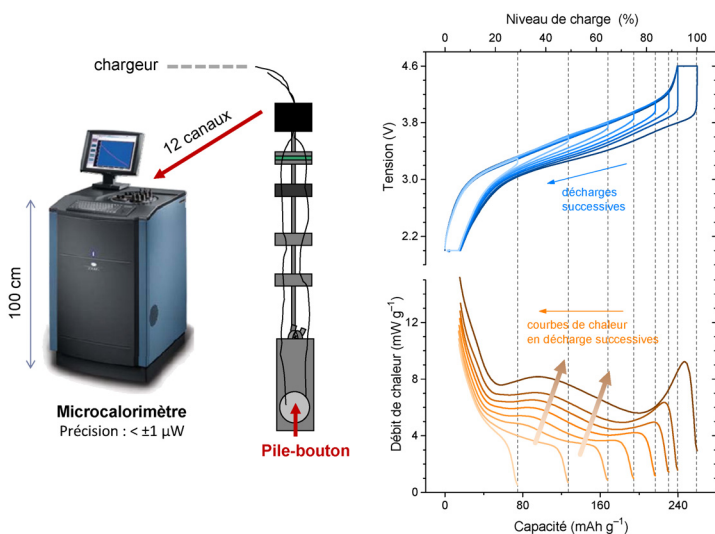


Figure 7 - **Caractérisation calorimétrique isothermique du redox anionique.** À gauche : la configuration expérimentale [26], à droite : les courbes de débit de chaleur dégagée par la cellule lors des décharges successives à partir de niveaux de charge de plus en plus élevés. Ces courbes démontrent la corrélation entre le déclenchement de l'hystérésis et la perte de chaleur en fonction de l'activation du redox anionique par les charges de plus en plus profondes.

Verdict final sur la viabilité du redox anionique

Grâce aux avancées théoriques et expérimentales au niveau mondial, le nouveau concept de redox anionique a mûri, mais pas encore assez pour atteindre le marché. Quid de la viabilité et de l'avenir des cathodes Li-riche NMC (avec redox anionique) par rapport à la cathode « NMC 811 » (sans redox anionique) (figure 8) [27] ?

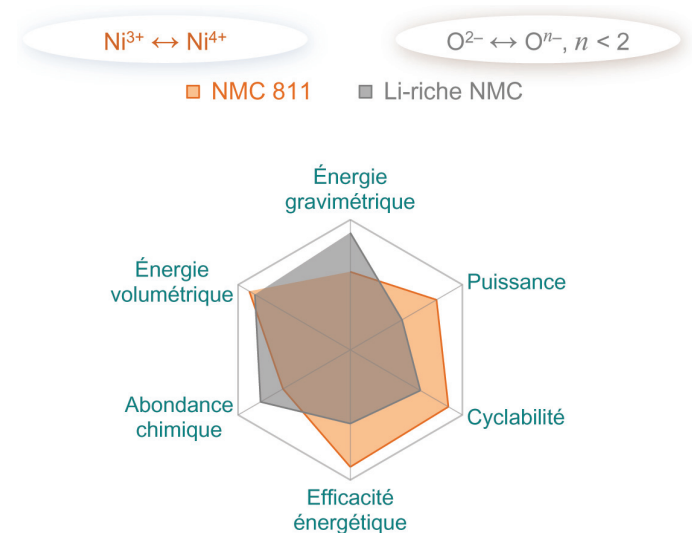


Figure 8 - **Analyse comparative de la cathode Li-riche NMC par rapport à la NMC 811 stœchiométrique.** Les matériaux des électrodes sont comparés en termes de six qualités importantes pour les applications pratiques.

$\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}]\text{O}_2$ (NMC 811), la cathode lamellaire stœchiométrique en Li, devrait être commercialisée d'ici 2021. Néanmoins, étant basée sur l'élément abondant Mn, la cathode Li-riche NMC restera toujours bon marché et peut donc concurrencer la NMC 811. Bien que l'énergie gravimétrique du Li-riche NMC soit plus élevée en raison du redox anionique, des travaux supplémentaires sont nécessaires pour convertir cet avantage au niveau volumétrique en surmontant la difficulté de fabriquer des électrodes denses. Outre l'énergie plus élevée et l'abondance du manganèse, les problèmes d'hystérésis de tension, de cinétique lente et de chute de la tension sont devenus des préoccupations majeures pour le Li-riche NMC, car ces problèmes détériorent respectivement l'efficacité énergétique, la puissance et la cyclabilité. En particulier, la faible efficacité énergétique de Li-riche NMC n'est pas souhaitable pour les grosses batteries (par exemple les

voitures électriques, le stockage stationnaire) où le coût de l'énergie gaspillée ainsi que la génération de chaleur associée deviendraient importants. En revanche, ce problème pourrait être moins critique dans les batteries plus petites (par ex. appareils électroniques portables, outils électriques) [28]. La *figure 8* indique que les attentes enthousiastes générées par les phases Li-riche NMC en raison de leur énergie spécifique exceptionnelle provenant du redox anionique et en raison de leur abondance élémentaire devront peut-être être reconsidérées en fonction de l'application finale, car des travaux supplémentaires sont nécessaires sur d'autres frontières.

Vers la conception de nouveaux matériaux

Les connaissances fondamentales sur la redox anionique acquises seront indispensables pour améliorer les cathodes Li-riche. La méthodologie développée fournit des lignes directrices pour évaluer les avantages de nouvelles cathodes à haute énergie à base d'oxydoréduction anionique. Les travaux mettent en évidence la valeur ajoutée des systèmes « modèles », révélant des informations fondamentales. Dans ce contexte, il convient de noter les rapports récents de redox anionique de soufre (au lieu d'oxygène) dans un « modèle » soufre lamellaire Li-riche et un « modèle » oxyde d'iridium tridimensionnel Li-riche [29-30]. Enfin, il a été montré comment les concepts de la thermochimie peuvent rationaliser un nouveau mécanisme et guider la conception de nouveaux matériaux. Nous espérons que ce travail aidera à faire avancer les cathodes basées sur le redox anionique pour les batteries à haute énergie du futur.

L'auteur remercie ses encadrants, Jean-Marie Tarascon et Charles Delacourt, ses collaborateurs, Antonella Iadecola, Rémi Dedryvère, Stephen Glazier, Sujoy Saha et Paul Pearce, ainsi que le réseau RS2E du CNRS pour le financement de cette thèse.

[1] Grimaud A., Tarascon J.-M., Les batteries : évolution et vision, *L'Ac. Chim.*, **2016**, 408-409, p. 24-29, www.lactualitechimique.org/Les-batteries-evolution-et-vision.
 [2] Schmuck R., Wagner R., Hörpel G., Placke T., Winter M., Performance and cost of materials for lithium-based rechargeable automotive batteries, *Nat. Energy*, **2018**, 3, p. 267-278, doi.org/10.1038/s41560-018-0107-2
 [3] Dunn B., Kamath H., Tarascon J.-M., Electrical energy storage for the grid: a battery of choices, *Science*, **2011**, 334, p. 928-935, doi.org/10.1126/science.1212741
 [4] Choi J.W., Aurbach D., Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities, *Nat. Rev. Mater.*, **2016**, 1, art. 16013, doi.org/10.1038/natrevmats.2016.13
 [5] Gallagher K.G. et al., Quantifying the promise of lithium-air batteries for electric vehicles, *Energy Environ. Sci.*, **2014**, 7, p. 1555-1563, doi.org/10.1039/C3EE43870H
 [6] Berg E.J., Villevieille C., Streich D., Trabesinger S., Novák P., Rechargeable batteries: grasping for the limits of chemistry, *J. Electrochem. Soc.*, **2015**, 162, p. A2468-A2475, doi.org/10.1149/2.0081514jes
 [7] Gröger O., Gasteiger H.A., Suchsland J.-P., Review - Electromobility: batteries or fuel cells?, *J. Electrochem. Soc.*, **2015**, 162, p. A2605-A2622, doi.org/10.1149/2.0211514jes
 [8] Whittingham M.S., Siu C., Ding J., Can multielectron intercalation reactions be the basis of next generation batteries?, *Acc. Chem. Res.*, **2018**, 51, p. 258-264, doi.org/10.1021/acs.accounts.7b00527
 [9] Tarascon J.-M., Armand M., Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Nature*, **2001**, 414, p. 359-367, doi.org/10.1038/35104644
 [10] Whittingham M.S., Electrical energy storage and intercalation chemistry, *Science*, **1976**, 192, p. 1126-1127, doi.org/10.1126/science.192.4244.1126
 [11] Blomgren G.E., The development and future of lithium ion batteries, *J. Electrochem. Soc.*, **2017**, 164, p. A5019-A5025, doi.org/10.1149/2.0251701jes
 [12] Mizushima K., Jones P.C., Wiseman P.J., Goodenough J.B., Li_xCo_2 ($0 < x < 1$): a new cathode material for batteries of high energy density, *Mater. Res. Bull.*, **1980**, 15, p. 783-789, doi.org/10.1016/0025-5408(80)90012-4

[13] Whittingham M.S., Lithium batteries and cathode materials, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, p. 4271-4302, doi.org/10.1021/cr020731c
 [14] Li W., Song B., Manthiram A., High-voltage positive electrode materials for lithium-ion batteries, *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, 46, p. 3006-3059, doi.org/10.1039/C6CS00875E
 [15] Goodenough J.B., Kim Y., Challenges for rechargeable Li batteries, *Chem. Mater.*, **2010**, 22, p. 587-603, doi.org/10.1021/cm901452z
 [16] Lu Z., MacNeil D.D., Dahn J.R., Layered cathode materials $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{(1/3-2x/3)}\text{Mn}_{(2/3-x/3)}]\text{O}_2$ for lithium-ion batteries, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2001**, 4, A191, doi.org/10.1149/1.1407994
 [17] Sathiya M. et al., Reversible anionic redox chemistry in high-capacity layered-oxide electrodes, *Nat. Mater.*, **2013**, 12, p. 827-835, doi.org/10.1038/nmat3699
 [18] McCalla E. et al., Visualization of O-O peroxy-like dimers in high-capacity layered oxides for Li-ion batteries, *Science*, **2015**, 350, p. 1516-1521, doi.org/10.1126/science.aac8260
 [19] Yabuuchi N., Solid-state redox reaction of oxide ions for rechargeable batteries, *Chem. Lett.*, **2017**, 46, p. 412-422, doi.org/10.1246/cl.161044
 [20] Assat G., Foix D., Delacourt C., Iadecola A., Dedryvère R., Tarascon J.-M., Fundamental interplay between anionic/cationic redox governing the kinetics and thermodynamics of lithium-rich cathodes, *Nat. Commun.*, **2017**, 8, art. 2219, doi.org/10.1038/s41467-017-02291-9
 [21] Assat G., Delacourt C., Corte D.A.D., Tarascon J.-M., Practical assessment of anionic redox in Li-rich layered oxide cathodes: a mixed blessing for high energy Li-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.*, **2016**, 163, p. A2965-A2976, doi.org/10.1149/2.0531614jes
 [22] Assat G., Iadecola A., Delacourt C., Dedryvère R., Tarascon J.-M., Decoupling cationic-anionic redox processes in a model Li-rich cathode via operando X-ray absorption spectroscopy, *Chem. Mater.*, **2017**, 29, p. 9714-9724, doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b03434
 [23] Assat G., Iadecola A., Foix D., Dedryvère R., Tarascon J.-M., Direct quantification of anionic redox over long cycling of Li-rich NMC via hard X-ray photoemission spectroscopy, *ACS Energy Lett.*, **2018**, 3, p. 2721-2728, doi.org/10.1021/acsenerylett.8b01798
 [24] Philippe B., Hahlin M., Edström K., Gustafsson T., Siegbahn H., Rensmo H., Photoelectron spectroscopy for lithium battery interface studies, *J. Electrochem. Soc.*, **2016**, 163, p. A178-A191.
 [25] Assat G., Glazier S.L., Delacourt C., Tarascon J.-M., Probing the thermal effects of voltage hysteresis in anionic redox-based lithium-rich cathodes using isothermal calorimetry, *Nat. Energy*, **2019**, 1, p. 647-656, doi.org/10.1038/s41560-019-0410-6
 [26] Glazier S.L., Nelson K.J., Allen J.P., Li J., Dahn J.R., The effect of different $\text{Li}(\text{Ni}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y)\text{O}_2$ positive electrode materials and coatings on parasitic heat flow as measured by isothermal microcalorimetry, ultra-high precision coulometry and long term cycling, *J. Electrochem. Soc.*, **2017**, 164, p. A1203-A1212.
 [27] Assat G., Tarascon J.-M., Fundamental understanding and practical challenges of anionic redox activity in Li-ion batteries, *Nat. Energy*, **2018**, 3, p. 373-386, doi.org/10.1038/s41560-018-0097-0
 [28] Meister P., Jia H., Li J., Klöpsch R., Winter M., Placke T., Best practice: performance and cost evaluation of lithium ion battery active materials with special emphasis on energy efficiency, *Chem. Mater.*, **2016**, 28, p. 7203-7217, doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02895
 [29] Saha S. et al., Exploring the bottlenecks of anionic redox in Li-rich layered sulfides, *Nat. Energy*, **2019**, 4, p. 977-987, doi.org/10.1038/s41560-019-0493-0
 [30] Pearce P.E. et al., Anionic and cationic redox processes in $\beta\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ and their structural implications on electrochemical cycling in a Li-ion cell, *J. Phys. Chem. C*, **2020**, 124, p. 2771-2781, doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b10195

Gaurav ASSAT,

Actuellement ingénieur de recherche chez Saint-Gobain Recherche à Paris, il a effectué sa thèse sous la direction de Jean-Marie Tarascon au laboratoire Chimie du Solide et de l'Énergie (UMR 8260 CNRS, Collège de France, Paris), membre du Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Énergie (RS2E).



Il a reçu le Prix de thèse « Recherche chimie et énergie » 2019 de l'interdivision Énergie de la Société Chimique de France.

*gaurav.assat@utexas.edu