

N° 464 - JUILLET-AOÛT 2021

# **l'actualité chimique**

LE JOURNAL DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE



**LES BATTERIES  
DE DEMAIN**

ÉTYMOLOGIE  
DE LA XANTHINE

LA GÉOLOGIE  
INSPIRE



## Abonnez-vous pour un an (numéros spéciaux inclus)

Cochez la case qui correspond à l'abonnement auquel vous voulez souscrire :

	Abonnement papier + électronique*			Abonnement électronique seul*	
	France métropolitaine	DROM-COM / Zone 1**	Zone 2**	France / Étranger	
Particuliers	<input type="checkbox"/> 105 €	<input type="checkbox"/> 145 €	<input type="checkbox"/> 160 €	Particuliers	<input type="checkbox"/> 55 €
Lycées	<input type="checkbox"/> 120 €	<input type="checkbox"/> 160 €	<input type="checkbox"/> 175 €	Lycées	<input type="checkbox"/> 70 €
Institutions	<input type="checkbox"/> 205 €	<input type="checkbox"/> 245 €	<input type="checkbox"/> 260 €	Institutions	<input type="checkbox"/> 155 €

\* Courriel obligatoire \*\* Zone 1 : Union européenne, Royaume-Uni et Suisse; Zone 2 : reste du monde.

## Complétez votre collection

Les sommaires de tous les numéros peuvent être consultés sur notre site [www.lactualitechimique.org](http://www.lactualitechimique.org)

Tous les articles et numéros de plus de cinq ans sont téléchargeables gratuitement

**Numéros spéciaux** également disponibles en **version électronique** sur le site à un tarif préférentiel

### Dernières parutions :

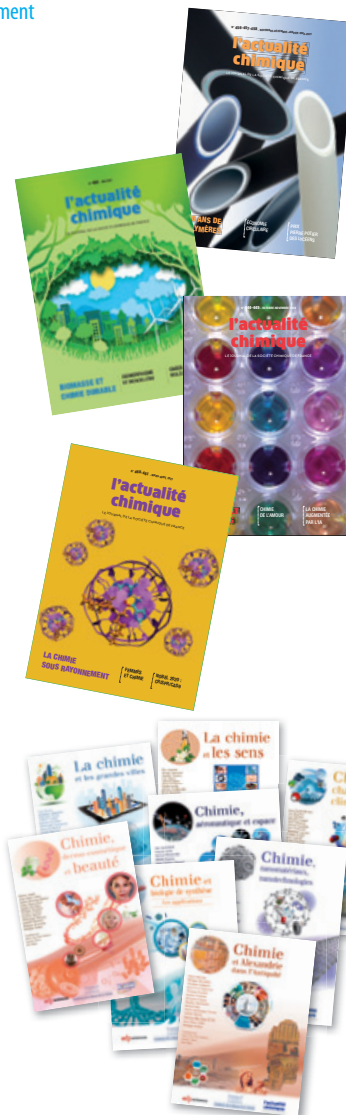
- Substances naturelles et chimie durable (mai 2021) : 20 €
- Radiochimie et chimie sous rayonnement (mars-avril 2021) : 32 €
- Le jubilé du Groupe Français d'Études & d'Applications des Polymères (nov.-déc.-janv. 2020-2021) : 32 €
- Pigments et colorants (oct.-nov. 2019) : 32 €
- La montée en puissance de la RPE (sept. 2019) : 20 €
- Les applications actuelles de la calorimétrie (juin 2019) : 20 €
- Quelles réponses aux menaces chimiques, biologiques et radiobiologiques ? (mai 2019) : 20 €
- Les startups de la chimie (mars-avril 2019) : 32 €
- La chimie supramoléculaire (juin-juil.-août 2018) : 32 €
- Chimie et développement durable (mars-avril 2018) : 32 €
- Polymères de demain, boosters d'innovations (oct.-nov. 2017) : 32 €
- Chimie et miniaturisation (mai-juin 2017) : 32 €
- La sonochimie, ou comment les ultrasons font vibrer la chimie ! (sept. 2016) : 20 €
- Chimie et transition énergétique (juin-juil.-août 2016) : 32 €
- L'électrochimie au cœur des sciences (oct.-nov. 2015) : 32 €
- La chimie fête la lumière (juin-juil. 2015) : 32 €
- Chimie organique et moléculaire : les défis du XXI<sup>e</sup> siècle (fév.-mars 2015) : 32 €
- La chimie et la ville de demain. Colloque Recherche de la Fédération Gay-Lussac (nov. 2014) : 24 €

### Collection "Chimie et...", co-éditée et diffusée par EDP Sciences

#### Dernières parutions :

- Chimie et lumière (janv. 2021) : 25 €
- Chimie et nouvelles thérapies (sept. 2020) : 25 €
- Chimie et Alexandrie dans l'Antiquité (janv. 2020) : 25 €
- Chimie, nanomatériaux, nanotechnologies (sept. 2019) : 25 €
- Chimie et biologie de synthèse - Les applications (janv. 2019) : 25 €
- Chimie, aéronautique et espace (sept. 2018) : 25 €
- La chimie et les sens (janv. 2018) : 25 €
- La chimie et les grandes villes (sept. 2017) : 25 €
- Chimie, dermo-cosmétique et beauté (janv. 2017) : 25 €
- Chimie et changement climatique (sept. 2016) : 25 €
- Chimie et expertise : santé et environnement (janv. 2016) : 25 €

À commander  
chez votre libraire  
ou directement sur  
[laboutique.edpsciences.fr](http://laboutique.edpsciences.fr)



## Bon de commande

Nom ..... Prénom .....

Adresse (pour les particuliers, préciser l'adresse personnelle) .....

Code postal ..... Ville ..... Pays .....

Tél ..... Courriel .....

Adresse IP (pour l'abonnement multiple).....

**Montant total de la commande (frais de port inclus) :**

### Mode de règlement

- sur facturation (joindre obligatoirement le bon de commande)
- par chèque bancaire ou postal libellé à l'ordre de la SCF  souhaite recevoir une facture acquittée
- par virement bancaire ou postal  
France Société Générale Paris Seine Amont, 03081/00037265820/87 CCP Paris 30041 Compte 070786U020/90  
Étranger IBAN FR7630003030810003726582087 Swift.Sogefrpp
- par carte bancaire (Visa, Eurocard Mastercard)   Validité /  
Cryptogramme visuel (les trois derniers chiffres du numéro imprimé au dos)

L'Actualité Chimique

SCF, Service Abonnement, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris - Tél. : 01 40 46 71 66/60.

[abonnement@lactualitechimique.org](mailto:abonnement@lactualitechimique.org) - [www.lactualitechimique.org](http://www.lactualitechimique.org)

## l'actualité chimique

Édité par la Société Chimique de France  
250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris  
Tél. 01 40 46 71 60 – scf@societechimiquedefrance.fr  
www.societechimiquedefrance.fr  
**Directeur de la publication** : Marc Taillefer  
**Partenariats** : CNRS, Fondation de la Maison de la Chimie

### RÉDACTION

SCF, 28 rue Saint-Dominique, 75007 Paris  
Tél. : 01 40 46 71 64 – redaction@lactualitechimique.org  
www.lactualitechimique.org

**Rédactrice en chef** : Patricia Pineau  
**Rédacteur en chef adjointe** : Roselyne Messal  
**Responsable de L'Actualité Chimique Découverte** :  
Minh-Thu Dinh-Audouin

### COMITÉ DE RÉDACTION

J. Barrault, X. Bataille, C. Bresson, J.-M. Campagne, P. Colombari,  
P. Dauban, C. de Novion, K. Fajersberg, D. Fauque, J.-P. Foulon,  
J. Fournier, N. Griffete, T. Hamaide, C. Houée-Levin, F. Launay,  
J. Livage, E. Marceau, V. Marvaud, M.-T. Ménager, C. Monneret,  
N. Moreau, J.-M. Paris, P. Pichat, A. Picot, A.-V. Ruzette, S. Tencé,  
H. This, H. Toulhoat, L. Valade, P. Walter, S. Younes

Publication analysée ou indexée par :  
Chemical Abstracts, base de données PASCAL

### ABONNEMENT

SCF, Martine Maman  
250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris  
Tél. : 01 40 46 71 60/66  
abonnement@lactualitechimique.org

### FABRICATION

**MAQUETTE** : Redouane Sahih, sahih.redouane@gmail.com  
Mag Design, www.magdesign.fr, mag.design@me.com  
**IMPRESSION, ROUTAGE** : N. Fortin & ses fils imprimeurs  
94800 Villejuif, fortimprimerie@wanadoo.fr

### PUBLICITÉ

FFE, 15 rue des Sablons, 75116 Paris  
Tél. : 01 53 36 20 40 – www.ffe.fr  
aurelie.vuillemin@ffe.fr

ISSN version papier 0151 9093  
ISSN version électronique 2105 2409

© SCF 2021 – Tous droits de reproduction réservés

Dépôt légal : juillet 2021

Toute représentation ou reproduction, intégrale ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur, ou des ayants droits, ou ayant cause, est illicite (loi du 11 mars 1957, alinéa 1er de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal. La loi du 11 mars 1957 n'autorise, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, que les copies et les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective d'une part, et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans le but d'exemple ou d'illustration.



© Frédérique PLAS/UMR 8260/  
CNRS Photothèque.



## Les batteries de demain

Le foisonnement scientifique lié au stockage de l'énergie est sans précédent. Les batteries sont au cœur de notre société connectée et les utilisateurs demandent toujours plus de performances. Aujourd'hui, la suprématie de la technologie lithium-ion est incontestée. Elle alimente nos portables, nos voitures et nos objets du quotidien. Cette technologie est le fruit d'innovations continues de la chimie au niveau des matériaux d'électrodes et des électrolytes. Le prix Nobel de chimie 2019 a d'ailleurs récompensé trois pionniers de la technologie Li-ion : J.B. Goodenough, M.S. Whittingham et A. Yoshino.

Cette chimie évolue en permanence, comme il en sera fait état dans ce numéro consacré aux batteries. L'engouement actuel pour la version tout-solide est notable et le Li-ion inspire des technologies dérivées plus écoresponsables, comme la technologie Na-ion qui, trente ans après son modèle, est à l'aube de la commercialisation.

Pour ce qui est du futur des batteries, l'intérêt des chimistes va se décaler des matériaux vers l'électrochimie pure pour améliorer les interfaces électrodes-électrolytes. Pourquoi ? Ce sont ces dernières qui gouvernent les performances en autonomie, en puissance, en durabilité et en vie

calendaire. Le défi est de poids en raison de leur aspect dynamique. Tout aussi important sera le développement de batteries dites « intelligentes », via l'injection de fonctionnalités de diagnostic non intrusives, mais aussi d'autoréparation faisant appel à la chimie supramoléculaire.

Enfin, un autre défi sera le recyclage des batteries, trop souvent considéré comme un procédé artisanal sans grand intérêt. Ce domaine aspire pourtant à la mise au point de procédés chimiques innovants, simples et peu coûteux, afin de récupérer directement des électrodes et matières actives sans aller jusqu'à leur décomposition chimique. Ces nouveaux piliers de la recherche sont inscrits dans le projet européen Battery 2030+.

La chimie, par ses évolutions successives, restera encore pour de nombreuses années la pierre angulaire des innovations dans le domaine des batteries. Un avenir excitant, riche en défis, comme le montrera ce dossier, s'ouvre à nous et à une nouvelle génération de chimistes voulant œuvrer à un monde plus durable.

**Jean-Marie Tarascon**

Professeur au Collège de France  
Membre de l'Académie des sciences

<b>ÉDITORIAL</b>	<b>1</b>
Les batteries de demain, par <b>J.-M. Tarascon</b>	1
<b>CLIN D'ŒIL ÉTYMOLOGIQUE</b>	<b>3</b>
À propos de la xanthine, par <b>P. Avenas</b>	3
<b>DE LA CHIMIE DU SOLIDE AUX BATTERIES DE DEMAIN</b>	<b>4</b>
<i>Coordinatrice : Sophie Tencé</i>	
Quelques moments précieux avec John B. Goodenough : « cristallisation » et chimie du solide, son héritage, par <b>M. Pouchard</b>	4
De Volta à votre smartphone : une histoire de batteries, par <b>C. Delmas</b>	9
L'électrolyte, un élément clé des batteries, par <b>F. Alloin</b> et <b>C. lojoiu</b>	16
À la découverte des matériaux d'électrode positive de batteries Na-ion, par <b>D. Carlier, J.-N. Chotard, L. Croguennec, C. Delmas, M. Guignard</b> et <b>C. Masquelier</b>	22
Les batteries au sodium : où en sommes-nous des électrodes négatives ?, par <b>L. Stievano, M.T. Sougrati</b> et <b>L. Monconduit</b>	29
La formulation des électrodes composites des batteries Li-ion : un enjeu technologique majeur, par <b>B. Lestriez, W. Porcher</b> et <b>T. Devic</b>	36
Atouts et défis des batteries Ni-MH, par <b>J. Monnier, J. Zhang, F. Cuevas</b> et <b>M. Latroche</b>	44
Les batteries « tout solide », par <b>P. Rozier, V. Seznec</b> et <b>V. Viallet</b>	52
Chimie du solide et micro-électronique : les micro-batteries 3D à ions lithium par <b>P. Roussel</b> et <b>C. Lethien</b>	58
Solutions pour un stockage électrochimique innovant et éco-responsable : les molécules et matériaux organiques redox, par <b>P. Poizot, J. Gaubicher, S. Renault, D. Guyomard</b> et <b>F. Dolhem</b>	61
<b>EN BREF</b>	<b>68</b>
<b>AGENDA</b>	<b>69</b>
<b>ACTUALITÉS DE LA SCF</b>	<b>70</b>
<b>UN POINT SUR</b>	<b>71</b>
Fiche n° 86 : La géologie inspire la synthèse de nouveaux matériaux, par <b>D. Portehault</b>	71



#### Couverture :

Crédits photos : Pile Li-ion : Black\_kira/Adobe ; Vision AVTR, Mercedes-Benz (DR).

Conception graphique : magdesign.fr



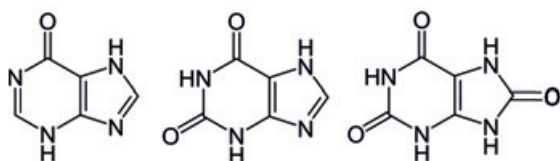
## À propos de la xanthine

Le mot *xanthine* est formé sur le grec *xanthos*, « jaune », tout comme le nom des *xanthates*, le plus souvent jaunes (cf. *L'Act. Chim.* n° 432). Ce nom *xanthine* a plusieurs usages en chimie, mais il s'applique principalement à une molécule d'une importance considérable dans le métabolisme humain, et dont il est question dans la suite.

### La xanthine et l'acide urique

Le médecin et chimiste genevois Marcet (1770-1822), devenu citoyen britannique en 1800, a travaillé à l'hôpital londonien de Finsbury, particulièrement avancé en matière de chimie médicale. Il découvre alors dans un calcul urinaire une substance nouvelle, qui donne un résidu jaune par traitement à l'acide nitrique. Dans son *Essay on the Chemical History and Medical Treatment of Calculous Disorders* de 1817, il nomme cette substance *xanthic oxide*, soit en allemand *Xanthoxyd*, que le chimiste allemand L. Gmelin remplace en 1852 par *Xanthin*, d'où *xanthine* en anglais et français. Deux ans plus tôt, le chimiste allemand Scherer avait découvert une molécule voisine, qu'il avait nommée *Hypoxanthin*, soit *hypoxanthine* en anglais et français.

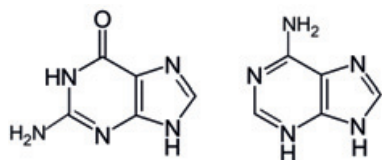
Ces molécules sont très proches de l'acide urique, découvert également dans un calcul urinaire par le chimiste suédois Scheele en 1776 sous le nom d'*acide lithique*, puis nommé *acide urique* par Fourcroy et Vauquelin en 1799.



Hypoxanthine, xanthine et acide urique.

Dans le métabolisme humain, l'hypoxanthine est normalement oxydée en xanthine et la xanthine en acide urique sous l'effet d'une enzyme, la *xanthine oxydase* (XO). La *xanthinurie* est une maladie génétique rare qui provient d'un manque de XO.

### La xanthine et les bases des acides nucléiques

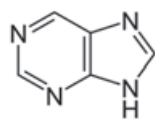


Guanine (G) et adénine (A).

Les chimistes ont étudié également le guano, c'est-à-dire les excréments d'oiseaux, de chauves-souris ou même de serpents.

Fourcroy et Vauquelin y retrouvent l'acide urique, puis le chimiste allemand Unger y découvre en 1842 une substance nouvelle qu'il nomme *xanthine de guano*, renommée ensuite *guanine*, et identifiée comme l'une des bases des acides nucléiques en 1880 par le chimiste allemand A. Kossel. En 1885, ce dernier découvre dans un extrait de pancréas une autre base d'acide nucléique qu'il nomme *adénine*, du grec *adenos*, « glande », étant donné que cette molécule ne se trouve pas seulement dans le pancréas (du grec *pankreas*, de *pan*, « tout », et *kreas*, « chair », attesté dans *l'Histoire des animaux* d'Aristote, la totalité de cet organe ayant la consistance de la chair).

### La xanthine et les café, thé, chocolat

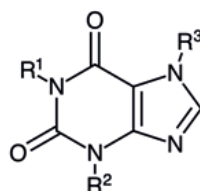


Purine.

Enfin, lors de ses travaux effectués de 1882 à 1906, Fischer montre que la xanthine fait partie d'une importante famille de molécules construites sur le même squelette moléculaire, qu'il nomme *purine* (cf. *L'Act. Chim.* n° 427-428).

Ainsi par exemple, la xanthine est une dihydro-purine-dicétone, cependant que l'adénine est une amino-purine. La xanthine, l'acide urique, sont en effet des produits de dégradation des bases nucléiques dans l'organisme.

Plus étonnant peut-être, Fischer montre que la caféine (ou *théine*, du café et du thé), la théophylline (du thé) et la théobromine (du chocolat) sont aussi des molécules puriques, et plus précisément des méthyl-xanthines. Ainsi par exemple, la caféine est une triméthyl-xanthine.



Xanthine :  $R_1 = R_2 = R_3 = H$   
 Caféine :  $R_1 = R_2 = R_3 = CH_3$   
 Théobromine :  $R_1 = H, R_2 = R_3 = CH_3$   
 Théophylline :  $R_1 = R_2 = CH_3, R_3 = H$   
 Paraxanthine :  $R_1 = R_3 = CH_3, R_2 = H$

Rappelons que le nom du *thé* apparaît dans *théine* et *théophylline*, mais pas dans *théobromine*, qui vient du nom de genre du cacaoyer, *Theobroma*, c'est-à-dire « nourriture divine », le chocolat ayant été une boisson sacrée chez les Aztèques.



Des molécules puriques dans le café, le thé et le chocolat.

### Épilogue

La xanthine de cet article est différente des *xanthophylles*, nommées aussi *xanthines végétales*, qui colorent les végétaux en jaune comme les chlorophylles les colorent en vert. Ces molécules constituent une tout autre famille chimique appartenant aux caroténoïdes. De telles xanthines végétales sont des additifs alimentaires, comme la *zéaxanthine* (extraite du maïs) ou la *flavoxanthine*, un colorant alimentaire doublement jaune puisque *flavo-* vient du latin *flavus*, « jaune ».

Pierre AVENAS,  
 ex directeur de la R & D dans l'industrie chimique.  
 pier.avenas@orange.fr

## Quelques moments précieux avec John B. Goodenough

### « Cristallisation » et chimie du solide, son héritage

**Résumé** Cet article souligne le rôle initiateur fondamental de John B. Goodenough dans la naissance de sa propre discipline, la chimie du solide, au début des années soixante. Il montre comment chimie, physique, cristallographie et thermodynamique en constituent les composantes essentielles pour expliquer les propriétés électroniques d'un solide et lui conférer un caractère prédictif, dans le cadre de ce paradigme, de plus en plus actuel, structure-liaison-propriétés. Ce rôle est illustré par quelques exemples proches du domaine de recherche de l'auteur.

**Mots-clés** **Chimie du solide, structure, liaison, propriétés électroniques.**

**Abstract** **Some precious moments with John B. Goodenough: "crystallization" and solid state chemistry, his heritage**  
This article shows the fundamental pioneering role of John B. Goodenough in the edification of its own disciplinary, solid state chemistry, at the beginning of the sixties. He pointed out how chemistry, physics, crystallography and thermodynamics may contribute together to explain the main electronic properties of a solid, in the today predictive paradigm, structure-bonding-properties. An illustration is given by personal research achievements.

**Keywords** **Solid state chemistry, structure, bonding, electronic properties.**

### Souvenirs

Huit octobre 2019, 13 h, je sors seul, épuisé, d'une longue réunion à l'Académie des sciences, téléphone fermé, et je m'arrête un instant sur un banc pont des Arts, face à la Seine. Un instinct me fait ouvrir mon portable ; un message de Suisse de mon fils François, laconique, sibyllin, mais porteur d'une joie immense : « John, il l'a eu ! ». J'ai réalisé alors que la longue attente – plus de trente ans – des amis de John Goodenough venait d'aboutir enfin, concrétisant tous leurs espoirs, leurs propositions à Stockholm : John devenait le premier lauréat Nobel de notre jeune discipline, déjà cinquantenaire, la chimie du solide.

Seul avec mes pensées, j'ai alors revu défiler ces moments précieux, magiques, de mes rencontres avec lui. La première, à Bordeaux, lors de sa conférence de septembre 1964 où j'ai compris immédiatement ce que serait le fil rouge de mes recherches futures, dans l'esprit de l'esquisse que m'en avait tracée cinq ans plus tôt Paul Hagemuller pour entrer dans son laboratoire. Puis ce fut, quatre ans plus tard, ces visites à Boston, au Lincoln Laboratory, à une heure à peine de voiture de Providence où j'étais venu apprendre auprès de son ami Aaron Wold comment faire croître des cristaux d'oxyde par transport chimique en phase vapeur. Nous parlions de non-stoechiométrie, de ses grands noms, Arne Magnéli, Dave Wadsley ; il m'expliquait l'ordre orbital des bronzes oxygénés de vanadium pour situer les électrons et leur passage de localisé à délocalisé avec le taux croissant d'intercalation d'atomes de cuivre, ce que nous recherchions, en équipe à Bordeaux, avec André Casalot et Jean Galy. Il évoquait souvent les problèmes d'énergie, la conductivité ionique, les batteries tout solide, les piles à combustible...

J'ai revu ces heures chaleureuses d'octobre 1968 passées avec John et Irène dans leur maison de campagne du New Hampshire, à la fin de l'été indien, déjà paré de quelques flocons de neige ; j'ai revécu après cette joie de John, à Bordeaux, au milieu de ma propre famille, des jeux de mes enfants.

Comment oublier aussi ces instants magiques, quatre années plus tard, au laboratoire de Bordeaux, avec John, Nevill Mott – pas encore lauréat Nobel de physique –, Paul Hagemuller et Gérard Demazeau, penchés sur les courbes de susceptibilité magnétique de nos deux « jumeaux » apparents,  $\text{LaNiO}_3$  et  $\text{LaCuO}_3$ , pour tenter de justifier leur profonde différence de comportement malgré leur grande similitude structurale, le premier synthétisé dix ans plus tôt par Aaron et John, le second tout juste sorti de nos « belts », mais dont nous ignorions alors qu'il aurait une illustre descendance... [1].

J'ai ressenti aussi cette fierté partagée avec John lorsque, vingt ans plus tard, en 1992, nous entrions ensemble à l'Académie des sciences avec le soutien chargé d'une longue amitié de ce grand ami disparu, Jean Rouxel.

Quinze ans plus tard (2007), John représentait la chimie du solide à l'anniversaire de notre Société Chimique de France ; il nous parla des nickelates de terres rares et de leur transition isolant/métal, sujet déjà ancien et que j'évoquerai par la suite, mais qui vient de renaître avec fracas. On m'avait pourtant objecté l'âge de John à l'époque... Et pourtant, malgré ses 94 ans, il est venu encore une fois, en 2019, m'apporter la joie et l'émotion de sa présence à Bordeaux pour saluer une dernière fois l'œuvre scientifique de son ami Paul Hagemuller disparu.

### Chimie du solide

#### Les prémices

Au début du XX<sup>e</sup> siècle, la chimie non organique était axée pour l'essentiel sur la découverte d'éléments nouveaux comme les gaz rares (Ramsay), le fluor (Moissan), les terres rares (Urbain), ou les éléments radioactifs comme le radium et le polonium du couple Curie, concrétisés par la série de prix Nobel en 1904, 1906 et 1911. La période d'après la Grande guerre fut davantage tournée vers une chimie structurale après la découverte de la diffraction des rayons X par les cristaux (Laue, Bragg, Ewald), notamment au Royaume-Uni avec les macromolécules biologiques (Perutz, prix Nobel



en 1962), et l'étude de la liaison chimique, véritable « métissage » entre chimistes et physiciens (de Broglie, Dirac, Heitler, Hund, Hückel, London, Mulliken...) grâce aux succès de la mécanique quantique. Dès 1939, Evans décrivait une chimie structurale, science d'abord descriptive, basée sur la détermination des structures par RX et l'interprétation des propriétés chimiques et physiques en découlant [2]. La même année, Pauling publiait son célèbre ouvrage, *The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals*, c'est-à-dire sa vision de type lien de valence face à celle des orbitales moléculaires de Mulliken.

Et en France dans tout cela ?

À la fin du XIX<sup>e</sup> siècle, la chimie non organique était structurée autour de trois grands « ancêtres », Charles Friedel, Henri Moissan et Henri Le Chatelier, puis de leurs élèves respectifs, Georges Urbain puis André Chrétien, Paul Lebeau puis Louis Hackspill et Georges Chaudron. Ces « seigneurs » de la chimie minérale [2] firent la plupart du temps carrière avec des allers-retours Paris/Province/Paris pour terminer en occupant l'une ou l'autre des chaires de la Sorbonne, du Collège de France ou des Grandes écoles d'ingénieurs, très liées au monde de l'industrie et dont le prestige suivait la classification d'Auguste Comte, chimie générale > chimie minérale > chimie des applications.

À la Sorbonne, André Chrétien, chimiste de synthèse en solution, peu sensible aux apports de la physique, de la mécanique quantique et des applications, succède en 1951 à Louis Hackspill, de portrait diamétralement opposé : ardent défenseur des applications de la chimie et des collaborations entre chimistes et physiciens. Le rôle de Chaudron dans le développement en France de la chimie minérale est sans doute l'un des plus importants ; après une thèse célèbre sur les équilibres thermodynamiques entre le fer et ses oxydes avec une phase gazeuse d'oxydoréduction contrôlée  $H_2/H_2O$  ou  $CO/CO_2$ , (les fameux diagrammes de Chaudron), puis l'occupation d'une chaire de chimie industrielle à Lille, Chaudron apparaît alors comme le véritable créateur d'une chimie métallurgique moderne (solutions solides, non-stoechiométrie, transitions de phases, propriétés mécaniques, magnétiques...), c'est un chef d'École admiré, voire redouté, en particulier après son arrivée en 1939 à la direction du Laboratoire central des traitements qu'il transforme en 1953 en Centre d'études de chimie métallurgique de Vitry (CECM). J. Bénard, A. Michel, P. Lacombe et R. Collongues, ses principaux élèves, construiront autour de lui un véritable empire.

Chaudron organise à partir de 1948 une série de colloques internationaux (avec des cristallographes suédois) sur la réactivité des solides, mais qui n'arriveront pas cependant à englober l'ensemble des composantes de la future chimie du solide, en particulier celle de la liaison chimique.

À la fin des années cinquante, la chimie minérale française est clivée entre ses familles ancestrales, la « Chaudronnerie » et la « Chrétienté », avec quelques satellites comme autour d'Andrieux ou d'Aubry à Grenoble (élèves de Paul Pascal), ou de Félix Trombe à l'Institut de Chimie de Paris.

Au sein de ce bouillonnement de thématiques, de pratiques, d'idées et de collaborations souvent bilatérales, aucune structuration disciplinaire ne semblait devoir se dessiner

### La cristallisation (1964)

À la suite d'un voyage d'étude en Allemagne avec l'ensemble de son laboratoire rennais au printemps 1960 auprès des principaux minéralistes allemands (Klemm, Schäfer à Munster,



John Goodenough au congrès de Bordeaux de 1964 présentant la transition structurale et électronique de l'oxyde de vanadium,  $VO_2$ .

Scholder à Karlsruhe, Rabenau à Aix-la-Chapelle...), Paul Hagemuller organise à Bordeaux en septembre 1964, avec le soutien du CNRS, un important colloque sur les « composés oxygénés des éléments de transition à l'état solide » réunissant plus de 200 participants dont une trentaine d'étrangers, en majorité américains et allemands (ceux-là mêmes visités en 1960). La communauté en est volontairement large : des physiciens comme Aigrain, Bertaut, Guillaud, Suchet, Rodot ; des chimistes minéralistes bordelais et allemands, mais aussi de l'Hexagone comme Prigent, Caro, Flahaut ; des métallurgistes de l'École Chaudron comme Bénard, Michel, Lacombe, Collongues ; des thermodynamiciens comme Kubachewsky ; des cristallographes comme S. Anderson (Magnéli), Görter ; des chimistes des matériaux comme Goodenough, Roy, Wold, et même des chimistes en solution comme Pàris...

C'est devant cet aéropage composite que John Goodenough (figure) présenta sa communication sur la transition métal/non métal de l'oxyde de vanadium,  $VO_2$ , au voisinage de l'ambiante. John rappela d'abord son faible domaine de non-stoechiométrie en oxygène,  $VO_{2-x}$ , dans un diagramme de phases bordé par les oxydes  $V_nO_{(2n-1)}$  à plans de glissement ordonnés (oxydes de Magnéli), phases synthétisées grâce aux équilibres thermodynamiques de type Chaudron utilisés pour la métallurgie du fer. Puis il s'adressa aux cristallographes pour décrire la brisure de symétrie à la transition (tétraгонаle  $P4/mnm$ , type rutile,  $\rightarrow$  monoclinique  $P2_1/c$ ) en dessous de  $\approx 40^\circ C$ . Il se tourna alors vers ses collègues minéralistes pour

montrer comment se distordait l'octaèdre  $VO_6$ , entraînant la levée de dégénérescence de la bande  $\pi^*_{t_{2g}}$  en un singulet  $b_{2g}$  (occupé par l'électron  $3d^1$ ) et un doublet  $e_g$  (vide) traduisant un ordre orbitalaire. Tourné vers les physiciens, il souligna que la périodicité doublait selon l'axe  $c$ ; la bande  $\pi^*_{b_{2g}}$  à demi remplie de l'état métallique correspondant alors à une instabilité de type Peierls entraînait son éclatement en deux sous-bandes dont la plus stable, pleine, était à l'origine de l'état isolant à basse température. Revenant vers les chimistes, John montra alors comment cet éclatement de bande traduisait en fait la formation de dimères au sein des files de vanadium, les distances V-V les plus courtes correspondant à une accumulation de densité électronique (états liants), les plus longues à une surface nodale d'anti-liaison. Bref, comment la structure de bandes des physiciens et la liaison chimique (des chimistes...) constituaient deux regards complémentaires sur la structure atomique et électronique d'un même solide. John évoqua ensuite quelques applications potentielles d'un tel matériau, filtre infrarouge (isolant transparent, métal opaque) si on pouvait en faire des couches minces non fragiles à la transition, régulateur de température...

Ainsi, parmi le vaste auditoire présent, chacun avait pu trouver sa place, celle de sa propre sous-discipline.

En évoquant aujourd'hui ces instants magiques me viennent à l'esprit ces souvenirs de cristallogenèse que nous, chimistes, connaissons bien, ceux d'un creuset où la fusion de trop de composants n'arrive pas au refroidissement à former le cristal complexe, nouveau, porteur des propriétés attendues, mais laissant cristalliser çà et là quelques binaires ou ternaires isolés, conséquence d'affinités locales fortes... Mais si dans ce mélange en fusion nous y introduisons lors du refroidissement un germe monocristallin, un exemple de l'organisation recherchée où chaque composante a sa place, alors un magnifique cristal pouvait suivre cette organisation initiale et croître. En ce jour de septembre 1964, je crois que John Goodenough fut ce germe initiateur ! La chimie du solide venait de « cristalliser », enfin.

## L'héritage de John Goodenough

Ce dossier dédié à John traite essentiellement de deux problèmes : les batteries lithium et l'explosion récente de leurs applications – objet du prix Nobel 2019 –, et ses apports plus anciens sur le magnétisme, les règles connues sous le vocable « règles de Goodenough-Kanamori ». Je présenterai ici simplement l'influence fondamentale de John dans la compréhension des propriétés de transport électronique et dans l'édification d'une cristallogénie déductive.

En dessous d'une certaine distance critique  $R_c$ , définie empiriquement et variant avec le numéro atomique  $Z$ , le recouvrement direct des orbitales atomiques d'un ion de transition forme une bande suffisamment large pour entraîner la délocalisation électronique des porteurs de charge ; c'était le cas de  $VO_2$ .

De même, l'hybridation covalente cation/anion traduite par son intégrale de résonance critique  $\beta_{M-X}^C$  conduit à une bande de conduction suffisamment large ( $W \propto \beta$ ) permettant aussi une autre forme, indirecte, de délocalisation électronique. Celle-ci fait intervenir d'autres paramètres comme la différence d'énergie  $\Delta E$  entre orbitales atomiques du cation et de l'anion, ou l'angle de liaison M-X-M et l'intégrale de recouvrement  $S_{M-X}$ .

En cristallogénie, la recherche de degré d'oxydation rare et instable impose d'y apporter toutes les stabilisations possibles, intra-atomiques comme inter-atomiques.

Les premières sont courantes, comme les règles de Goldschmidt ( $t = R_M/R_X$  régit la coordinence de M) ou celles de Jahn-Teller, associant déformation de l'environnement et structure électronique locale. John compléta cette approche par de nouvelles règles comme la notion d'ordre orbital pour des sites cationiques distordus, ou le rôle des liaisons concurrentielles lorsqu'un anion a deux voisins différents et partage donc inégalement ses orbitales de liaison – on peut par exemple stabiliser le cobalt +III ( $3d^6$ ) à spin fort  $t_{2g}^4 e_g^2$ ,  $S = 2$ , ou à spin faible  $t_{2g}^6 e_g^0$ ,  $S = 0$ , dans des pérovskites oxygénées grâce à l'alternance Sb-O-Co ou Li-O-Co respectivement, la grande covalence de la liaison  $Sb^{+V}-O$  ne permettant qu'une faible anti-liaison à celle de Co-O ; dans le cas du lithium plus volumineux, on parlera de « pression chimique ».

Mais c'est aussi la délocalisation électronique qui peut contribuer à une telle stabilisation, et ceci dans deux cas :

- le bas de la bande de conduction est limité, par symétrie, à des états de non-liaison, c'est-à-dire à l'intégrale de Coulomb  $H_{d-d}$  du métal, alors que ces mêmes états sont soumis à une anti-liaison forte dans les molécules ;

- le théorème du viriel nous dit que l'énergie totale (cinétique  $E_c$  + potentielle  $E_p$ ) est égale, pour un système en équilibre, à son énergie cinétique changée de signe ( $-E_c$ ). Augmenter l'énergie cinétique des électrons est donc stabilisant.

Les bronzes oxygénés de tungstène comme  $Na_xWO_3$  qui contiennent du  $W^{+V}$ ,  $5d^1$ , peu stable, sont connus depuis deux siècles ; ils sont métalliques (Hautefeuille)...

Ces quelques considérations générales, non exhaustives, ont constitué le fil rouge des « solidistes » des années soixante et soixante-dix.

Je propose ici quelques exemples choisis dans mon proche environnement bordelais, mais qui pourraient tout aussi bien venir de Nantes (Rouxel), de Caen (Raveau), de Rennes (Prigent, Lucas), d'Amiens (Tarascon), de Lille, Strasbourg ou Paris...

## Désaccord Sienko-Goodenough sur les bronzes oxygénés de tungstène

Pour Mike Sienko, la conductivité métallique des bronzes de tungstène résulte d'un recouvrement direct des orbitales  $5d$ ,  $t_{2g}$  de chaque atome de tungstène ; pour John, au contraire, elle résulte d'un recouvrement indirect par l'intermédiaire des orbitales  $2p_\pi$  de l'oxygène médian. Pour entrer dans ce débat, J.P. Doumerc [3] remplaça des atomes d'oxygène par des atomes de fluor, plus électronégatifs ( $Na_xWO_{3-x}F_x$  vs.  $Na_{2x}WO_3$ ), et observa la diminution de conductivité attendue ; nous le dîmes à John qui nous répliqua que c'était peut-être aussi dû à une localisation d'Anderson découlant du désordre introduit... Quelques années plus tard cependant, nous trouvâmes une solution très satisfaisante, un peu à la « normande », Mike et John avaient raison tous les deux : Mike, pour les faibles valeurs de  $x$  où le niveau de Fermi, très bas, est très proche de  $\Gamma$ , centre de la zone de Brillouin où la symétrie de translation (paire) s'oppose à la symétrie de l'OA du tungstène (impaire), rendant son hybridation interdite avec  $O 2p_\pi$  ; John, pour les valeurs élevées de  $x$  grâce auxquelles cette participation devenait possible et de plus en plus notable au fur et à mesure que le niveau de Fermi s'éloignait du centre de zone  $\Gamma$ . Notre amitié pour ces



deux grands noms de la chimie du solide à ses débuts était sauve !

### Oxydes ternaires du tungstène +V, $MWO_4$ (M = Al, Cr, Ga)

À la suite de la présentation de John en 1964, les travaux sur  $VO_2$  prirent une grande ampleur aux États-Unis (IBM) et en France (Orsay, Bordeaux), conduisant à des collaborations nouvelles entre physiciens et chimistes et à la découverte de nouvelles structures dérivées où, par exemple, une file sur deux seulement de vanadium est dimérisée en liaison métal-métal, l'autre étant régulière; en quelque sorte une forme intermédiaire entre HT et BT (A. Marezzi). L'occasion était belle de poursuivre le raisonnement de John et montrer que l'on pouvait aussi stabiliser un degré d'oxydation rare comme ( $W^{+V}$ ) par un autre effet que la métallicité, celui de paires métal-métal stabilisantes dans l'une des deux files, l'autre contenant des ions trivalents sphériques comme  $Al^{3+}$  ou  $Cr^{3+}$  (J.P. Doumerc) [4]. Un premier pas en quelque sorte vers la chimie inorganique des clusters...

### Nickelates de type pérovskite,

#### $LnNiO_3$ (Ln = terres rares, Nd... Lu, Y)

En 1964, seul le nickelate trivalent  $LaNiO_3$  était connu. Sa structure de type pérovskite, seulement légèrement distordue, induisait un état de spin faible,  $t_{2g}^6 e_g^1$ , une bande  $\sigma^* e_g$  au quart remplie et un état métallique. En 1969 à Bordeaux, G. Demazeau démarrait ses travaux de thèse par la mise au point au laboratoire d'une technique de synthèse sous haute pression (Belt) d'oxygène (décomposition de  $KClO_3$ ). Pour illustrer la pensée de John, deux questions vinrent naturellement à l'esprit: existe-t-il une famille entière de nickelates jusqu'à l'yttrium, puisque le facteur de tolérance  $t$  diminuant avec la taille de la terre rare devait, au-delà d'une certaine limite, créer de l'instabilité, et si oui, l'état métallique serait-il conservé? Dès 1972, nous avons les réponses à ces deux questions. La famille des nickelates existait bien, jusqu'aux plus petites terres rares (Lu, Y), comme pour les ferrites bien connus, avec le même basculement alterné des octaèdres  $NiO_6$  (symétrie orthorhombique) pour les petites terres rares et la fermeture progressive de l'angle de liaison Ni-O-Ni ( $\beta \ll 180^\circ$ ). De métallique (La), les phases devenaient alors isolantes et antiferromagnétiques selon les prédictions des règles de Goodenough ( $\beta < \beta_c$ ) [5]. Dans un second temps, ces nickelates firent l'objet d'études plus poussées (Lacorre et Torrance à IBM San José). Ils sont devenus aujourd'hui un cas d'école pour les transitions métal-non métal. L'un de ses membres,  $NdNiO_3$ , dopé par Sr, réduit par  $CaH_2$  en pérovskite lamellaire  $Nd_{1-x}Sr_xNiO_2$ , et épitaxié en couche mince sur  $SrTiO_3$ , vient d'être démontré supraconducteur et de relancer le questionnement de l'origine de cette propriété.

### Cristallochimie des ferrites pérovskites non stoechiométriques

John Goodenough fut le premier à remarquer que la structure Brownmillérite du ferrite  $Ca_2Fe_2O_5$ , dérivée de celle de la pérovskite par lacunes d'oxygène ( $CaFeO_{2.50}$ ), pouvait se décrire comme la succession ordonnée 1:1 (ou « intergrowth ») de feuillettes d'octaèdres  $FeO_6$  à sommets communs et de feuillettes formées par des files de tétraèdres  $FeO_4$ . Ces deux types de coordinence,  $O_h$  et  $T_d$ , résultant de la sphéricité de l'ion  $Fe^{3+}$  ( $3d^5$ ) insensible à toute distorsion stabilisante par le champ cristallin. Au cours de la préparation de sa thèse et suivant cette idée, J.C. Grenier [6-7] imagine que

pour des taux en lacune d'oxygène plus faibles, inférieurs à 0,50, un ordre entre plans d'octaèdres (O) et plans de tétraèdres (T) puisse exister avec une succession différente comme par exemple 2:1 (OO-T), 3:1 (OOO-T), etc., tant que le fer resterait trivalent. Il synthétisa pour cela les solutions solides  $CaFeO_{2.5}/LaFeO_3$  et vérifia par microscopie électronique (M. Alario-Franco et P. Caro) et résonance Mössbauer du  $^{57}Fe$  (F. Ménil) le bien-fondé de cette hypothèse. Une nouvelle famille de pérovskites lacunaires et lamellaires venait ainsi de voir le jour dès 1977, concrétisant une idée cristallochimique de John et préfigurant celle des cuprates à venir dix ans plus tard.

### Cuprates trivalents,

#### les ancêtres des supraconducteurs à haute $T_c$

En 1970, aucun cuprate trivalent ( $Cu^{+III}$ ) n'était alors connu malgré son caractère iso-électronique des nickelates  $Ni^{+II}$  ( $3d^8$ ). Seuls Klemm et Hoppe avaient synthétisé au préalable des phases  $MCuO_2$  (M = Na, K) avec une coordinence plan-carré du cuivre de type  $d^8$  à spin faible. Ils nous en avaient parlé en 1960 et 64. Mais les idées de John sur le rôle important de la covalence de la liaison M-O, croissante avec Z le long de la série 3d, et de l'anti-liaison des états de haut de bande, nous incitaient à penser qu'en y créant des trous, nous stabiliserions cette valence élevée et inusuelle par métallicité, aidés de surcroît par les hautes pressions d'oxygène de Demazeau. Trois types de synthèse furent alors envisagées:  $LaCuO_3$  comme pérovskite 3D métallique;  $La_2Li_{1/2}Cu_{1/2}O_4$ , phase de type Ruddlesden-Popper 2D ( $A_2BO_4$ ), où l'ordre lithium-cuivre 1:1 accentuerait la pression (chimique) et stabiliserait la coordinence plan-carré du Cu; et  $LaSrCuO_4$  pour voir si une métallicité 2D pouvait surpasser cette tendance à une distorsion de type Jahn-Teller  $D_{4h}$  isolante.

Toutes ces prévisions fondées sur la base des idées de John exprimées dix ans plus tôt se révélèrent exactes:  $LaCuO_3$ , rhomboédrique, était bien métallique;  $La_2Li_{1/2}Cu_{1/2}O_4$  était bien diamagnétique ( $S = 0$ ) et isolant; et  $LaSrCuO_4$  privilégiait métallicité à distorsion [8-10]. Il sera, après dix ans, le précurseur oxydé (+III) des cuprates à valence mixte (+II/III) de Raveau *et al.* [11]; suivi treize ans après sa découverte de celle des supraconducteurs de Bednorz et Müller. John était passionné par ces nouvelles phases qui concrétisaient ses idées, comme Nevill Mott d'ailleurs, qui venaient l'un et l'autre à cette période, régulièrement, nous rendre visite à Bordeaux et qui nous firent l'honneur de publications communes [10].

### Les règles du « tailleur »

Les règles du « tailleur », exprimées ainsi à la fin des années soixante, sont nées entre nous, empiriquement, qualitativement, pour répondre à cette question simple: comment stabiliser dans un composé une valence inusuelle, instable, d'un élément de transition?

Certaines étaient déjà courantes pour tout chimiste inorganicien (facteur  $t$  de Goldschmidt, règles de Jahn-Teller), d'autres beaucoup moins, comme ce rôle de la pression, physique comme chimique, sur la coordinence, et cet exemple simple du  $Si^{+IV}$  au sein des silicates, tétraédrique sous nos pieds, octaédrique dans le manteau terrestre profond;  $Si^{4+}$  et  $O^{2-}$  sont iso-électroniques mais le premier est trente fois moins volumineux que le second qui va donc seul accommoder la diminution de taille due à la pression, et augmenter t...

Ces règles se classent en deux groupes, concernant l'espace réel (r-space) et l'espace réciproque des physiciens (k-space) :  
 - r-space : adapter l'environnement de chaque atome, cation comme anion – taille, symétrie, polarisabilité (dureté de Pearson du chimiste) –, à la configuration électronique de l'autre ion à stabiliser ; utiliser pour cela la pression chimique et les liaisons concurrentielles. Par exemple, offrir au  $\text{Fe}^{+V}$  ( $3d^3$ ) un site octaédrique avec la configuration stabilisante  $t_{2g}^3 e_g^0$  plutôt que tétraédrique  $e^2 t_2^1$  en augmentant la pression chimique par un ordre 1:1, Li /Fe, ou encore stabiliser l'état de spin faible ( $S = 0$ ) ou fort ( $S = 2$ ) du  $\text{Co}^{3+}$  ( $t_{2g}^6 e_g^0$ ) comme vu précédemment...

Pour les cations  $d^1$ , voire  $d^2$  et les anions  $p^5$ , créer des liaisons cation-cation ou anion-anion par mise en commun d'électrons (cluster) ou de trous (polysulfure, peroxyde), respectivement.

- k-space : tirer parti du caractère quasi non anti-liant du bas d'une bande de conduction, ou du caractère fortement anti-liant de son haut, pour la remplir partiellement d'électrons ou la vider (trous) respectivement (métal « n » ou « p ») ; l'énergie cinétique des porteurs de charge entraînant un surcroît d'énergie totale. Au-delà d'un certain taux, ces porteurs peuvent « cristalliser » en liaison – ou anti-liaison – associée à des distorsions structurales (cf. les chalcogénures métalliques ou isolants (pyrites) de l'Ecole J. Rouxel à Nantes).

Ce survol rapide des débuts de la chimie du solide des années 1960-70, inspirés par l'approche interdisciplinaire de John Goodenough, s'inscrit dans le paradigme aujourd'hui classique et évident, « structure-liaison-propriétés », qui ouvre à notre discipline l'ère d'une chimie prédictive et revalorisée dans la vision des sciences d'Auguste Comte.

Merci à vous, John, d'avoir été, et d'être toujours, ce rassembleur de notre communauté et ce phare qui nous a si longtemps guidés.

[1] J.G. Bednorz, K.A. Müller, Possible high  $T_c$  superconductivity in the Ba-La-Cu-O system, *Z. Phys. B: Condens. Matter*, **1986**, 64, p. 189-193.

[2] P. Teissier, *Une histoire de la chimie du solide : synthèses, formes, identités*, Hermann, **2014**.

[3] J.P. Doumerc, M. Pouchard, Une nouvelle famille de composés minéraux : les bronzes oxyfluorés de tungstène  $\text{Na}_x\text{WO}_3\text{-xFx}$ , *C.R. Acad. Sc.*, **1970**, 270, p. 547.

[4] J.P. Doumerc, M. Vlasse, M. Pouchard, P. Hagenmuller, Synthèse, croissance cristalline, propriétés structurales et physiques d'un nouveau tungstate +V d'aluminium  $\text{AlWO}_4$ , *J. Sol. State Chem.*, **1975**, 14, p. 144-151.

[5] G. Demazeau, A. Marbeuf, M. Pouchard, P. Hagenmuller, J.B. Goodenough, Synthesis, structure and magnetic study of new family of oxygenated nickel (III) compounds, *C.R. Acad. Sc.*, **1971**, 273, p. 2163.

[6] M. Pouchard, J.C. Grenier, Vacancy ordering in oxygen-deficient perovskite-related ferrites, *C.R. Acad. Sc.*, **1977**, 284, p. 311.

[7] J.C. Grenier, M. Pouchard, Sur quelques phases dérivées du ferrite de calcium et de lanthane  $\text{Ca}_2\text{LaFe}_3\text{O}_8$ , *C.R. Acad. Sc.*, **1979**, 288, p. 41.

[8] G. Demazeau, C. Parent, M. Pouchard et P. Hagenmuller, Sur deux nouvelles phases oxygénées du cuivre trivalent:  $\text{LaCuO}_3$  et  $\text{La}_2\text{Li}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}\text{O}_4$ , *Mat. Res. Bull.*, **1972**, 7, p. 913-920.

[9] J.B. Goodenough, G. Demazeau, M. Pouchard, P. Hagenmuller, Sur une nouvelle phase oxygénée du cuivre +III :  $\text{SrLaCuO}_4$ , *J. Sol. State Chem.*, **1973**, 8, p. 325-330.

[10] J.B. Goodenough, N.F. Mott, M. Pouchard, G. Demazeau, P. Hagenmuller, Étude comparative du comportement magnétique des phases  $\text{LaNiO}_3$  et  $\text{LaCuO}_3$ , *Mat. Res. Bull.*, **1973**, 8, p. 647-655.

[11] N. Nguyen, F. Studer, B. Raveau, Oxydes ternaires de cuivre à valence mixte de type  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  déficitaires en oxygène : évolution progressive d'un état semi-conducteur vers un état semi-métallique des oxydes  $\text{La}_2\text{-xSr}_x\text{CuO}_4\text{-x}_2+\delta$ , *J. Phys. Chem. Solids*, **1983**, 44, p. 389-400.

**Michel POUCHARD\***,

Membre de l'Académie des sciences, professeur émérite, Université de Bordeaux, Institut de Chimie de la Matière Condensée (ICMCB, CNRS), Pessac.

\*michel.pouchard@icmcb.cnrs.fr

45  
**Sc**  
21

Culture  
**iencesChimie**



ENS



MINISTÈRE  
DE L'ÉDUCATION  
NATIONALE, DE  
L'ENSEIGNEMENT  
SUPÉRIEUR ET DE  
LA RECHERCHE

Mis à disposition  
**CAPES et  
AGRÉGATION**  
aux épreuves orales

Site de ressources en **Chimie** pour les enseignants

Thèmes en lien avec les  
**PROGRAMMES  
D'ENSEIGNEMENT**

Contenu validé par des  
**CHERCHEURS**

Articles, Vidéos, Diaporamas  
**AGENDA, ACTUALITÉS**  
événements, conférences, parutions  
scientifiques...

**http://culturesciences.chimie.ens.fr**



## De Volta à votre smartphone : une histoire de batteries

**Résumé** L'histoire des piles et batteries est un exemple typique du passage de la recherche pure, découverte souvent fortuite d'un phénomène naturel conduisant à une explication scientifique, à une recherche plus appliquée. Les propriétés ainsi découvertes ouvrent alors la voie à des systèmes qui n'avaient jamais été envisagés auparavant. On passe ainsi de l'empirique au rationnel via la physique, la chimie et la technologie. Le stockage de l'électricité a permis le développement de l'informatique et de la téléphonie nomade, et plus récemment des véhicules électriques. La recherche sur les batteries vise à améliorer leurs performances, mais conduit aussi à mieux comprendre les propriétés physico-chimiques des matériaux. Elle ouvre la voie à de nouveaux matériaux via des études physico-chimiques des réactions réversibles impliquant des phases métastables qui conduiront demain à de nouvelles applications. Cet article présente l'évolution de deux siècles de recherche qui, ouvrant la voie à une aventure industrielle, vont contribuer à la lutte contre le réchauffement climatique.

**Mots-clés** Batteries, histoire, stockage, électricité, matériaux, Li-ion, Na-ion.

**Abstract** From Volta to your smartphone: a story of batteries

The story of the primary and secondary batteries is the very example of the change from basic to applied research. The discovery of a natural phenomenon leads to a scientific explanation, then opening the way to new applications that had never been considered before. It thus goes from empirical to rational through physics, chemistry and technology. Electricity storage allowed the development of nomadic computing and telephony, followed more recently by electrical vehicles. If most of the research is focused on the improvement of performances, the contribution to basic sciences is nevertheless very important. New materials are obtained through the study of the chemical reactions involving metastable materials that will lead to new applications. This article presents the evolution of two centuries of research that, paving the way for an industrial adventure, will contribute to the fight against global warming.

**Keywords** Batteries, history, electricity storage, materials, Li-ion, Na-ion.

L'attribution en 2019 du prix Nobel de chimie à Stanley Whittingham, John Goodenough et Akira Yoshino a souligné l'importance des batteries lithium-ion dans notre vie de tous les jours. Elles ont permis le développement de l'électronique portable à l'échelle mondiale et, demain, celui du véhicule électrique. Bientôt, leurs homologues au sodium contribueront au développement de l'énergie d'origine photovoltaïque par le lissage de la production. Pour l'utilisateur, une batterie est une boîte permettant de stocker du courant électrique via des réactions chimiques de type redox. Une réaction produit des électrons à une électrode alors qu'une autre réaction les absorbe à l'autre électrode. Ce transfert électronique requiert un transfert ionique entre les deux électrodes pour maintenir la neutralité des matériaux. En deux siècles, une succession d'inventions a conduit à diverses configurations d'électrodes, passant de l'empirique au rationnel, tout en reposant sur des bases scientifiques qui évoluaient constamment.

### Les premiers pas : de la grenouille de Galvani aux premières voitures électriques

Suite aux découvertes de L. Galvani qui avait constaté que le contact de deux électrodes pouvait provoquer une contraction musculaire sur une grenouille, A. Volta a montré que l'énergie provenait des électrodes. En empilant des cellules constituées de plaques de zinc et de cuivre (les électrodes) séparées par une solution électrolytique, il a réalisé la première pile électrochimique qui simulait l'expérience de Galvani. M. Faraday, qui avait découvert les lois de l'électrolyse, a expliqué les phénomènes mis en jeu dans la pile Volta.

J. Daniell, en utilisant un pont chimique entre les deux électrodes (Cu et Zn) plongeant dans des solutions de sulfate, a ouvert la voie aux piles électrochimiques utilisables dans les premiers télégraphes.

En 1835, T. Davenport construisait le premier « véhicule » électrique alimenté par une pile Volta qui conduira à la voiture électrique. La contribution de G. Planté a été essentielle ; il a fabriqué la première batterie rechargeable (la batterie au plomb) qui a permis le développement des premières voitures électriques au début du XX<sup>e</sup> siècle. Ces batteries sont encore très utilisées dans le monde (98 millions de voitures construites en 2018 ont une batterie au plomb). Aujourd'hui, tous les sous-marins (même nucléaires) ont des batteries au plomb. Dans cette batterie, il y a des réactions de reconstruction structurale aux électrodes qui limitent la durée de vie des batteries.

### Les batteries alcalines : d'un bloc de sécurité à la Prius et à la Station spatiale internationale

En 1899 W. Jungner inventait les batteries alcalines (nickel-cadmium et nickel-fer). Cette dernière a été optimisée en 1901 par T. Edison pour la voiture électrique. Les batteries Ni-Cd sont constituées d'une électrode négative de  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  et d'une électrode positive de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  séparées par une solution concentrée de KOH. Lors de la charge,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  est oxydé en  $\text{NiOOH}$  tandis que  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  est réduit en formant du cadmium métal. Un transfert d'ions  $\text{OH}^-$  dans l'électrolyte compense le transfert d'électrons à l'extérieur de la batterie. Alors qu'une réaction classique de reconstruction a lieu à l'électrode négative, une réaction d'intercalation de protons

se produit à l'électrode positive. Ce mécanisme, compris très longtemps après, permet une excellente réversibilité du processus car la réaction d'intercalation ne produit pas de modification structurale importante ; il est aujourd'hui à la base de toutes les nouvelles générations de batteries. Selon la technologie de construction, ces batteries ont des applications très diversifiées : blocs de sécurité, maintenus en permanence à l'état chargé et permettant ainsi de pallier à une défaillance du réseau électrique ; démarrage des génératrices des avions (décharge complète en moins de 2 min) ; alimentation des satellites en orbite – SPOT : le premier satellite français d'observation de la Terre (27 000 cycles en cinq ans). Il faut remarquer qu'un avion sur deux dans le monde utilise une batterie Saft. Cette société, créée il a cent ans, est le plus important producteur européen de batteries à haute densité d'énergie.

Les recherches sur le stockage électrochimique de l'hydrogène dans des matériaux intermétalliques à base de terres rares réalisées dans les laboratoires Battelle ont conduit à la batterie Ni-MH qui dérive de la batterie Ni-Cd par remplacement de l'hydroxyde de cadmium par un alliage de type  $\text{LaNi}_5$ . Dans les années 1970, les équipes de G. Bronoel et de A. Percheron-Guégan ont réalisé des avancées significatives en collaboration avec Saft [1]. Cette batterie, dans laquelle le transfert de protons conduit à deux réactions d'intercalation-déintercalation, peut être considérée comme une batterie « proton-ion », l'ancêtre de la batterie Li-ion. Elle a été utilisée dans les premières générations de véhicules hybrides Toyota Prius. Une autre variante a été utilisée pour des applications spatiales nécessitant une très longue durée de vie (télescope Hubble et ISS) : la batterie Ni-H<sub>2</sub>. Dans cette technologie, à l'électrode négative de type pile à combustible, la réaction  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2$  absorbe (ou produit) les protons venant (ou allant) de l'électrode positive d'hydroxyde de nickel. L'hydrogène gazeux formé pendant la charge est stocké dans la batterie (75 bar). Cette technologie complexe, qui nécessite des transferts gaz/liquide et liquide/solide, conduit à une durée de vie exceptionnelle. Elle a été développée par Eagle Picher et Saft dans les années 1990. La première génération de batteries du télescope spatial Hubble a été remplacée au bout de dix-huit ans (100 000 cycles). Il faut remarquer que cette exceptionnelle durée de vie est obtenue en limitant la profondeur de charge/décharge.

### La chimie du solide et la batterie sodium-soufre

Le développement de la diffraction X à partir de sa découverte par Laue en 1912, permettant de déterminer la structure des matériaux, a donné une nouvelle dimension à la chimie minérale. En intégrant, dans les années 1960, l'étude des propriétés physiques, elle est devenue la chimie du solide sous l'impulsion de P. Hagenmuller, J. Goodenough, M. Sienko, A. Magnéli, A. Wadswley, R. Hoppe... La détermination de la structure de l'alumine  $\beta$  et de ses propriétés de conduction ionique du sodium ont conduit les chercheurs de Ford Company à développer, à la fin des années 1960, la batterie « sodium-soufre ». Un tube d'alumine  $\beta$  (l'électrolyte) contenant du sodium est inséré dans un autre tube contenant du soufre. La cellule fonctionne à haute température (300-350 °C). Lors de la décharge, le sodium est oxydé. Les ions  $\text{Na}^+$  traversent le tube d'alumine  $\beta$  pour former des polysulfures avec le soufre qui a été réduit. Pendant les années 1970, de très nombreux laboratoires universitaires et industriels ont

travaillé, sans succès, pour optimiser la durée de vie des tubes qui fonctionnaient dans des conditions extrêmes. Dans ce contexte difficile, Ford vendit ses brevets à la compagnie japonaise NGK qui continua ses recherches avec la compagnie japonaise EPCo. Ces deux sociétés annoncèrent en 2007 la commercialisation des batteries Na-S pour des applications de lissage de réseau associé aux énergies renouvelables photovoltaïque et éolienne (190 sites en fonctionnement dans le monde). De nombreuses recherches ont été menées pour trouver un substitut à l'alumine  $\beta$  ayant une meilleure conductivité ionique qui aurait permis de fonctionner à plus basse température. La famille de matériaux de formule  $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_{3-x}(\text{SiO}_4)_x$ , proposée par J. Goodenough et dénommée Nasicon (« Na Super Ionic CONductor »), a semblé prometteuse mais n'a pu être optimisée pour l'application visée.

### La batterie au lithium : une espérance

Simultanément, dans les années 1960-70, de nombreuses études portant sur la non-stœchiométrie des solides remettaient en question la « tradition » classique selon laquelle les compositions des matériaux correspondent à des valeurs fixes avec des rapports simples. C'était en partie le cas pour les « bronzes » de formule générale  $\text{M}_x\text{TO}_n$  – M élément relativement électropositif inséré dans un réseau  $\text{TO}_n$  (T : métal de transition ; O : oxygène). Par ailleurs, de nombreux chimistes et physiciens étudiaient des structures lamellaires (dérivées du graphite (C) et chalcogénures ( $\text{MX}_2$ )) susceptibles de présenter des propriétés électroniques originales, notamment supraconductrices. La particularité des matériaux lamellaires est de présenter des espaces libres (lacunes de van der Waals) susceptibles d'insérer des espèces chimiques, et ainsi de moduler les propriétés. La stabilisation de ces nouvelles structures montrait qu'il y avait des échanges électroniques entre la structure d'accueil et les espèces insérées, notamment des réactions redox. Les bronzes  $\text{M}_x\text{TO}_n$  et les chalcogénures ( $\text{MX}_2$ ) étaient synthétisés à haute température, tandis que les réactions d'insertion dans les chalcogénures étaient réalisées par des méthodes chimiques à température modérée afin de conserver la structure lamellaire des matériaux. L'intercalation du lithium dans le graphite avait été étudiée dans les années 1960 par voie chimique [2]. La phase lithiée ultime est  $\text{LiC}_6$ . Dans cette structure, les ions lithium sont insérés entre tous les plans graphitiques. Pour les compositions plus faibles, les ions  $\text{Li}^+$  occupent 1 plan sur 2, 1 plan sur 3, 1 plan sur 4 .... (modèle de Daumas-Hérould [2]).

Toutes ces recherches constituaient le vivier pour faire une batterie au lithium, mais il fallait un déclic pour passer de la chimie à l'électrochimie. Il eut lieu en 1972 lors du congrès « Fast ion transport in solids » ; B. Steele, qui travaillait sur les phénomènes de diffusion dans les solides, présenta les propriétés requises pour une électrode de batterie et suggéra d'insérer électrochimiquement du lithium dans  $\text{TiS}_2$  [3]. M. Armand présenta l'intercalation chimique et électrochimique du sodium dans la phase  $\text{C}_8\text{CrO}_3$  et démontra ainsi la faisabilité du processus électrochimique [4].

S. Whittingham, qui étudiait les mécanismes de diffusion dans les chalcogénures insérés par voie chimique, fut le premier à publier l'intercalation électrochimique du lithium dans  $\text{TiS}_2$  [5], une semaine avant B. Steele [6]. Il faut également noter la forte contribution de D. Murphy et R. Cava à Bell Labs qui poursuivaient les mêmes recherches simultanément. Exxon,

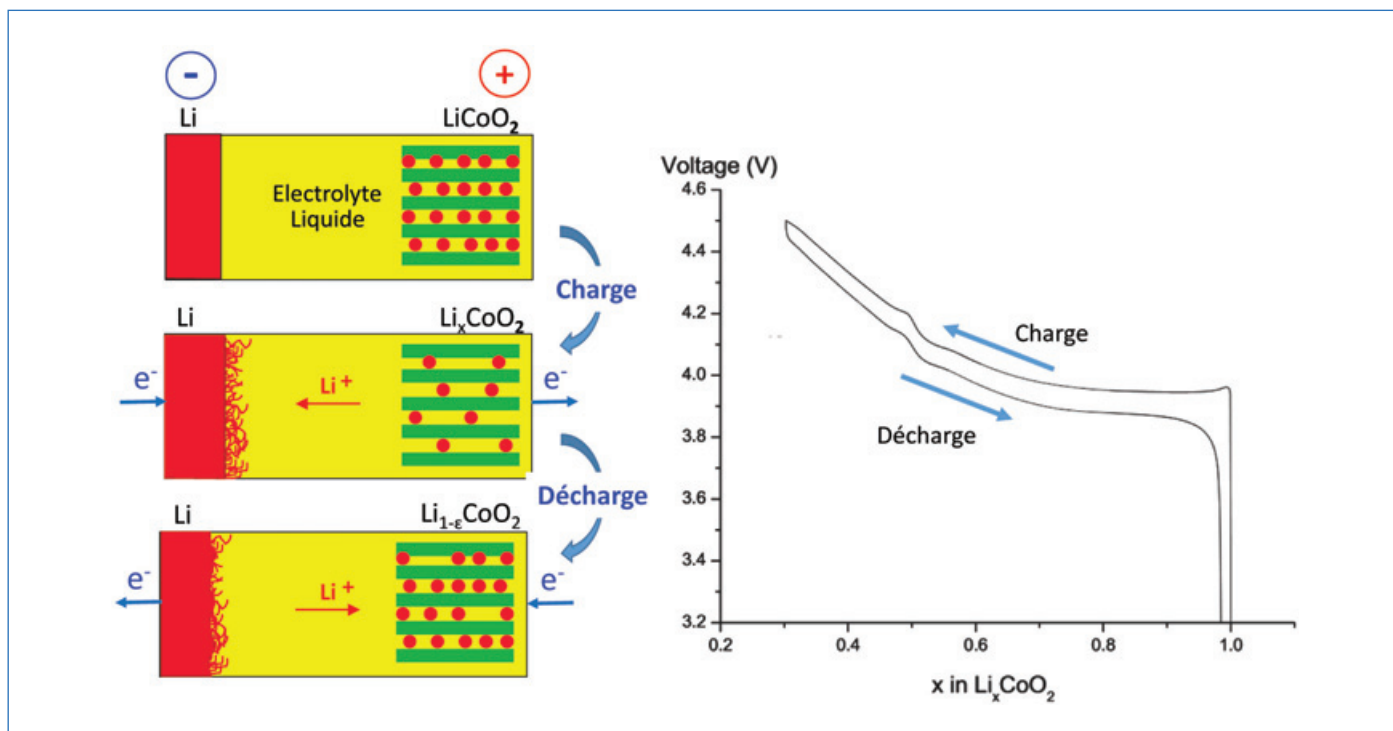


Figure 1 - Principe de fonctionnement d'une batterie au lithium : Li//LiCoO<sub>2</sub>.

Lors de la charge, des électrons sont extraits de l'électrode positive (LiCoO<sub>2</sub>). Simultanément, des ions lithium se désintercalent pour maintenir la neutralité électrique. Ils conduisent au dépôt de lithium métal sur l'électrode négative en lithium. Pour avoir une bonne réversibilité, il est recommandé de ne pas extraire tout le lithium de LiCoO<sub>2</sub>. Lors de la décharge, la réaction inverse se produit. À l'électrode négative des dendrites se forment, pouvant conduire à un court-circuit. Le lithium réagit continuellement avec l'électrolyte, ce qui limite la durée de vie de la batterie. Adaptée avec permission de [10]. © 2021, ECS.

l'employeur de S. Whittingham, se lança alors dans l'optimisation de cette batterie afin de la développer à l'échelle industrielle. Un accident mortel dû à l'instabilité de NaClO<sub>4</sub>, utilisé comme sel dans l'électrolyte, provoqua l'arrêt de la production.

En 1978, M. Armand montra qu'un polymère à base de polyoxyde d'éthylène (POE) était stable en présence de lithium métal et avait une conductivité ionique du lithium laissant espérer des applications. Ce travail de pionnier a conduit à un nombre considérable d'études fondamentales et appliquées. Toutes ces recherches n'ont pas encore permis d'améliorer la conductivité ionique pour obtenir une batterie au lithium métal fonctionnant à température ambiante. Toutefois, les batteries développées par Bolloré, suite aux travaux de M. Armand, sont utilisées dans les voitures de location Bluecar. Ces batteries fonctionnent à 80 °C et doivent être maintenues constamment à cette température, ce qui n'est pas réaliste pour une voiture particulière qui n'est pas continuellement en fonctionnement.

Suite aux travaux d'intercalation dans les chalcogénures, quelques laboratoires dans le monde développèrent de nouveaux matériaux d'électrodes. Le groupe de J. Rouxel étudia diverses familles de sulfures, FeS<sub>2</sub>, NiPS<sub>3</sub>, ZrSe<sub>2</sub>,... À Bordeaux, où C. Fouassier avait découvert les bronzes lamellaires de formule Na<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub> et Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> [7], j'ai entrepris une étude électrochimique systématique de ces systèmes [8], étendue par la suite aux titane, chrome, nickel et à des phases mixtes. Simultanément, J. Goodenough a montré la faisabilité de la désintercalation du lithium de LiCoO<sub>2</sub> dans une batterie [9] et a étendu ces travaux à la phase homologue LiNiO<sub>2</sub>. Cette découverte, qui l'a conduit au prix Nobel, a motivé de très nombreuses recherches et tous les matériaux susceptibles d'insérer ou de désinsérer du lithium ont alors été étudiés.

La figure 1 décrit le principe de fonctionnement d'une batterie au lithium.

Durant son séjour en 1981 dans le groupe de J. Goodenough à Oxford, M. Thackeray a démontré que le réseau 3D Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> de la phase spinelle LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> présentait une forte conduction ionique du lithium et pouvait être utilisé comme électrode à intercalation. Ces travaux ont conduit à la commercialisation, par de nombreux producteurs, de batteries Li-ion avec une phase spinelle dix ans plus tard. D'un faible coût et avec une puissance élevée, elles sont principalement utilisées dans l'outillage portatif.

Mon groupe de recherche à Bordeaux a montré pour la première fois, dans les années 1980, que le lithium et le sodium pouvaient être intercalés réversiblement dans la structure 3D de Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> [11] et dans les phosphates NaTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> et LiTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> [12]. Ces travaux ont été à l'origine des recherches sur les structures à polyanions. J. Goodenough et A. Manthiram ont montré que l'effet inductif dû à la présence de polyanions à la place de l'oxygène augmente de façon significative la tension du couple redox de l'élément de transition électrochimiquement actif [13].

Si les résultats en laboratoire semblaient prometteurs, les batteries réelles avaient une cyclabilité réduite due à la réactivité du lithium métal avec les électrolytes liquides (solution d'un sel de lithium dans un solvant aprotique) qui doivent être stables dans la large gamme de potentiels imposée par les deux électrodes. La formation de dendrites de lithium qui se reformaient à chaque cycle contribuait aussi à cette réactivité. Les batteries au lithium pouvaient faire une centaine de cycles au maximum. La solution consistait à remplacer le lithium à l'électrode négative par un matériau apte à l'insérer. Le graphite avait été envisagé, mais le fonctionnement n'était pas satisfaisant.



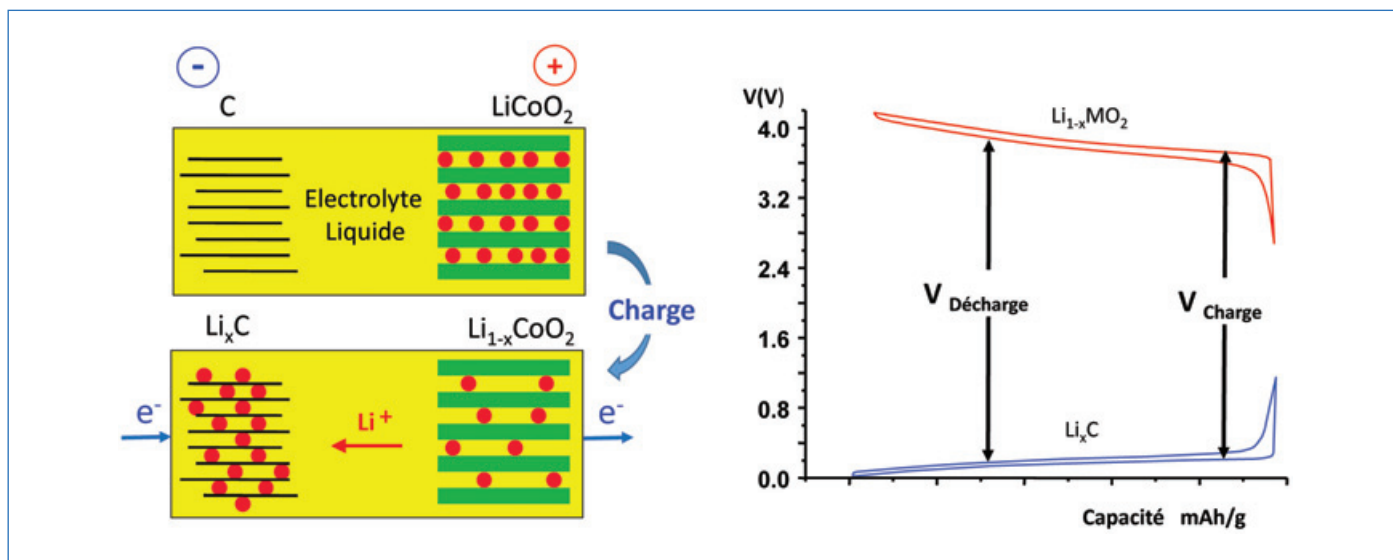


Figure 2 - Principe de fonctionnement d'une batterie Li-ion C//LiMO<sub>2</sub>.

L'électrode négative en lithium a été remplacée par une électrode en graphite qui intercale le lithium lors de la charge de la batterie. Il n'y a plus de lithium métal dans la batterie, ce qui supprime le problème des dendrites. Le choix de l'électrolyte est essentiel pour former une couche de passivation sur l'électrode négative. Le potentiel d'insertion du lithium dans le graphite étant très faible, la perte d'énergie est réduite. Plusieurs milliers de cycles peuvent être obtenus.

## Les batteries Li-ion : de l'espérance à la réalité

A. Yoshino, chercheur dans l'entreprise japonaise Asahi Kasei, étudia divers matériaux de type graphitique et les électrolytes associés afin d'empêcher l'exfoliation du graphite, de limiter la décomposition de l'électrolyte en formant une couche protectrice stable (SEI, « solid electrolyte interphase »). La formulation de la batterie dans son état initial était le suivant : électrode négative sans lithium (dérivé du graphite par ex.) et électrode positive lithiée (LiCoO<sub>2</sub> par ex.). La batterie était alors construite à l'état déchargé alors que la batterie Li//TiS<sub>2</sub> était faite à l'état chargé. N'ayant plus de Li métal, la batterie a pris le nom générique « lithium-ion battery ». Les brevets pris par A. Yoshino [14] ont été achetés par Sony qui a commercialisé les premières batteries Li-ion C//LiCoO<sub>2</sub> en 1989 et a ouvert le marché pour les appareils nomades (appareils photos, magnétophones, etc.). L'énergie massique ainsi obtenue et rapidement améliorée a permis le développement des ordinateurs portables, de la téléphonie mobile et des smartphones.

La réalisation industrielle de Sony a motivé beaucoup de chercheurs à réorienter leurs recherches vers des matériaux lithiés potentiellement appliqués. Alors que les recherches réalisées auparavant consistaient à trouver des matériaux susceptibles d'insérer du lithium, les batteries Li-ion nécessitent une phase lithiée susceptible d'être désintercalée, donc contenant un ion de transition qui serait oxydé lors de la désintercalation (figure 2).

Dans ce contexte, toutes les phases lamellaires de type LiMO<sub>2</sub> ont été systématiquement étudiées. La figure 3 donne une description des structures lamellaires que l'on retrouve dans de nombreux types de batteries. J. Dahn [15], T. Ohzuku [16] et mon groupe [17] ont joué un rôle essentiel dans l'étude de LiNiO<sub>2</sub> et de ses dérivés par substitution partielle du nickel. J. Dahn s'est focalisé sur la structure et les substitutions au manganèse et au fer. Un des problèmes des phases Li(Ni,Co)O<sub>2</sub> est l'instabilité thermique des ions Ni<sup>4+</sup> et Co<sup>4+</sup> à l'état chargé, qui peut conduire à une explosion s'il y a une déficience lors de l'utilisation de la batterie. T. Ohzuku a montré que la substitution par l'aluminium stabilisait

thermiquement l'électrode à l'état chargé [18]. Ses travaux et ceux de Y. Ukyo ont conduit à la phase LiNi<sub>0,8</sub>Co<sub>0,05</sub>Al<sub>0,15</sub>O<sub>2</sub>, qui est aujourd'hui utilisée dans les véhicules hybrides (Toyota) et électriques (Tesla).

T. Ohzuky a aussi proposé la phase LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> (dénommée NMC333). Dans ce matériau, Mn est tétravalent, Ni divalent et Co divalent ; le manganèse n'est pas actif électrochimiquement. Lors de la charge, les deux couples Ni<sup>2+/3+</sup> et Ni<sup>3+/4+</sup> sont impliqués successivement ; il s'ensuit une plus faible concentration en Ni<sup>4+</sup> et une meilleure résistance à l'emballement thermique.

La phase LiNi<sub>0,8</sub>Co<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> que nous avons étudiée en détail [17] a été utilisée par la NASA pour ses robots martiens (Spirit et Opportunity). Ces batteries ont réalisé plus de 10 000 cycles sans perte de capacité. À Bordeaux, avec P. Gravereau et A. Rougier, nous avons montré que la diffraction X prouvait l'existence d'un excès de densité électronique dans le site du lithium qui pouvait être expliqué par la présence de nickel excédentaire sur ce site. Le raffinement de la structure par la méthode de Rietveld permet de déterminer le taux de lithium à partir du paramètre de déplacement atomique B<sub>150</sub>. Cette méthode est utilisée par les nombreux laboratoires qui travaillent sur ces matériaux. Ceux-ci sont aujourd'hui revenus au premier plan car ils ont la forte énergie massique requise pour les véhicules électriques.

Les phases dites « Li-rich » de formule Li(Li,Ni,Mn,Co)O<sub>2</sub>, découvertes simultanément par J. Dahn et M. Thackeray, contiennent du lithium dans les couches MO<sub>2</sub>. Elles ont une capacité électrochimique exceptionnelle car elles peuvent échanger plus de 1 Li par mole. Leur découverte a provoqué une véritable ruée de la recherche pendant dix ans. Elles présentent toutefois lors du cyclage une décroissance continue du potentiel moyen due à la migration irréversible des éléments de transition vers le site interfeuillet du lithium avec formation de domaines de type spinelle. Une autre question se posait : quel est le processus redox ? La structure de la phase surlithiée est intermédiaire entre celle d'un composé lamellaire classique LiMO<sub>2</sub> et celle de Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>. R. Kanno a montré par calcul *ab initio* que l'oxygène pouvait s'oxyder

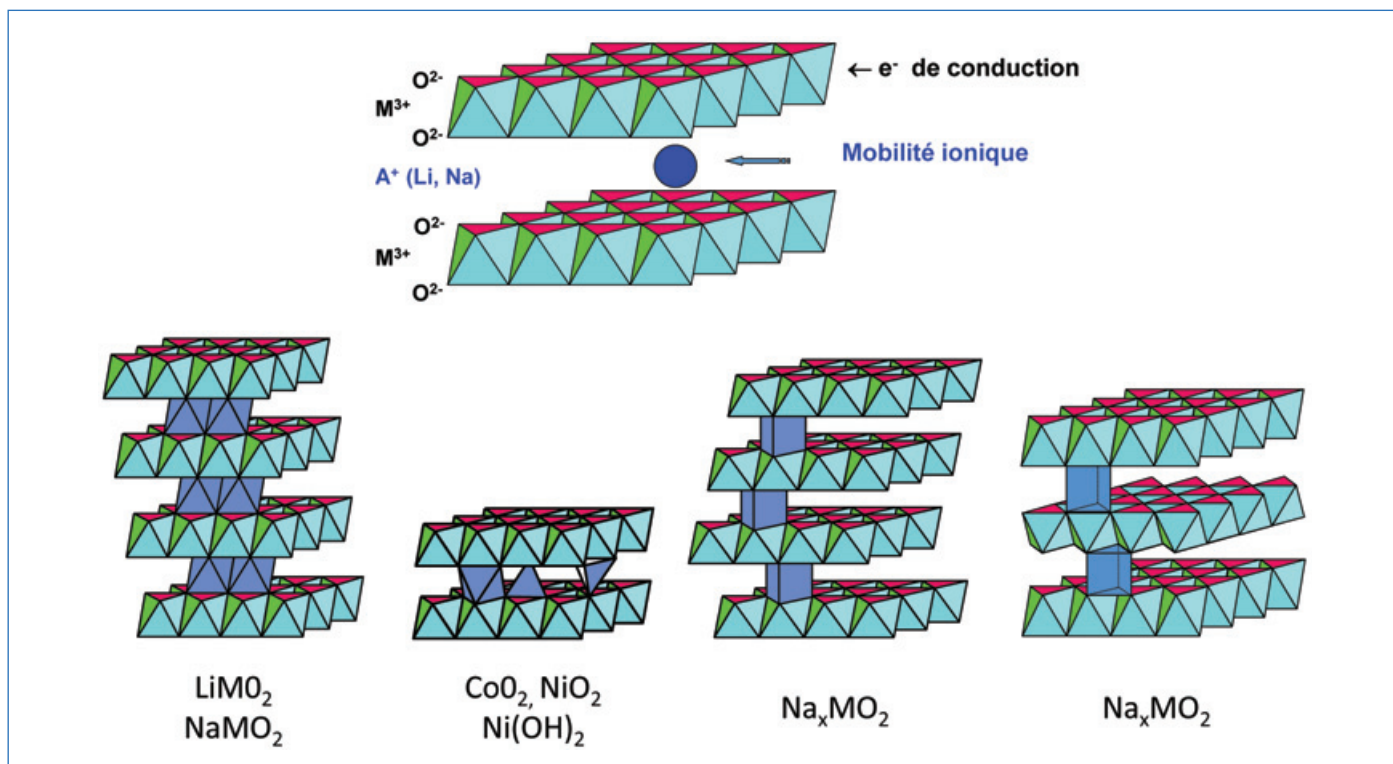


Figure 3 - Les différentes structures des matériaux lamellaires utilisés comme électrodes positives dans les batteries.

La structure lamellaire présente une conductivité électronique dans les feuillettes  $\text{MO}_2$  et une conductivité ionique ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}^+$ ) dans l'espace interfeuillet. M est un élément de transition susceptible de s'oxyder et de se réduire lors du cyclage de la batterie. Les ions  $\text{Li}^+$  sont toujours en site octaédrique, les ions  $\text{Na}^+$  sont en site octaédrique ou trigonal prismatique. Les protons ( $\text{H}^+$ ) sont en site tétraédrique ( $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ). La tension de la batterie est liée au couple redox  $\text{M}^{4+}/\text{M}^{3+}$  dans le solide qui dépend de la structure et de la composition. La taille des espaces interfeuillettes est fixée par la nature des espèces intercalées et par leur environnement (tétraédrique, octaédrique, prismatique).

lors de la délithiation de  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ . Nos travaux sur la phase  $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,54}\text{Ni}_{0,13}\text{Co}_{0,13}\text{O}_2$  ont montré que le comportement électrochimique ne pouvait être expliqué que si l'on considérait l'oxydation des ions  $\text{O}^-$  [19]. Ce résultat a été ensuite confirmé par le groupe de J.-M. Tarascon sur la phase  $\text{Li}_2\text{Ru}_{1-y}\text{Sn}_y\text{O}_3$  [20].

Le développement de la voiture électrique impose une grande autonomie, c'est-à-dire une grande capacité des électrodes. Aujourd'hui, les oxydes lamellaires riches en nickel semblent les plus prometteurs. Ils présentent une évolution structurale et morphologique lors du cyclage à haut potentiel qui limite le nombre de cycles. De très nombreuses équipes dans le monde tentent de résoudre ces problèmes.

Dans les oxydes lamellaires du lithium, à l'exception de  $\text{LiCoO}_2$ , toutes les structures évoluent pour les forts taux de désintercalation vers des réseaux de type spinelle ou rocksalt ( $\text{NaCl}$ ) lors de la désintercalation. Lors de l'intercalation du lithium dans  $\text{V}_2\text{O}_5$  nous avons montré, en 1990, que la phase limite  $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$  ( $\text{Li}_{1,2}\text{V}_{0,8}\text{O}_2$ ) était de type  $\text{NaCl}$  et pouvait être désintercalée électrochimiquement avec une excellente réversibilité [21]. En 2014, G. Ceder a réalisé une étude de la phase  $\text{Li}_{1,21}\text{Mo}_{0,47}\text{Cr}_{0,30}\text{O}_2$  et montré, par des simulations Monte-Carlo, que le taux de percolation du lithium était atteint pour un excès de Li de 20 % par rapport à la formulation  $\text{LiMO}_2$  [22], ce qui correspond à nos travaux sur le système au vanadium. Actuellement, ce type de matériaux est très étudié comme électrode positive pour des batteries tout solide.

Suite à ses travaux antérieurs sur l'effet inductif, J. Goodenough a proposé en 1997  $\text{LiFePO}_4$  comme électrode positive dans laquelle le couple  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  est actif. La faible conductivité électronique de  $\text{LiFePO}_4$  provoque une forte polarisation de

la batterie qui limite les performances. M. Armand a suggéré de faire un coating de carbone sur les nanoparticules primaires, ce qui a rendu possible l'utilisation de ce matériau. Aujourd'hui,  $\text{LiFePO}_4$  est largement utilisé comme électrode positive dans les batteries Li-ion. Le point fort de ce système est son coût et la sécurité à l'état chargé.

Concernant les matériaux d'électrodes négatives, de très nombreux matériaux ont été envisagés. Le silicium peut insérer réversiblement des quantités importantes de Li ( $\text{SiLi}_4$ ). Le changement de volume est tel (400 %) que l'électrode est détruite en cyclage. De nombreux essais, en faisant des composites silicium-carbone de diverses morphologies (avec un faible taux de Si), ont conduit à des résultats prometteurs [23].

### Les batteries Na-ion : une contribution au développement des énergies renouvelables

À partir des années 2008, les phases lamellaires au sodium que mon groupe avait étudiées dans les années 1980 ont été revisitées par S. Komaba au retour d'un séjour à Bordeaux. Ce dernier a montré par ailleurs que le « hard carbon » pouvait insérer réversiblement le sodium avec des performances laissant envisager des applications.

Les oxydes lamellaires  $\text{Na}_x(\text{M,L})\text{O}_2$  présentent, selon le taux de sodium, des environnements octaédriques (O) ou prismatiques (P) des ions  $\text{Na}^+$ . Au cours des réactions d'intercalation (désintercalation) des glissements relatifs de feuillettes se produisent pour permettre au sodium de passer d'un environnement O à P (ou vice versa). Ces changements structuraux sont réversibles, mais les contraintes accumulées lors d'un grand nombre de cycles conduisent à une perte de capacité

des batteries. Les phases  $P2-Na_{\sim 0,70}(M,L)O_2$  partiellement délithiées, obtenues par synthèse à haute température, utilisées comme électrode positive, présentent des performances intéressantes car elles peuvent être cyclées dans le domaine  $0,3 < x < 0,8$  sans changement de structure. En particulier, la phase  $P2-Na_x(Fe,Mn)O_2$  [24] (ou celles qui en dérivent) est particulièrement prometteuse.

J. Barker avait proposé la phase  $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$  comme matériau d'électrode dans une batterie hybride au lithium. Des travaux réalisés par l'ICMCB, le LRCS et l'ICMAB de Barcelone ont conduit à l'optimisation de ce matériau en tant qu'électrode positive de batteries sodium-ion. Une collaboration avec le CEA-Liten a permis de construire un premier prototype Na-ion de type 18650. Cette technologie de batteries est aujourd'hui en développement par la startup Tiamat. L'énergie massique des batteries Na-ion est significativement inférieure à celle de leurs homologues au lithium (forte masse du Na par rapport au Li et plus faible potentiel du Na par rapport au Li). L'utilisation d'un collecteur de courant en aluminium au lieu du cuivre à l'électrode négative compense partiellement la perte d'énergie. Par ailleurs, la disponibilité du sodium est infinie par rapport à celle du lithium. Si les batteries Na-ion ne sont pas compétitives face aux batteries Li-ion pour les applications qui demandent une grande énergie massique ou volumique (systèmes nomades et véhicules électriques), elles ont certainement un grand avenir dans des systèmes stationnaires pour le lissage du réseau électrique nécessité par les fluctuations aux courtes échelles de temps des énergies renouvelables. Si le stockage de l'électricité d'origine photovoltaïque et éolienne peut être envisagé dans des sites isolés par des batteries Na-ion, il ne semble pas économiquement généralisable à l'échelle d'un pays.

## De la science aux batteries et de la batterie aux nouveaux matériaux

G. Ceder a étudié pour la première fois les matériaux d'électrodes par les méthodes *ab initio* en 1997 dans le cas des oxydes lamellaires [25]. Ces travaux ont pris rapidement une importance considérable et sont actuellement développés dans de très nombreux laboratoires. Toutes les propriétés peuvent être simulées ou prédites avec une bonne concordance avec la réalité : diagrammes de phase, phénomènes d'ordre, calcul du potentiel, structure de bandes, diffusion. Ils permettent également de simuler les spectres RMN. A. Van der Ven a étudié les phases  $Li_xCoO_2$  et a proposé, pour la première fois à partir de calculs théoriques, l'existence d'un nouvel empilement oxygéné pour la composition  $Li_{0,15}CoO_2$  [26], qui a été confirmé expérimentalement par diffraction des RX. Dans le cas des phases Li-rich, il faut mentionner les contributions de G. Ceder [27] et de M.L. Doublet [28] qui ont proposé des modèles sur la contribution de l'oxygène à la réaction redox.

Sur le plan expérimental, de nombreuses techniques de caractérisation sont utilisées ; elles permettent de caractériser le cœur du matériau ou sa surface qui joue un rôle essentiel dans le transfert ionique. Certaines d'entre elles ont été adaptées pour étudier le matériau, *in operando*, pendant le fonctionnement de la batterie. Alors que les techniques de diffraction des RX et des neutrons donnent des informations moyennes, d'autres comme la spectrométrie RMN et Mössbauer sont des sondes locales. Le développement de

la microscopie électronique a été considérable ces dernières années. On peut directement visualiser non seulement les atomes lourds, mais aussi les éléments légers, comme l'a montré Y. Ikuhara [29] ; ceci a ouvert la voie à de nombreuses recherches. Cette technique permet par exemple de mettre en évidence des déplacements cationiques dans les structures et la modification de la surface induite par le cyclage de la batterie.

Si la science a contribué au développement des batteries lors des soixante dernières années, les batteries sont aussi un moyen de synthèse de nouveaux matériaux. La majeure partie des phases qui se forment lors des réactions d'intercalation ou de désintercalation sont métastables. Le plus souvent, seules les phases initiales peuvent être synthétisées par les voies classiques de la chimie du solide. Lors de la charge (ou de la décharge) d'une batterie, le changement de composition des matériaux d'électrodes est fixé par le courant imposé et la durée. On peut passer par exemple de la composition  $Li_{0,5}MO_2$  à  $Li_{0,6}MO_2$  en quelques minutes ou en quelques jours. On peut presque dire que dans ce dernier cas, on injecte les  $Li^+$  et les  $e^-$  les uns après les autres. Simultanément, on mesure la tension aux bornes avec une précision du mV. Cette tension est la différence de niveau de Fermi entre les deux électrodes. Il est sensible à tous les phénomènes structuraux qui se produisent aux électrodes. C'est donc un moyen de mettre en évidence la formation de nouveaux matériaux et de les synthétiser. Les résultats obtenus, par exemple dans le cas du système  $Na_xMoO_2$ , montrent la puissance de la méthode. Neuf phases sont observées dans le domaine  $0,55 < x < 0,77$ . Elles ne diffèrent que par l'ordre  $Na^+$ /lacunes dans l'espace interfeuillet et la distribution des liaisons Mo-Mo dans les feuillets  $MoO_2$  (figure 4) [30].

## Et demain

Après quarante-cinq années d'études, les batteries lithium-ion (et sodium-ion) sont devenues un des composants technologiques majeur des prochaines décennies. Il est toutefois nécessaire d'accroître leurs performances et leurs durées de vie. Les performances dépendent de la capacité massique (nombre d'électrons échangés par atomes actifs et masse molaire) et de la tension. Aujourd'hui, on peut échanger un électron par élément de transition dans une réaction d'intercalation dont la structure est maintenue. Échanger deux électrons conduit à utiliser deux couples redox et à intercaler (désintercaler) deux  $Li^+(Na^+)$  tout en gardant une masse molaire faible. Ceci est une utopie car les structures cristallines deviennent instables pour les compositions extrêmes.

Les recherches actuelles qui conduiront aux matériaux d'électrodes de demain deviennent de plus en plus sophistiquées (dopage, gradient de concentration, coating). La morphologie des matériaux joue aussi un rôle essentiel. La sophistication concerne aussi les électrolytes liquides qui sont multi-composants et contiennent des additifs spécifiques.

Une des solutions pour le futur est d'utiliser un électrolyte solide inorganique qui supprimerait les réactions avec les électrodes (meilleure stabilité thermique de la batterie). Il pourrait être utilisé avec une électrode négative métallique (Li ou Na) si des dendrites ne se forment pas au sein de l'électrolyte. Le challenge actuel est d'obtenir une interface (en partie 3D) entre l'électrolyte et le matériau d'électrodes qui permettrait d'avoir un contact à l'échelle atomique facilitant le transfert des ions  $Li^+(Na^+)$ . Résoudre ce problème est



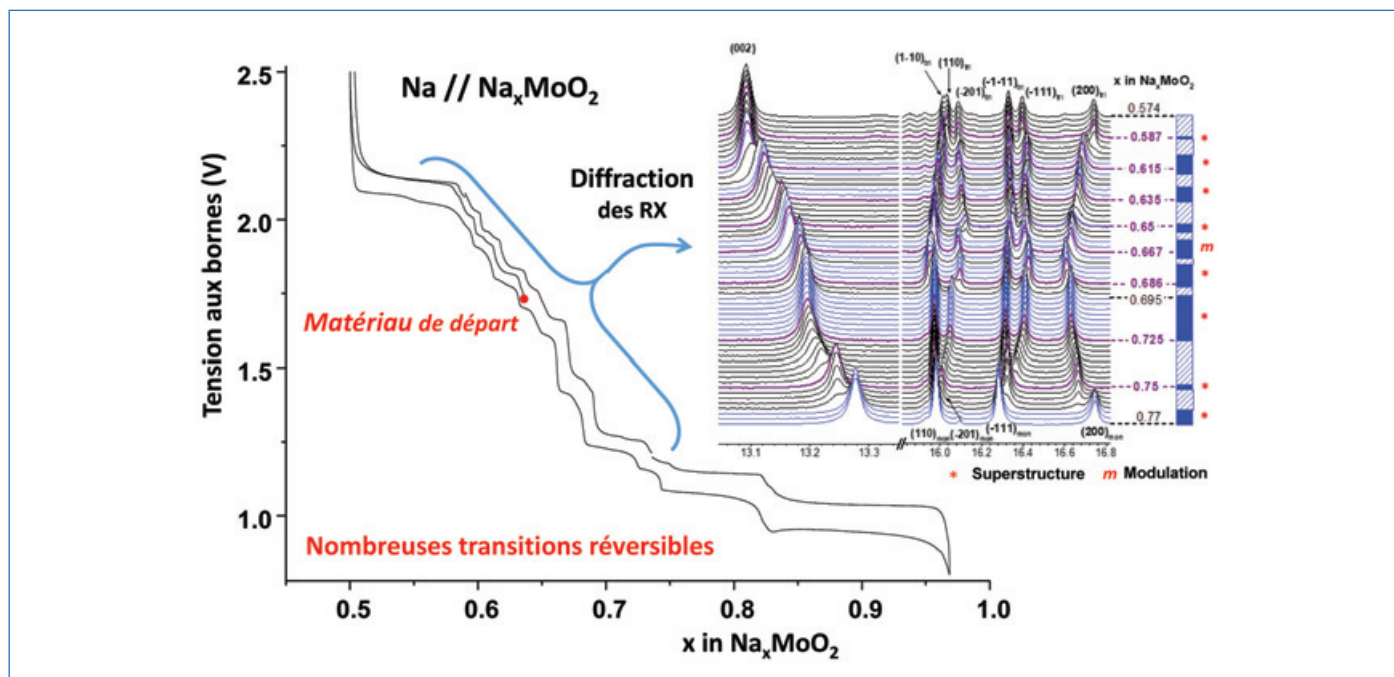


Figure 4 - Variation du potentiel d'une batterie Na//Na<sub>x</sub>MoO<sub>2</sub> et diagrammes de diffraction des RX réalisés *in situ* lors de la décharge de la batterie. Les plateaux de potentiel indiquent la présence de mini-domaines biphasés de compositions voisines. Au niveau du laboratoire, on utilise toujours une batterie au lithium pour caractériser les matériaux d'électrodes ; le lithium métal sert simultanément d'électrode négative et de référence. Dans l'encart, les domaines biphasés sont indiqués par les zones hachurées. Adaptée avec permission de [30]. © 2021, ACS.

particulièrement ardu car pendant le cyclage de la batterie le volume des particules du matériau d'électrode change continuellement. L'ajout d'un polymère conducteur ionique qui jouerait un rôle d'interface est certainement une voie d'avenir. Ceci est le défi à relever pour les prochaines années, si l'on veut développer à très grande échelle les véhicules électriques et les systèmes de lissage associés aux énergies renouvelables.

[1] G. Bronoel, J. Sarradin, A. Percheron-Guegan, J.C Achard, Some fundamental aspect of the electrochemical storage of hydrogen in LaNi<sub>5</sub> alloys, *Mat. Res. Bull.*, **1978**, *13*, p. 1268-71.  
 [2] A. Hérol, Réflexions sur la synthèse des composés lamellaires, *Mat. Sci. Eng.*, **1977**, *31*, p. 1-16.  
 [3] B.C.H. Steele, Chemical diffusion, in *Fast Ion Transport in Solids: Solid State Batteries and Devices*, W. Gool (ed.), North-Holland, Amsterdam, **1973**, p. 103-119.  
 [4] M. Armand, New electrode materials, in *Fast Ion Transport in Solids: Solid State Batteries and Devices*, W. Gool (ed.), North-Holland, Amsterdam, **1973**, p. 665-673.  
 [5] M.S. Whittingham, Electrical energy storage and intercalation chemistry, *Science*, **1976**, *192*, p. 1126-27.  
 [6] D. Win, J. Shemilt, B. Steele, Titanium disulfide and intercalation chemistry, *Mat. Res. Bull.*, **1976**, *11*, p. 559-566.  
 [7] C. Fouassier, G. Matejka, J. M. Réau, P. Hagenmuller, Sur de nouveaux bronzes oxygénés de formule Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>, *J. Solid State Chem.*, **1973**, *6*, p. 532-537.  
 [8] J.J. Braconnier, C. Delmas, C. Fouassier, P. Hagenmuller, Comportement électrochimique des phases Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>, *Mat. Res. Bull.*, **1980**, *15*, p. 1797-1804.  
 [9] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough, LiCoO<sub>2</sub> (0 < x < 1): a new cathode material for batteries of high energy density, *Mat. Res. Bull.*, **1980**, *15*, p. 783-789.  
 [10] M. Menetrier, D. Carlier, M. Blangero, C. Delmas, On "really" stoichiometric LiCoO<sub>2</sub>, *Electrochem. Solid State Lett.*, **2008**, *11*, p. A179-182.  
 [11] A. Nadiri, C. Delmas, R. Salmon, P. Hagenmuller, Chemical and electrochemical intercalation in the 3D-framework or Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, *Revue de Chimie Minérale*, **1984**, *21*, p. 537-544.  
 [12] C. Delmas, A. Nadiri, J.L. Soubeyrou, The Nasicon type titanium phosphates ATi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (A = Li, Na) as electrode materials, *Solid State Ionics*, **1988**, *28-30*, p. 419-423.  
 [13] A. Manthiram, J. Goodenough, Lithium insertion into Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, *J. Power Sources*, **1989**, *26*, p. 403-408.  
 [14] A. Yoshino *et al.*, Basic patent of the LIB: certain crystalline carbon, **1985**, USP4668595 et JP198293.  
 [15] J. Dahn, U. Von Stacken, C. Michel, Structure and electrochemistry of Li<sub>1±y</sub>NiO<sub>2</sub> and a new Li<sub>2</sub>NiO<sub>2</sub> phase with the Ni(OH)<sub>2</sub> structure, *Solid State Ionics*, **1990**, *44*, p. 87-97.

[16] T. Ohzuku, H. Komori, M. Nagayama, K. Sawai, Y. Hirai, Synthesis and characterization of lithium nickel dioxide (R3̄m) for rechargeable nonaqueous cells, *Chem. Express*, **1991**, *6*, p. 161.  
 [17] C. Delmas, I. Saadoun, Electrochemical and physical properties of the Li<sub>x</sub>Ni<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>2</sub> phases, *Solid State Ionics*, **1992**, *53-56*, p. 370-375.  
 [18] T. Ohzuku, A. Ueda, M. Kouguchi, Synthesis and characterization of LiAl<sub>0.25</sub>Ni<sub>0.75</sub>O<sub>2</sub> for lithium-ion battery, *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, *142*, p. 4033-39.  
 [19] H. Koga, L. Croguennec, M. Ménétrier, S. Belin *et al.*, Operando X-ray absorption study of the redox processes involved upon cycling of the Li-rich layered oxide Li<sub>1.20</sub>Mn<sub>0.54</sub>Co<sub>0.13</sub>Ni<sub>0.13</sub>O<sub>2</sub> in Li ion batteries, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, p. 5700-09.  
 [20] M. Sathiy, J.M. Tarascon *et al.*, Reversible anionic redox chemistry in high capacity layered-oxide electrodes, *Nature Mat.*, **2013**, *12*, p. 827-835.  
 [21] C. Delmas, H. Cognac-Auradou, J.M. Cocciantely, M. Ménétrier, J.P. Doumerc, The Li<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system: an overview of the structure modifications induced by the lithium intercalation, *Solid State Ionics*, **1994**, *69*, p. 257-264.  
 [22] J. Lee, A. Urban, X. Li, G. Haugier, G. Ceder, Unlocking the potential of cation-disordered oxides for rechargeable lithium batteries, *Science*, **2014**, *343*, p. 519-522.  
 [23] S. Karupiah, C. Haon *et al.*, A scalable nanowires-grown-on graphite composite for high energy lithium batteries, *ACS Nano*, **2020**, *14*, p. 12006-015.  
 [24] N. Yabuuchi, S. Komaba *et al.*, P2-type Na<sub>x</sub>Fe<sub>1/2</sub>Mn<sub>1/2</sub>O<sub>2</sub> made from earth-abundant elements for rechargeable Na batteries, *Nature Mater.*, **2012**, *11*, p. 512-517.  
 [25] G. Ceder *et al.*, Identification of cathode materials for lithium batteries guided by first-principles calculations, *Nature*, **1998**, *392*, p. 694-696.  
 [26] A. Van der Ven, M. Audinot, G. Ceder, First principles evidence for stage ordering in Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>, *J. Electr. Chem. Soc.*, **1998**, *145*, p. 2149-55.  
 [27] D. Seo, G. Ceder *et al.*, The structural and chemical origin of the oxygen redox in layered and cation-disordered Li-excess cathode materials, *Nature Chem.*, **2016**, *8*, p. 692-697.  
 [28] M. Ben Yahaia, J. Vergnet, M. Saubanière, M.L. Doublet, Unified picture of anionic redox in Li/Na-ion batteries, *Nat. Mater.*, **2019**, *18*, p. 496-502.  
 [29] R. Huang, Y. Ikuhara, STEM characterization for lithium-ion battery materials, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **2012**, *16*, p. 31-38.  
 [30] L. Vitoux, M. Guignard, C. Delmas *et al.*, The Na<sub>x</sub>MoO<sub>2</sub> phase diagram (1/2 ≤ x < 1): an electrochemical devil's staircase, *Chem. Mater.*, **2017**, *29*, p. 7243-54.

**Claude DELMAS\***,  
 Directeur de recherche émérite, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB, UMR CNRS 5026), Université de Bordeaux, Pessac.

\* delmas@icmcb-bordeaux.cnrs.fr

## L'électrolyte, un élément clé des batteries

**Résumé** Les électrolytes, au cœur des générateurs électrochimiques, assurent le transport des ions d'une électrode à l'autre et sont un élément essentiel dans la conception de la batterie « idéale ». L'électrolyte devant s'adapter aux matériaux d'électrode utilisés et aux conditions de fonctionnement, il en existe ainsi différentes familles. Les propriétés requises et les avancées récentes obtenues pour ces différents électrolytes sont développées dans cet article.

**Mots-clés** **Électrolyte, batterie au lithium, polymère, ionomère, électrolyte polymère, liquide ionique.**

**Abstract** **Electrolyte, a key component in a battery**

Electrolytes, at the heart of electrochemical generators, ensure the transport of ions from one electrode to another and are an essential element in the design of the "ideal" battery. The electrolyte must adapt to the electrode materials used and the operating conditions, so several electrolyte family has been developed. The required properties and the recent advances obtained for these different electrolytes are developed in this article.

**Keywords** **Electrolyte, lithium battery, polymer, ionomer, polymer electrolyte, ionic liquid.**

### Les batteries d'aujourd'hui et de demain

À l'heure où la transition énergétique est au cœur des enjeux sociétaux, la problématique du stockage de l'énergie devient un enjeu économique et stratégique majeur. La réduction de notre consommation en énergie fossile passe inévitablement par le développement de systèmes de stockage de l'énergie performants sous forme chimique dans des batteries ou en utilisant le vecteur hydrogène via l'électrolyse de l'eau et des piles à combustible embarquées. Aujourd'hui, l'un des systèmes les plus efficaces pour le déploiement des véhicules électriques est sans doute celui des batteries au lithium.

En 1991, Sony commercialise la première batterie avec la technologie Li-ion dans laquelle le lithium est présent sous forme ionique ( $\text{Li}^+$ ) dans un matériau « hôte ». À l'heure actuelle, la technologie Li-ion est proche de ses limites de performances avec des densités d'énergie de 800 Wh/L ou 300 Wh/kg à l'échelle de la cellule. Ainsi, afin d'obtenir des densités d'énergie volumiques plus élevées et des sécurités accrues, les scientifiques et les industriels s'intéressent à nouveau au lithium métal – celui-ci ayant été abandonné pour des problèmes de sécurité – mais en utilisant le plus souvent un électrolyte tout solide, qu'il soit polymère, céramique ou hybride (polymère + céramique). Après une brève introduction sur les propriétés d'un électrolyte performant, les différentes familles d'électrolyte sont développées en présentant leur spécificité et les avancées significatives récentes.

### Les propriétés requises pour un électrolyte

Un accumulateur est classiquement composé de deux électrodes, une positive et une négative, séparées électriquement par un électrolyte conducteur ionique (figure 1). L'électrolyte est ainsi au cœur du dispositif électrochimique et ses propriétés doivent donc être adaptées aux matériaux d'électrodes, aux contraintes de fonctionnement et aux performances attendues (plage de températures de fonctionnement, densités d'énergie et de puissance). Ses propriétés clés sont donc :

- une conductivité ionique élevée, pour minimiser la résistance interne de la cellule et ne pas induire une limitation du transport des ions à fort régime ;

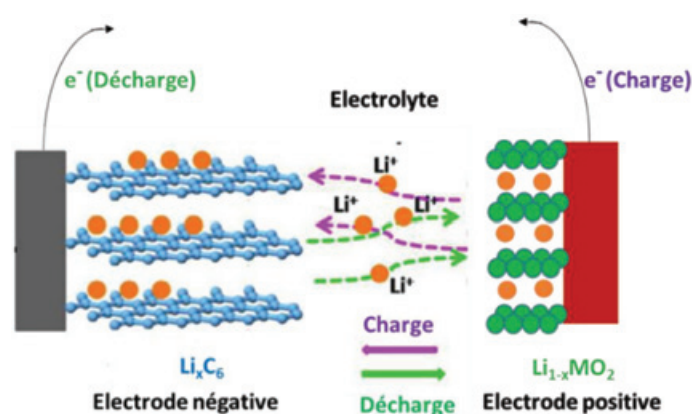


Figure 1 - Schéma de principe d'une batterie au lithium.

- une tenue mécanique permettant la séparation physique des électrodes, et en présence d'une électrode de lithium métal limiter la croissance des dendrites de lithium ;
- des stabilités électrochimiques et chimiques dans les conditions d'utilisation ;
- une faible toxicité, faible tension de vapeur, non-inflammabilité ;
- une facilité d'élaboration et de mise en œuvre et un faible coût.

Des conductions ioniques élevées nécessitent d'utiliser d'une part un sel de lithium possédant un anion à charge fortement délocalisée, et d'autre part un solvant (liquide ou polymère) ayant des pouvoirs de dissociation importants reliés à la permittivité diélectrique et au pouvoir de solvation caractérisé par les nombres donneurs (DN) et accepteur (AN) du solvant, qui reflètent respectivement le caractère basique ou acide (au sens de Lewis) d'un composé. Les solvants possédant des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre ou de phosphore (DN élevé) sont donc privilégiés dans les électrolytes. L'utilisation de solvants à fort AN (capacité à interagir avec les anions) se heurte à l'instabilité électrochimique de ces solvants.

La mesure de conductivité est associée à la mobilité de tous les ions en solution. Si en milieu liquide organique, la mobilité des cations et anions est quasi équivalente, il n'en est pas de même dans les électrolytes polymères ou les liquides ioniques, où le nombre de transport du cation  $\text{Li}^+$  est bien

inférieur à celui de l'anion du fait d'interactions spécifiques, ce qui induit la formation de gradient de concentration favorisant la croissance dendritique. Cette problématique est adressée par l'utilisation de polymères ou de céramiques à conduction unipolaire par le cation.

Les électrolytes peuvent être classifiés selon différentes familles selon leurs propriétés physico-chimiques : électrolytes liquides, liquides ioniques, électrolytes polymères secs ou gélifiés, polymères à conduction unipolaire, céramiques.

Les contours et avancées récentes de ces différentes familles d'électrolyte sont présentés ci-après.

## Les électrolytes liquides [1]

Pour les batteries Li-ion fonctionnant avec une négative en graphite, ou utilisant des matériaux de conversion tels que le silicium, les électrolytes liquides les plus couramment utilisés sont des mélanges de carbonate, du fait de leurs stabilités électrochimiques, dont un carbonate cyclique, le carbonate d'éthylène pour sa forte constante diélectrique  $\epsilon_r = 90$ , et un ou plusieurs carbonates linéaires pour réduire la viscosité du milieu. Le sel le plus utilisé, généralement à une concentration de 1 M, est le  $\text{LiPF}_6$  qui, malgré une stabilité thermique limitée ( $50^\circ\text{C}$ ) et une réactivité en présence d'eau formant du HF, permet d'obtenir des conductivités ioniques élevées et la passivation du collecteur de courant en aluminium. Ainsi, la conductivité ionique de l'électrolyte liquide EC/DMC (50/50 v/v) 1 M  $\text{LiPF}_6$  est égale à  $9,8 \text{ mS cm}^{-1}$  à  $20^\circ\text{C}$ .

## Contrôle des interfaces

Le besoin de performance impose une tension de cellule élevée, induisant l'instabilité thermodynamique des électrolytes aux interfaces électrode/électrolyte, avec formation de films passifs. Du côté de l'électrode négative, il se forme une couche de passivation par décomposition de l'électrolyte, nommée SEI (« solid electrolyte interphase »). La SEI permet le transport de  $\text{Li}^+$  et bloque les électrons, afin d'empêcher la décomposition en continu de l'électrolyte tout en assurant la poursuite des réactions électrochimiques. Le mécanisme de formation et de croissance des films de SEI d'épaisseur nanométrique n'est pas encore complètement compris en raison de leur structure complexe et du manque de techniques expérimentales *in situ* adaptées. Des approches tant de modélisation qu'expérimentales sont encore actuellement menées pour mieux appréhender la composition, la formation, les propriétés en cyclage de la SEI. Afin de contrôler la SEI, i.e. minimiser sa résistivité et accroître sa stabilité, des additifs sont généralement ajoutés à l'électrolyte, qui doivent être adaptés aux matériaux de négative utilisés. Le plus connu de ces additifs est le carbonate de vinylène (VC) [2].

Du côté de l'électrode positive, une dégradation du matériau actif est observée par dissolution du métal de transition en lien avec l'oxydation de l'électrolyte. L'utilisation d'additifs adaptés aux différents matériaux de positive a été largement étudiée dans la littérature [2], ainsi que la protection des matériaux par dépôt ALD (« atomic layer deposition ») de couches d'oxyde isolantes. Une amélioration de la stabilité aux interfaces peut être obtenue par l'utilisation d'électrolytes concentrés, mais ceux-ci induisent une augmentation du coût et une diminution de la conductivité ionique.

Outre de nombreux travaux sur la stabilisation des interfaces via l'utilisation d'additifs, des études sont menées afin d'améliorer la sécurité des électrolytes liquides, en particulier

en remplaçant  $\text{LiPF}_6$  par des sels plus stables comme LiTFSI ou LiFSI qui permettent d'obtenir des conductivités légèrement supérieures en milieu carbonate, avec dans un mélange EC/PC (50/50 v/v)  $6,5 \text{ mS.cm}^{-1}$  et  $8,7 \text{ mS.cm}^{-1}$  à  $20^\circ\text{C}$  pour respectivement  $\text{LiPF}_6$  et LiTFSI [3]. La problématique est que du fait de leur stabilité, ces sels ne permettent pas la passivation du collecteur en aluminium. Des solutions ont été proposées comme l'ajout de 1 % de  $\text{LiPF}_6$ , l'utilisation de solvants fluorés ou d'électrolytes très concentrés en sel.

## Utilisation du lithium métal en présence d'électrolyte liquide

Afin d'augmenter la densité d'énergie des batteries Li-ion, les technologies Li/S et Li/air sont largement étudiées depuis une dizaine d'années, avec l'utilisation du lithium métal comme négative et des matériaux de positive incompatibles avec les solvants de type carbonate. L'électrolyte doit s'adapter à chacun des systèmes, en termes de solubilité des réactifs, stabilités chimique et électrochimique et températures de fonctionnement. Pour la technologie Li/S, l'électrolyte est généralement un mélange de solvants de type éthers (par exemple le 1,2 diméthoxyéthane (DME), le 1,4 dioxolane (DOL)), permettant une solubilisation adaptée des polysulfures [4]. Les mélanges de solvants de types éthers permettent d'obtenir des conductivités, avec LiTFSI ( $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ), équivalentes à ce qui peut être reporté avec les carbonates, avec par exemple  $11 \text{ mS.cm}^{-1}$  et  $6,5 \text{ mS.cm}^{-1}$  pour les mélanges DME/DOL (50/50 v/v) et TEGDME (tétraéthylèneglycol diméthyléther)/DOL (50/50 v/v). Pour les batteries Li-air, l'électrolyte doit présenter une solubilité suffisante de l'oxygène, ainsi que permettre sa diffusion, être stable chimiquement et électrochimiquement en présence d' $\text{O}_2$  et permettre la solvation de  $\text{Li}_2\text{O}_2$ . Les éthers et le DME sont les solvants les plus utilisés pour cette application. Afin d'augmenter la solubilité de l'oxygène, des solvants fluorés peuvent être ajoutés.

## Les séparateurs

Quel que soit l'électrolyte liquide utilisé, un séparateur poreux doit lui être ajouté pour éviter les courts-circuits. Le séparateur doit être inerte chimiquement, présenter une porosité suffisante pour ne pas réduire trop fortement la conductivité ionique, être mouillable par l'électrolyte, avoir une tenue mécanique suffisante pour de faibles épaisseurs et être un élément interne de sécurité lors d'un emballement thermique de la batterie. Le séparateur le plus utilisé industriellement est le Celgard®, une polyoléfine (polyéthylène/polypropylène) poreuse. Outre les bonnes conductivités de ces séparateurs imbibés d'électrolyte, ils permettent l'effet « shut-down » (fermeture des pores suite à la fusion du polymère à température élevée), ce qui induit une augmentation brutale de la résistance interne de la cellule et évite son emballement thermique. L'ajout du séparateur induit cependant une augmentation notable de la résistance de l'électrolyte du fait d'une augmentation de la tortuosité (chemin que doit parcourir les ions), ce qui induit une diminution des performances de la batterie à fort régime. La diminution de conductivité peut varier d'un facteur 5 à 20 pour une série de polyoléfines (Celgard® et Solupor®) et est donc loin d'être négligeable [5]. L'utilisation de membranes poreuses de types polyfluorure de vinylidène (PVDF), polyacrylonitrile (PAN), obtenues par inversion de phase ou par électrospinning, permet de réduire l'impact de la membrane sur les performances de l'électrolyte [6].



## Les liquides ioniques [7]

Les liquides ioniques (LI) peuvent être définis comme des sels fondus ayant une température de fusion proche de l'ambiante. D'une manière générale, ils sont constitués d'un cation organique comprenant comme hétéroatome l'azote ou le phosphore et d'un anion organique ou minéral volumineux. La plupart des LI envisagés comme électrolyte dans les accumulateurs lithium-ion sont composés d'un cation à ammoniums quaternaires aliphatiques ou cycliques, et d'un anion généralement fluoré. Afin d'obtenir un liquide à température ambiante, les anions les plus souvent utilisés sont le TFSI, FSI ( $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ ). La nature de l'ammonium ayant également un fort impact sur le point de fusion du LI, des structures dissymétriques sont privilégiées [8].

Les liquides ioniques ont pour avantages notables le fait qu'ils sont non volatils, non inflammables, qu'ils présentent d'excellentes stabilités thermiques, chimiques et électrochimiques et permettent de dissoudre de fortes concentrations en sel de lithium. Ce milieu présente ainsi certaines des propriétés requises d'un électrolyte. Leurs principaux inconvénients sont leur viscosité élevée et leur coût. Leur viscosité élevée, associée aux interactions anion/cation importantes, impacte de manière notable les conductivités ioniques obtenues ; ainsi des conductivités de quelques  $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  sont obtenues à température ambiante, associées à la mobilité de l'anion, de l'ammonium et de  $\text{Li}^+$ . Le cation lithium se déplace par diffusion, induit par un échange d'anions dans sa première sphère de coordination. Ce cation est ainsi en forte interaction avec l'anion  $\text{A}^-$ , avec la formation de complexes  $[\text{Li}(\text{A}^-)_x]^{(x-1)-}$ , la valeur de  $x$  dépendant de la nature de l'anion et de la concentration en sel de lithium. Il a ainsi été possible d'obtenir de très bonnes performances en batterie avec cette famille d'électrolytes. De plus les propriétés des électrolytes à base de liquides ioniques peuvent être modulées par ajout d'une faible quantité de solvants organiques ou l'obtention de gel par ajout d'un polymère. Les liquides ioniques ont souvent l'image de solvants verts, du fait de leur non-volatilité, mais cela ne signifie pas qu'ils sont non toxiques. Ainsi la majorité des LI utilisés sont toxiques pour une large variété de micro-organismes. Des études conjointes entre chimistes et toxicologues doivent être menées pour proposer des LI efficaces et écologiques [9].

## Les électrolytes céramiques [10]

Les électrolytes céramiques permettent d'améliorer la sécurité des batteries avec l'absence de composés organiques. Il existe différentes familles d'électrolytes solides, les plus étudiés étant les oxydes et les sulfures. Les oxydes de type grenat de structure idéale  $\text{A}_3\text{B}_2(\text{XO}_4)_3$  – les sites cationiques A, B et X ont respectivement une coordinance avec l'oxygène de 8, 6 et 4 –, cristallisant dans un réseau cubique centré appartenant au groupe d'espace  $la\bar{3}d$ , sont parmi les électrolytes les plus prometteurs du fait de leurs bonnes stabilités chimique et électrochimique, et de leurs conductivités de  $10^{-4}$ - $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  pouvant atteindre  $10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  après dopage. L'un des matériaux le plus étudié dans cette famille est le  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZO). L'inconvénient majeur des céramiques reste leur fragilité et la difficulté d'obtenir des interfaces stables au cours du fonctionnement de la batterie, d'où la nécessité de maintenir la cellule sous pression.

## Les électrolytes polymères

Les électrolytes polymères sont considérés comme le nouveau « Graal » pour les batteries au lithium, car l'utilisation d'un polymère non volatil et non inflammable permet d'une part de supprimer les problèmes liés à la sécurité des systèmes, et d'autre part d'utiliser le lithium métal comme négative.

### Le PEO

L'électrolyte polymère, proposé pour la première fois par M. Armand, à base d'un mélange d'oxyde de polyéthylène (PEO) et d'un sel de lithium à anion faiblement basique, est le plus étudié encore à ce jour [11-12]. Le PEO est un polymère semi-cristallin ayant un point de fusion ( $T_f$ ) proche de  $66^\circ\text{C}$  et une faible température de transition vitreuse ( $T_g$ ,  $-60^\circ\text{C}$ ). Ce polymère combine avantageusement une forte capacité à dissoudre une large variété de sels de lithium, une bonne stabilité en réduction, y compris en contact avec le lithium métal, une stabilité électrochimique en oxydation jusqu'à environ  $3,9 \text{ V}$  vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$ , ainsi qu'un faible coût et une élaboration, sous forme de membranes ou comme liants d'électrode, par des procédés écologiques et industrialisables. Malgré ces avantages, ces matériaux ont pour inconvénient majeur leur caractère semi-cristallin impactant fortement la conduction ionique en dessous de  $60^\circ\text{C}$ , la conduction se faisant essentiellement au sein de la phase amorphe. Des conductivités de  $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  peuvent ainsi être obtenues pour des températures supérieures à  $60^\circ\text{C}$ , mais une diminution notable des propriétés mécaniques est alors obtenue. Dans ces électrolytes, l'anion est nettement plus mobile que le cation  $\text{Li}^+$  du fait de l'interaction forte entre le cation  $\text{Li}^+$  et la chaîne polymère, avec par exemple des  $t^+$  voisins de 0,1 pour le complexe PEO avec le sel le plus utilisé, le  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ . Ce faible  $t^+$  conduit au dépôt inhomogène du lithium du fait de la présence de charge d'espace positive à l'interface électrode/électrolyte et à la formation et croissance de dendrites induisant des courts-circuits. L'obtention d'anion immobile résoudrait, en principe, le problème de charge d'espace à l'interface, et la croissance des dendrites peut, théoriquement, être empêchée par l'utilisation de conducteurs unipolaires. Cependant, l'obtention d'un dépôt de lithium homogène dépend de nombreux autres paramètres, comme les propriétés mécaniques de l'électrolyte polymère, la nature de la SEI, la pression appliquée sur l'électrode et l'homogénéité des chemins de conduction.

Afin d'améliorer les propriétés de ces électrolytes polymères solides, de nombreuses approches ont été menées pour augmenter la conductivité à basse température (diminuer à la fois le  $T_g$  et la cristallinité de la matrice polymère) ainsi que la tenue mécanique. Ces approches sont appliquées tant pour des électrolytes comprenant un sel dissous dans une matrice polymère que pour les polymères à conduction unipolaire.

### Modification du PEO

Parmi ces approches, la modification chimique du PEO par copolymérisation ou par réticulation et l'obtention de matériaux composites ou hybrides, obtenus par ajout de nanoparticules, plastifiants liquides ou solides, ont été largement étudiées. L'un des axes principaux dans la conception de PEO modifiés a été l'introduction d'unités permettant de casser la régularité des segments de PEO, diminuant ainsi sa capacité à cristalliser. Les voies les plus étudiées sont les polymères ramifiés (en forme d'étoile, de peigne

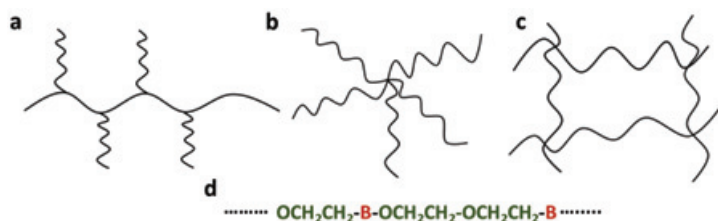


Figure 2 - Polymères ramifiés en forme de peigne (a), d'étoile (b), réticulés (c), et copolymères statistiques à base de PEO (d).

et/ou réticulé) ainsi que des copolymères statistiques (figure 2).

La réticulation du polymère est un moyen efficace de supprimer ou de diminuer significativement le degré de cristallisation du PEO. De plus, cette réticulation permet d'augmenter le module de conservation  $E'$ , avec des valeurs comprises entre 1 et 10 MPa au-dessus du point de fusion. Cependant, un compromis doit être trouvé, la réduction de la mobilité de la chaîne polymère, par réticulation, induisant une diminution de celle des ions, donc de la conduction ionique. Une optimisation de la structure du polymère (points de réticulation, fonctions perturbant la cristallisation) permet d'obtenir des électrolytes polymères avec des conductivités notables sur toute la plage de températures.

### Charges organiques

Les nanocristaux organiques obtenus à partir de polysaccharides tels que la cellulose, l'amidon ou la chitine sont des charges naturelles largement utilisées pour renforcer la tenue mécanique des électrolytes polymères. Les avantages de ces charges naturelles sont leur faible densité, leur caractère renouvelable, leur biodégradabilité, leur module mécanique élevé et, dans de nombreux cas, leur facteur de forme élevé permettant d'atteindre leur percolation, donc le renfort mécanique, pour de faibles taux de charge. L'incorporation de nanocristaux de cellulose a ainsi permis d'augmenter le module mécanique d'un facteur 100, avec un faible impact sur la conductivité [13-14].

Pour augmenter la mobilité des ions à basse température, différents plastifiants liquides ont été utilisés comme ceux à base de chaînes courtes de PEO ainsi que des alkyles carbonates, ces derniers induisant une plus forte augmentation de la conductivité grâce à leur constante diélectrique élevée, mais ils induisent un problème de sécurité du fait de leur volatilité. Pour répondre à ce problème de volatilité et d'inflammabilité, des liquides ioniques ont été ajoutés aux électrolytes PEO, généralement réticulés, en permettant une diminution de la température de fonctionnement de 80 à 40 °C, avec des conductivités de l'ordre de  $10^{-4}$  S.cm<sup>-1</sup> à 20 °C. Mais comme discuté dans le paragraphe sur les LI, les nombres de transport du Li<sup>+</sup> sont faibles, avec la formation d'agrégats chargés négativement.

Une autre approche ayant permis une amélioration remarquable de la conductivité ionique et de la tenue mécanique consiste dans l'élaboration de matériaux composites par l'incorporation de charges inorganiques dans les électrolytes polymères. Deux catégories de charges ont été étudiées :

- les charges passives telles que les céramiques ou les nanoargiles ;
- les charges actives contenant du Li, telles que Li<sub>3</sub>N,  $\alpha$ -LiAlO<sub>2</sub>, Li<sub>x</sub>La<sub>(2-x)/3</sub>TiO<sub>3</sub>, qui, en principe, participent au transport du Li<sup>+</sup>.

Dans les matériaux composites à base de charges passives, l'augmentation de la conductivité est attribuée à une meilleure dissociation du sel, liée aux fonctions de types acides de Lewis présentes à la surface des particules, et à une diminution de la cristallisation des chaînes polymères augmentant les mouvements segmentaires de celles-ci. Si les performances de l'électrolyte semblent peu affectées par la nature chimique de la charge, la taille et leur dispersion ainsi que le procédé de mise en forme de la membrane sont déterminants [15]. Les études sur les matériaux hybrides à charges actives ont beaucoup progressé ces dernières années. La conductivité de ces composites augmente avec la concentration en nanocharges jusqu'à environ 10 vol.% due aux interactions entre les charges et l'électrolyte polymère avec les mêmes effets que ceux présentés précédemment. De plus, les défauts du réseau cristallin de la nanoparticule peuvent induire une augmentation du nombre de porteurs de charge. Dernièrement, une explosion des publications sur les hybrides où la fraction inorganique est significativement augmentée a été enregistrée. Ainsi, plusieurs études font état de mélanges PEO/céramique avec et sans sel de lithium, et avec ou sans liquides ioniques. Une approche intéressante consiste à utiliser une couche polymère servant de tampon entre l'électrolyte céramique (hybride ou non) fragile et les électrodes, essentiellement le lithium métal, pour assurer le contact ionique et la stabilité électrochimique.

### Les polymères à conduction unipolaire

Les polymères à conduction unipolaire permettent, comme explicité précédemment, d'éviter les phénomènes de polarisation en fonctionnement et favorisent un dépôt homogène du lithium. Néanmoins, pour les électrolytes polymères secs, l'immobilisation de la fonction anionique induit une diminution notable de la conductivité, le cation Li<sup>+</sup> devenant le seul porteur avec une mobilité dépendante de la mobilité de la chaîne polymère. Des conductivités beaucoup plus élevées peuvent être obtenues avec l'utilisation de plastifiants. Le PEO ayant une stabilité en oxydation limitée, des matrices polymères présentant une stabilité cathodique plus élevée seraient souhaitables et pourraient répondre à l'utilisation de cathode à haut potentiel. L'utilisation de gels polyanioniques a ainsi été proposée [15] (figure 3).

Dans ces gels, la solvatation étant assurée par la fraction liquide, il n'est pas nécessaire d'incorporer des fonctions solvatantes et mobiles dans la matrice polymère, ce qui

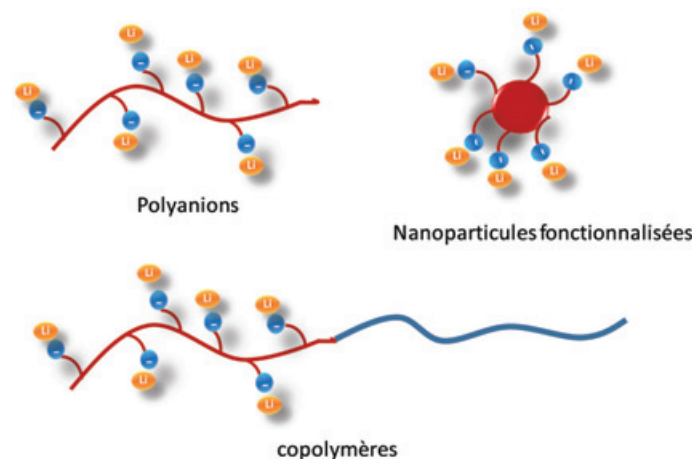
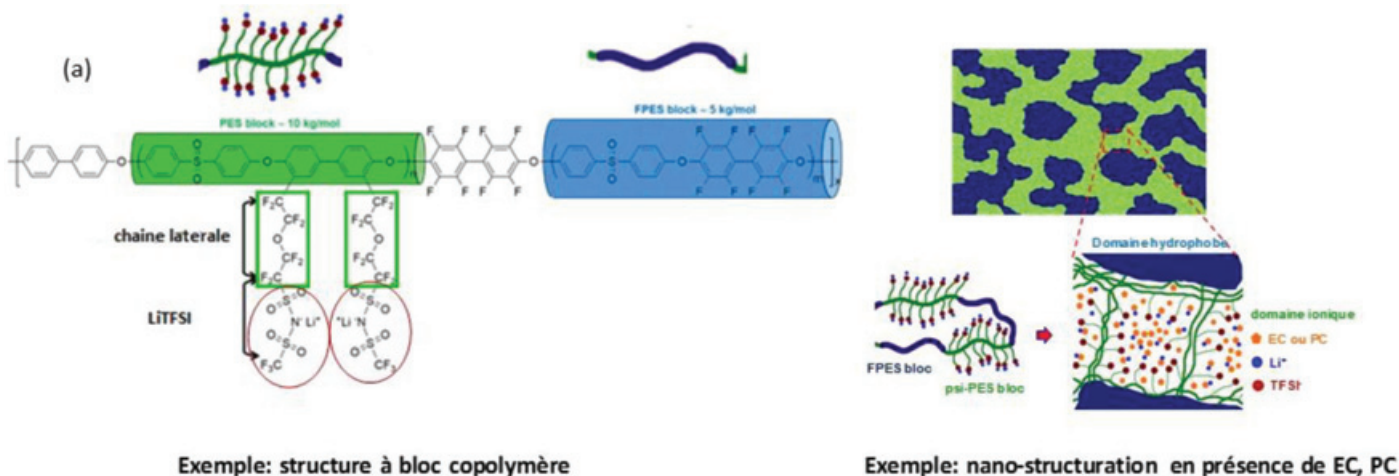


Figure 3 - Représentation des différentes familles de polyanioniques.



Exemple: structure à bloc copolymère

Exemple: nano-structuration en présence de EC, PC

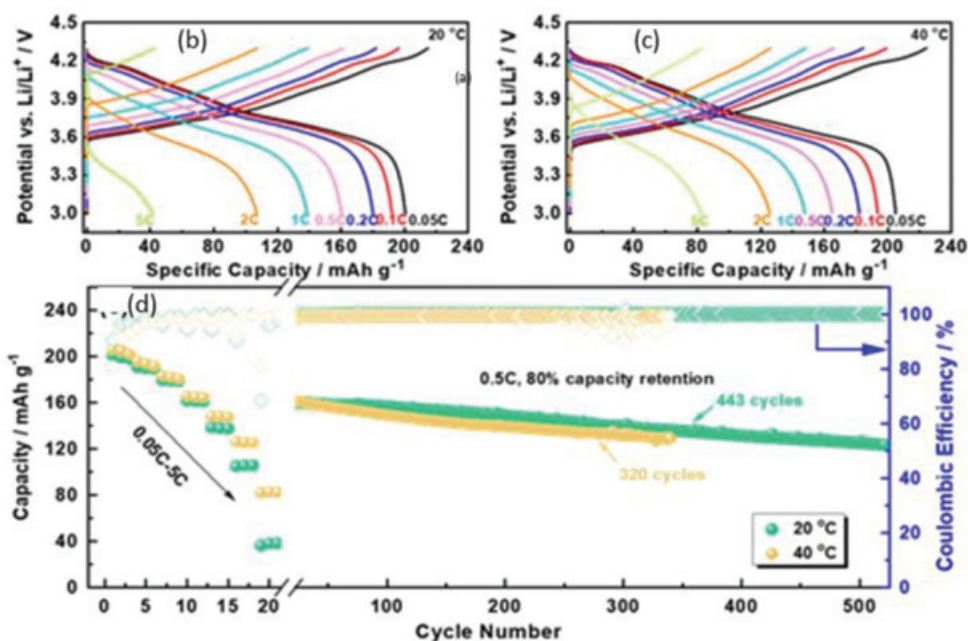


Figure 4 - (a) Copolymères à blocs plastifiés et leur nano-structuration en présence d'un solvant à haut point d'ébullition. Performances électrochimiques dans une cellule NMC811/Li à 20 et 40 °C (3-4,3 V) : courbes de décharge/charge à différents régimes de cyclage (b) à 20 °C et (c) 40 °C ; (d) évolution de la capacité de décharge avec la vitesse de cyclage (entre 0,05 et 5 C) et cyclabilité à un régime 0,5 C à 20 et 40 °C [17].

simplifie grandement la conception de conducteurs unipolaires. Néanmoins, dans la plupart des cas, bien qu'il soit possible de cycliser des cellules en conditions de laboratoire, les gels polyanioniques monophasiques ne présentent pas les propriétés mécaniques nécessaires à l'application. L'ajout de charges de renfort, la réticulation ou des mélanges avec des polymères structurants comme le PVDF (polyfluorure de vinylidène) sont des solutions qui ont été explorées ; cependant les performances en cyclage restent limitées. Cette limitation n'a été surmontée que très récemment par Nguyen *et al.* [16] avec des copolymères à blocs à base de poly(arylene éther sulfone) comprenant des blocs alternés ionophobes et ionophiles capables de s'auto-organiser et ainsi former des membranes biphasiques avec des nano-domaines ioniques et hydrophobes bien définis. Les plastifiants de type EC, PC vont sélectivement gonfler les domaines ioniques, permettant ainsi d'obtenir des membranes avec de très hautes conductivités ioniques et tenues mécaniques. Du fait de leurs conductivités ioniques élevées ( $> 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  à 30 °C – en fonction de la teneur en EC), ces membranes ont permis le cyclage stable de  $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_2$  pendant plus de 450 cycles à des températures comprises entre 0 et 40 °C (figure 4).

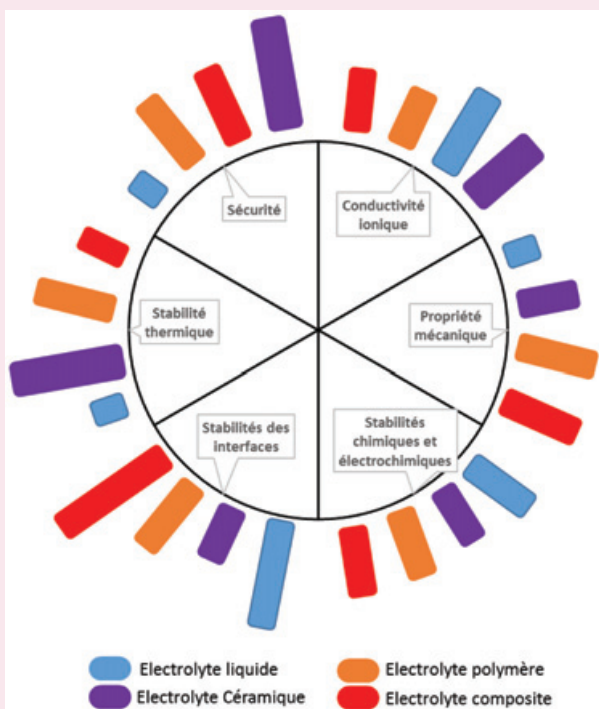
## Le futur des batteries passe par le développement d'électrolytes performants

Les électrolytes doivent s'adapter aux matériaux d'électrode et aux contraintes d'utilisation de la batterie (température, densités d'énergie et de puissance). Le développement de nouveaux systèmes (utilisation de divalents) et le retour en force du lithium métal comme électrode négative demandent un renouvellement continu d'électrolytes performants intégrant les problématiques de coût, de non-toxicité et de recyclabilité. Les électrolytes à conduction unipolaire nano-structurés sont des solutions tout à fait pertinentes pour proposer des électrolytes présentant toutes les propriétés requises. Des études sont cependant encore nécessaires pour allier performance à basse température et sécurité pour des batteries à très forte densité d'énergie. L'électrolyte est ainsi, encore plus aujourd'hui qu'hier, au cœur des générateurs électrochimiques (voir encadré).

La grande majorité de ces électrolytes sont versatiles et peuvent être adaptés au développement des batteries post-Li (Na, Mg, Ca, etc.) qui, à moyen ou long terme, devraient être des alternatives aux actuelles batteries lithium.



## Encadré



Ce schéma résume le positionnement des différentes familles d'électrolytes par rapport aux six propriétés principales requises. Pour chaque critère, plus la barre est haute, plus la performance est élevée.

Ainsi les électrolytes céramiques permettent d'obtenir des conductivités élevées, ne posent pas de problème en termes de stabilité thermique, de sécurité, mais le contrôle des interfaces est l'un des enjeux majeurs à adresser. Les électrolytes liquides posent essentiellement des problèmes de sécurité et limitent fortement l'utilisation du lithium métal. Le design d'électrolytes polymères ou composites performants permet d'obtenir des performances très intéressantes, mais un fonctionnement à basse température reste toujours la problématique très difficilement solutionnable.

- [3] J. Kalhoff, D. Bresser, M. Bolloli, F. Alloin, J.-Y. Sanchez, S. Passerini, Enabling LiTFSI-based electrolytes for safer lithium-ion batteries by using linear fluorinated carbonates as (Co)solvent, *ChemSusChem*, **2014**, 7, p. 2939-46.
- [4] C. Barchasz, J.-C. Leprêtre, S. Patoux, F. Alloin, Electrochemical properties of ether-based electrolytes for lithium/sulfur rechargeable batteries, *Electrochim. Acta*, **2013**, 89, p. 737-743.
- [5] D. Djian, F. Alloin, S. Martinet, H. Lignier, J.Y. Sanchez, Lithium-ion batteries with high charge rate capacity: influence of the porous separator, *J. Power Sources*, **2007**, 172, p. 416-421.
- [6] C.M. Costa, Y.-H. Lee, J.-H. Kim, S.-Y. Lee, S. Lanceros-Méndez, Recent advances on separator membranes for lithium-ion battery applications: from porous membranes to solid electrolytes, *Energy Storage Mater.*, **2019**, 22, p. 346-375.
- [7] H. Sun, G. Zhu, Y. Zhu, M.-C. Lin, H. Chen *et al.*, High-safety and high-energy-density lithium metal batteries in a novel ionic-liquid electrolyte, *Adv. Mater.*, **2020**, 32, 2001741.
- [8] M. Galiński, A. Lewandowski, I. Stępniaik, Ionic liquids as electrolytes, *Electrochim. Acta*, **2006**, 51, p. 5567-80.
- [9] Z.D. Zhang *et al.*, Toxicity of ionic liquids, *Clean Soil Air Water*, **2007**, 35, p. 42-48.
- [10] D. Wang, C. Zhu, Y. Fu, X. Sun, Y. Yang, Interfaces in Garnet-based all-solid-state lithium batteries, *Adv. Energy Mater.*, **2020**, 10, 2001318.
- [11] Z. Xue, D. He, X. Xie, Poly(ethylene oxide)-based electrolytes for lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A.*, **2015**, 3, p. 19218-253.
- [12] M. Armand, The history of polymer electrolytes, *Solid State Ion.*, **1994**, 69, p. 309-319.
- [13] A. Thiam, C. Antonelli, C. Iojoiu, F. Alloin, J.-Y. Sanchez, Optimizing ionic conduction of poly(oxyethylene) electrolytes through controlling the cross-link density, *Electrochim. Acta*, **2017**, 240, p. 307-315.
- [14] F. Alloin, A. D'Aprèa, N.E. Kissi, A. Dufresne, F. Bossard, Nanocomposite polymer electrolyte based on whisker or microfibrils polyoxyethylene nanocomposites, *Electrochim. Acta*, **2010**, 55, p. 5186-194.
- [15] D. Lin, W. Liu, Y. Liu, H.R. Lee, P.-C. Hsu, K. Liu, Y. Cui, High ionic conductivity of composite solid polymer electrolyte via in situ synthesis of monodispersed SiO<sub>2</sub> nanospheres in poly(ethylene oxide), *Nano Lett.*, **2016**, 16, p. 459-465.
- [16] H.-D. Nguyen, G.-T. Kim, J. Shi, E. Paillard, P. Judeinstein, S. Lyonard, D. Bresser, C. Iojoiu, Nanostructured multi-block copolymer single-ion conductors for safer high-performance lithium batteries, *Energy Environ. Sci.*, **2018**, 11, p. 3298-309.
- [17] Z. Chen, D. Steinle, H.-D. Nguyen, J.-K. Kim, A. Mayer *et al.*, High-energy lithium batteries based on single-ion conducting polymer electrolytes and Li[Ni<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>]O<sub>2</sub> cathodes, *Nano Energy*, **2020**, 77, 105129.

### Fannie ALLOIN\* et Cristina IOJOIU

Directrices de recherche au CNRS, Université Grenoble Alpes, Université Savoie Mont Blanc, Grenoble INP, LEPMI, et Réseau sur le stockage électrochimique de l'énergie (RS2E).

\*Fannie.Alloin@lepmi.grenoble-inp.fr ;  
cristina.iojoiu@lepmi.grenoble-inp.fr

[1] Y. Jie, X. Ren, R. Cao, W. Cai, S. Jiao, Advanced liquid electrolytes for rechargeable Li metal batteries, *Adv. Funct. Mater.*, **2020**, 30, 1910777.

[2] A.M. Haregewoin, A.S. Wotango, B.-J. Hwang, Electrolyte additives for lithium ion battery electrodes: progress and perspectives, *Energy Environ. Sci.*, **2016**, 9, p. 1955-88.

Toute l'actualité de la  
Société Chimique de France  
et bien plus...  
**societechimiquedefrance.fr**

## À la découverte des matériaux d'électrode positive de batteries Na-ion

**Résumé** La recherche de nouveaux matériaux d'électrode positive pour batteries Na-ion est en plein essor depuis quelques années, les matériaux les plus étudiés et les plus prometteurs appartenant aux familles des oxydes lamellaires et des composés polyanioniques. Cet article illustre à travers quelques exemples comment, en jouant sur la composition et la structure de ces matériaux, leurs propriétés peuvent être modulées afin d'optimiser le potentiel, la capacité réversible et les mécanismes mis en jeu lors du cyclage de la batterie.

**Mots-clés** Batteries Na-ion, matériaux d'électrode positive, oxydes lamellaires sodés, phosphates de vanadium sodés.

**Abstract** Discovering positive electrode materials for Na-ion batteries

The development of positive electrode materials for Na-ion batteries has experienced a rapid growth in the last few years, the most studied and promising candidates belonging to the families of layered oxides and polyanionic compounds. This article highlights through a few examples how playing with the composition and structure of these compounds their properties can be tailored in order to optimize the potential, the reversible capacity and the mechanisms involved upon cycling in the battery.

**Keywords** Na-ion batteries, positive electrode materials, sodium layered oxides, sodium vanadium phosphates.

### L'intuition de Jules Verne : une réalité

Jules Verne introduisait déjà les « piles au sodium » dans son roman *Vingt mille lieues sous les mers* publié en 1869 ; il les présentait comme capables d'alimenter le Nautilus lors de ses longs voyages, un sous-marin qu'il avait imaginé autonome en énergie. Il faudra néanmoins attendre les années 1970 pour que les premières batteries rechargeables au sodium et fonctionnant à température ambiante soient rapportées dans les premières publications sur les systèmes Na//Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> et Na//TiS<sub>2</sub> en 1980, avec du sodium métal à l'électrode négative et un oxyde ou un sulfure de métal de transition sodé à l'électrode positive [1-2]. Ces travaux furent publiés quasi au même moment que ceux réalisés sur le système Li//LiCoO<sub>2</sub> [3], qui contribuèrent largement pour ces derniers à la commercialisation par Sony quelques années plus tard de la première batterie Li-ion graphite//LiCoO<sub>2</sub>. Lors de la charge de la batterie, des électrons sont extraits du matériau d'électrode positive, ce qui impose une désintercalation des ions alcalins pour maintenir la neutralité électrique. Ces ions traversent l'électrolyte pour se réinsérer dans le matériau d'électrode négative. Le processus inverse se produit lors de la décharge.

Les batteries Na-ion reposent sur des chimies et technologies très similaires à celles des batteries Li-ion, avec des porteurs de charge qui sont des ions Na<sup>+</sup> pour les premières et des ions Li<sup>+</sup> pour les secondes. Néanmoins, leur développement a longtemps été limité par l'impossibilité d'insérer réversiblement les ions Na<sup>+</sup> dans le graphite, à l'inverse des batteries Li-ion. Seuls des alliages de type Na-Pb ou Na-Sn, obtenus après une présodation d'une électrode négative de plomb ou d'étain, permettaient d'envisager l'assemblage de batteries Na-ion Na-Pb//Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>, performantes, mais sans avenir commercial du fait de la complexité de leur mise en œuvre. Il a fallu attendre les années 2000 pour que le carbone dur, un carbone dit non graphitisable, devienne le matériau d'électrode négative de choix et permette de reconsidérer le développement de la batterie Na-ion [4].

Une question revient souvent : peut-elle supplanter la batterie Li-ion ? Le but n'est pas là, mais c'est dans sa complémentarité avec la technologie Li-ion que réside tout l'intérêt de la technologie Na-ion. En effet, la différence de potentiel souvent plus faible entre les deux matériaux d'électrode et la masse molaire (22,989 g.mol<sup>-1</sup>) plus élevée du sodium par rapport à celle du lithium (6,94 g.mol<sup>-1</sup>) sont à l'origine d'une densité d'énergie en moyenne plus faible pour les batteries Na-ion. Néanmoins, cet inconvénient est largement compensé par l'abondance naturelle du sodium, qui est le sixième élément constitutif de la croûte terrestre (~ 2,6 %) et disponible dans l'eau de mer. Au contraire, les réserves de lithium connues à ce jour sont limitées (33<sup>e</sup> élément constitutif de la croûte terrestre, < 20 ppm) et inégalement réparties, principalement en Amérique du Sud et en Australie. Cette abondance et cette disponibilité du sodium constituent des atouts majeurs de la technologie Na-ion à l'heure où le marché des véhicules électriques et hybrides et la production d'énergies renouvelables explosent, mettant une forte pression sur les ressources en lithium et motivant le développement de technologies de stockage électrochimique des énergies alternatives aux batteries Li-ion. Les premières générations de batteries Na-ion actuellement en cours de développement, notamment par la startup française Tiamat [5], ont démontré qu'elles pouvaient être compétitives avec des batteries Li-ion à faibles densités d'énergie mais présentant de bonnes performances en puissance, telles que celles utilisant le matériau LiFePO<sub>4</sub> (LFP) à l'électrode positive de la batterie [6].

Nos deux laboratoires, l'ICMCB à Bordeaux et le LRCS à Amiens, tout comme d'autres laboratoires au niveau national – notamment dans le RS2E (Réseau sur le stockage électrochimique de l'énergie) – et international sont engagés depuis de nombreuses années dans la recherche de matériaux d'électrode positive nouveaux pour répondre aux défis de la batterie Na-ion. Des oxydes lamellaires et des composés de types polyanioniques, principalement des phosphates, sont au cœur de nos recherches. Leurs propriétés (potentiel,

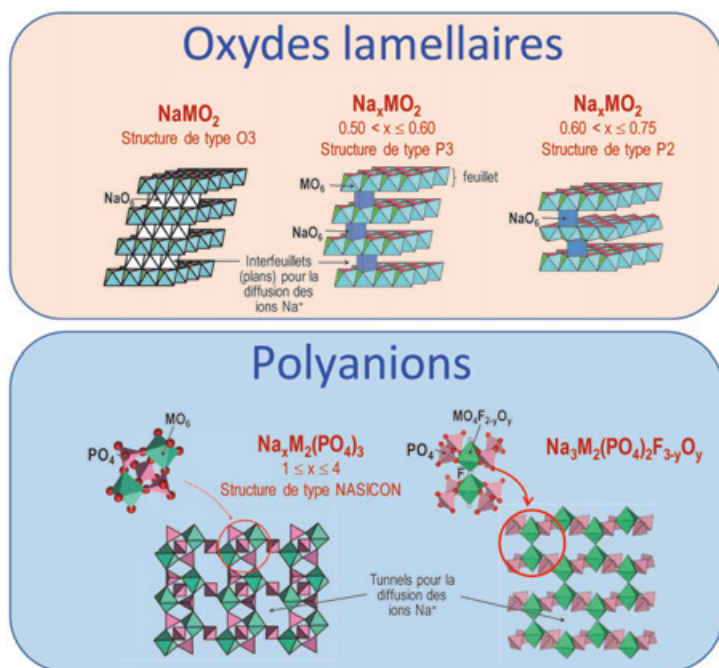


Figure 1 - Représentations structurales des différents matériaux d'électrode positive, oxydes lamellaires et polyanions.

réversibilité, rapidité de charge et de décharge, etc.) peuvent être modulées en jouant sur leur composition et leur structure, et sont donc un véritable terrain de jeu pour les cristallographistes que nous sommes. Comme illustré sur la *figure 1*, les structures cristallines de ces composés varient significativement selon : la nature des anions, qui sont des oxygènes pour les oxydes lamellaires ou des groupements phosphates ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) pour les composés de type NASICON ou de type  $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-y}\text{O}_y$  ; la structure, qui est lamellaire pour les composés  $\text{Na}_x\text{MO}_2$  (de type P2, P3 ou O3 [7]) ou tridimensionnelle pour les composés  $\text{Na}_x\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$  ou  $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-y}\text{O}_y$  ; ou encore la dimension des chemins de diffusion pour les ions  $\text{Na}^+$ , qui est 2D pour  $\text{Na}_x\text{MO}_2$  et  $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-y}\text{O}_y$  et 3D pour  $\text{Na}_x\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ . Il est tout à fait légitime de se demander si une ou plusieurs chimies parviendront à s'imposer pour répondre aux besoins des applications visées, exigeantes en termes de densité d'énergie et de puissance, de durée de vie, de coût et de durabilité.

Dans la suite de cet article, au travers de quelques exemples représentatifs des travaux menés actuellement dans nos laboratoires, nous illustrons comment une approche de chimiste du solide permet de proposer des composés nouveaux et d'identifier des mécanismes originaux afin de développer des matériaux optimisés pour répondre aux besoins de l'application, ici la batterie Na-ion. Il faut remarquer que l'étude des matériaux d'électrode est faite avec des batteries ayant une électrode négative en sodium, qui sert aussi d'électrode de référence et permet ainsi d'étudier spécifiquement le matériau d'électrode positive considéré. Les études en batteries complètes Na-ion, c'est-à-dire en remplaçant le sodium métal par une négative de type carbone dur, sont réalisées dans un second temps.

## Les oxydes lamellaires $\text{Na}_x\text{MO}_2$

Les oxydes lamellaires au sodium sont connus depuis les années 1930 avec la découverte de la phase  $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$  en 1933 par M.S. Goldsztaub [8]. Cette structure dérive de la structure

$\text{NaCl}$  (empilement des couches oxygénées de type ABCA...) dans laquelle les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Fe}^{3+}$  s'ordonnent dans les sites octaédriques, du fait de la différence de leurs rayons ioniques. La structure peut alors être décrite par une succession de feuillets  $(\text{FeO}_2)_n$ , formés d'octaèdres  $\text{FeO}_6$  reliés entre eux par des arêtes communes, entre lesquels s'insèrent les ions  $\text{Na}^+$ . Il est aussi possible de synthétiser des phases lamellaires déviant de la stœchiométrie  $\text{NaMO}_2$  pour atteindre des compositions de type  $\text{Na}_x\text{MO}_2$ , où  $x$  est compris entre 0,50 et 0,75. L'empilement des couches oxygénées n'est alors plus de type ABCA... mais il peut être de type AABBCA... ou AABBA... et le polyèdre de coordinence pour les ions sodium n'est plus un octaèdre (O) mais un site prismatique à base triangulaire (P), ainsi que le montre la *figure 1*.

Les premières batteries fonctionnant avec ces oxydes lamellaires comme matériaux d'électrode positive dans une batterie au sodium ont été élaborées à Bordeaux au début des années 1980 [1]. Les recherches sur ces matériaux, qui ont été abandonnées pendant de nombreuses années au profit de celles portant sur leurs homologues au lithium, ont connu récemment un regain d'intérêt. De nombreux systèmes de type  $\text{Na}_x\text{MO}_2$  ont alors été étudiés [9].

## Les phénomènes d'ordre

Comparativement à leurs homologues au lithium qui ne présentent que le type structural O3, étant donné la petite taille des ions  $\text{Li}^+$ , la chimie des phases  $\text{Na}_x\text{MO}_2$  est beaucoup plus riche, notamment lors de la désintercalation et l'intercalation électrochimique du sodium. Des transitions structurales entre les types O3 et P3 décrits à la *figure 1* peuvent se produire par glissement de feuillets. Ne nécessitant pas de ruptures de liaisons au sein des feuillets  $\text{MO}_2$ , elles ont lieu à température ambiante avec le taux de sodium qui évolue lors du cyclage de la batterie. De plus, lors de la (dés)intercalation électrochimique, les ions alcalins ont tendance à s'ordonner au sein des espaces interfeuillets pour diminuer leurs répulsions électrostatiques. Ceci provoque sur les courbes électrochimiques des sauts de potentiel séparés par des domaines le plus souvent biphasés. Ces sauts, beaucoup plus nombreux pour les phases au sodium que pour leurs homologues au lithium, résultent de la plus forte tendance à l'ordre des ions  $\text{Na}^+$  par rapport aux ions  $\text{Li}^+$ .

Cette forte tendance à la mise en ordre des ions  $\text{Na}^+$  par rapport aux ions  $\text{Li}^+$  provient de la différence de rayons ioniques entre les deux ions ( $r_{\text{Na}^+} = 1,02 \text{ \AA}$  et  $r_{\text{Li}^+} = 0,76 \text{ \AA}$ ). À titre d'exemple, alors que le volume occupé par l'ion alcalin augmente de plus d'un facteur 2 lors de la substitution du lithium par le sodium dans les systèmes  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ , le volume moyen des sites octaédriques ou prismatiques disponibles pour les ions alcalins augmente de façon plus modérée. Par conséquent, les ions sodium ont tendance à se mettre en ordre et ainsi à maximiser les distances avec les ions sodium voisins. Ces mises en ordre rendent les structures particulièrement stables pour les compositions  $\text{Na}_{2/3}\text{MO}_2$ ,  $\text{Na}_{1/2}\text{MO}_2$  et  $\text{Na}_{1/3}\text{MO}_2$ . Elles ont été observées tout d'abord dans le système  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ , puis dans de nombreux systèmes où M était un élément 3d ou 4d, comme cela a été montré dans l'article de C. Delmas (voir p. 9).

## Un cas particulier : le système $\text{Na}_x\text{VO}_2$

Outre ces mises en ordre des ions sodium, certains métaux de transition, de configuration électronique  $d^1$ ,  $d^2$  et  $d^3$  présentant des orbitales  $t_{2g}$  partiellement occupées comme le



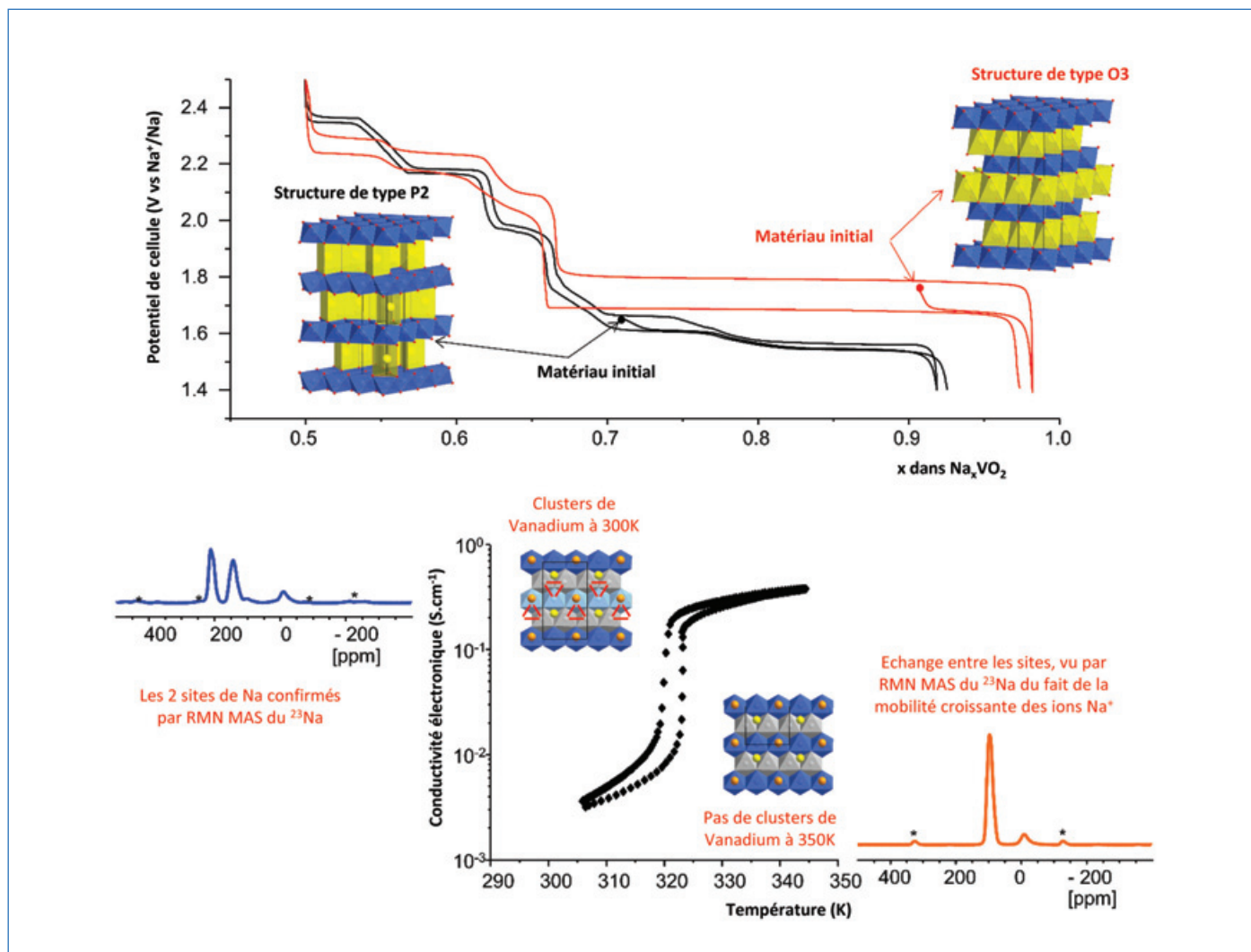


Figure 2 - En haut : courbes de cyclage galvanostatiques de batteries Na/électrolyte liquide/Na<sub>x</sub>VO<sub>2</sub> de deux types structuraux différents (O3 en rouge, P2 en noir) dans la gamme de potentiels 1,4-2,5 V vs Na<sup>+</sup>/Na. En bas : variation thermique de la conductivité électronique du composé P2-Na<sub>1/2</sub>VO<sub>2</sub> et spectres <sup>23</sup>Na MAS RMN enregistrés pour ce matériau à 300 K et 350 K.

vanadium ou le molybdène, ont tendance à former des liaisons métal-métal covalentes M-M au sein des feuillets (MO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>. La formation de ces liaisons, qui apparaissent et disparaissent à température ambiante dans les oxydes lamellaires au sodium en fonction du rapport de concentrations M<sup>3+</sup>/M<sup>4+</sup> lors de la désintercalation et de l'intercalation électrochimique du sodium, joue un rôle significatif sur le comportement électrochimique au sein de la batterie. La figure 2 montre les courbes de cyclage des batteries Na//Na<sub>x</sub>VO<sub>2</sub> obtenues à partir des phases O3-NaVO<sub>2</sub> et P2-Na<sub>0,72</sub>VO<sub>2</sub>. Dans les deux cas, des sauts de potentiel sont observés pour des taux de sodium particuliers : 2/3, 5/8, et 1/2, qui correspondent à des ordres spécifiques Na<sup>+</sup>/lacunes [10]. La caractérisation structurale confirme l'ordre des ions Na<sup>+</sup>, mais aussi la formation de trimères de vanadium qui disparaissent à 350 K alors que l'ordre des ions sodium subsiste. Les mesures de conductivité électronique montrent une forte croissance (deux ordres de grandeur) à la température de transition résultant de la délocalisation électronique. À température ambiante, la RMN MAS du <sup>23</sup>Na montre la présence de deux sites occupés par le sodium, à l'échelle de temps de la RMN [11]. Au-delà de la température de transition, un seul signal moyen est observé, dû à un échange rapide entre les deux sites. Ce résultat montre que la diffusion ionique est limitée par la distribution des puits de potentiel imposée par la formation des trimères.

Bien que les transitions structurales liées à la formation des phases ordonnées ou de clusters de métaux de transition soient parfaitement réversibles, elles induisent des contraintes locales qui peuvent provoquer des modifications de texture susceptibles d'accroître la résistance électronique et ionique, et *in fine* de limiter la durée de vie des batteries.

### Les oxydes lamellaires à multi-éléments

Une approche de chimiste du solide consiste à utiliser des matériaux contenant plusieurs éléments dans les feuillets MO<sub>2</sub> afin d'y créer un désordre atomique (rayons ioniques et distribution des états d'oxydation) qui empêche l'ordre Na<sup>+</sup>/lacune de s'établir, ainsi que la formation de liaisons métal-métal au sein des feuillets. C'est ainsi que de nombreuses études ont porté sur des matériaux de formule générale Na<sub>x</sub>(Co,Mn)O<sub>2</sub>, Na<sub>x</sub>(Ni,Mn)O<sub>2</sub>, Na<sub>x</sub>(Fe,Mn)O<sub>2</sub>, Na<sub>x</sub>(Ni,Co,Mn)O<sub>2</sub>, Na<sub>x</sub>(Ni,Fe,Mn)O<sub>2</sub>, etc. Parmi ceux-ci, le système Na<sub>x</sub>(Fe,Mn)O<sub>2</sub> semblait tout particulièrement intéressant du fait de la disponibilité des métaux de transition. Comme le montre la figure 3, la courbe de cyclage électrochimique obtenue à partir de la phase P2-Na<sub>0,67</sub>(Fe<sub>1/3</sub>Mn<sub>2/3</sub>)O<sub>2</sub> montre une évolution continue du potentiel, sans transition de phase liée à des phénomènes d'ordres [12]. Le couple Mn<sup>4+</sup>/Mn<sup>3+</sup> est mis en jeu aux potentiels les plus bas, comme le montre la spectrométrie

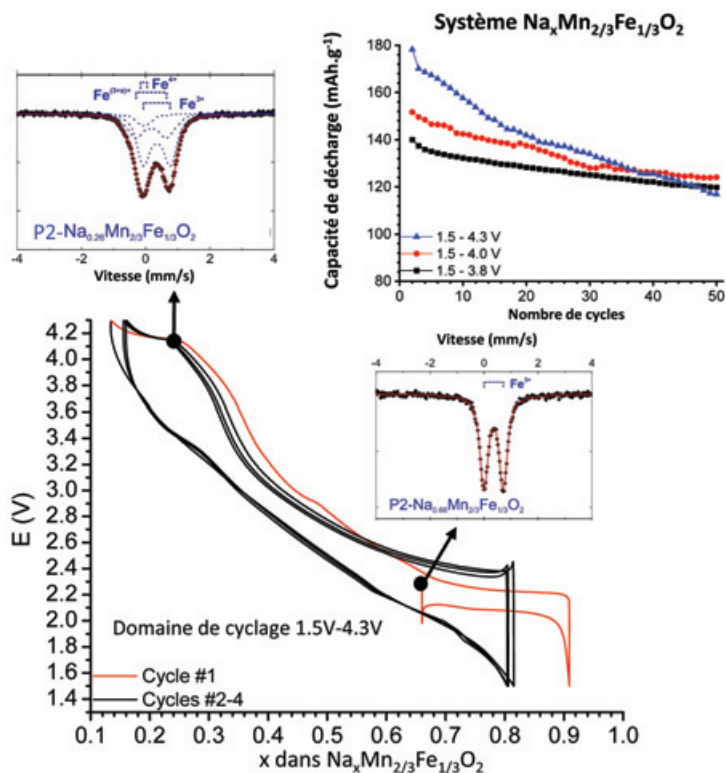


Figure 3 - En bas : courbes de cyclage galvanostatiques d'une batterie Na/électrolyte liquide/ $\text{P2-Na}_x\text{Mn}_{2/3}\text{Fe}_{1/3}\text{O}_2$  dans la gamme de potentiels 1,5-4,3 V vs  $\text{Na}^+/\text{Na}$  et spectres Mössbauer des phases de composition  $x = 0,66$  et  $x = 0,26$  indiquant l'oxydation des ions  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{4+}$  lors de la charge dans cette gamme de compositions. En haut à droite : évolution de la capacité en fonction de la gamme de potentiels utilisée pour les cyclages électrochimiques.

Mössbauer, le couple  $\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$  en fin de charge. La tenue en capacité est limitée lorsque le cyclage est réalisé dans une large gamme de potentiels (1,5-4,3 V vs  $\text{Na}^+/\text{Na}$ ). En effet, des transitions de phases sont observées à haut potentiel ; elles sont associées à des glissements de feuillets qui induisent de fortes variations de volume du matériau actif. Ces transitions de phase sont réversibles à des régimes de cyclage modérés, mais sont à l'origine de contraintes texturales qui nuisent à la cyclabilité à long terme. Une limitation du domaine de potentiel permet de stabiliser la capacité réversible, mais celle-ci se fait au détriment de sa valeur (120-140 mAh/g, insert de la figure 3).

Malgré la possibilité théorique d'échanger un ion  $\text{Na}^+$  par métal de transition dans ces systèmes  $\text{Na}_x\text{MO}_2$  et d'atteindre ainsi de fortes densités d'énergie, seules les phases initiales synthétisées à haute température sont thermodynamiquement stables. L'intégration de ces systèmes dans des batteries consiste donc à trouver le meilleur compromis pour : stabiliser les matériaux obtenus en fin de charge, en supprimant les glissements de feuillets et la possible migration des ions de métaux de transition dans l'espace interfeuillelet ; minimiser les réactions de dégradation de l'électrolyte à haut potentiel ; optimiser les bonnes performances électrochimiques. Ces instabilités redox et structurales ne sont pas l'apanage des oxydes lamellaires, comme nous allons le montrer plus loin, notamment dès que plus d'un ion  $\text{Na}^+$  est échangé par vanadium dans les matériaux polyanioniques de type  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  et  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ .

### Les matériaux de type NASICON $\text{Na}_x\text{MM}'(\text{PO}_4)_3$

Les matériaux de type NASICON (« Na super ionic conductor ») constituent une famille importante de composés

polyanioniques aux propriétés fort intéressantes. L'attractivité de ces matériaux réside à la fois dans leur grande stabilité structurale, mais également dans le fait qu'ils peuvent servir : soit d'électrolytes solides présentant d'excellentes conductivités ioniques (environ  $6,10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$  à température ambiante), comme identifié très tôt par Goodenough *et al.* [13] avec en particulier le composé  $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{PO}_4)(\text{SiO}_4)_2$ , soit de matériaux d'électrodes pour les batteries Na-ion, aussi bien à la négative avec l'insertion de  $\text{Na}^+$ , notamment dans  $\text{NaTi}^{4+}_2(\text{PO}_4)_3$ , qu'à la positive avec l'extraction de  $\text{Na}^+$ , par exemple de  $\text{Na}_3\text{V}^{3+}_2(\text{PO}_4)_3$ .

### Une structure tridimensionnelle aux multiples substitutions possibles

La structure NASICON, de formule générale  $\text{A}_x\text{MM}'(\text{XO}_4)_3$ , peut être décrite comme une structure tridimensionnelle constituée d'octaèdres  $\text{MO}_6$  et de tétraèdres  $\text{XO}_4$  reliés entre eux par le partage de sommets, formant ainsi des lanternes «  $\text{MM}'(\text{XO}_4)_3$  » (figure 1). Cette structure offre aux cristallogues l'opportunité de « jouer » avec de nombreux paramètres afin d'en modifier les propriétés, notamment le potentiel d'insertion et d'extraction des ions  $\text{Na}^+$  ainsi que la capacité réversible (figure 4a) :

- Le grand nombre d'ions alcalins  $\text{A}^+$  (entre 0 et 4 pour les composés au sodium) et 5 (pour les composés au lithium) accommodables dans la charpente NASICON permet de moduler le rapport « nombre de cations/nombre de lacunes » influençant grandement la conduction ionique.

- La nature des métaux M et M' occupant le centre des octaèdres  $(\text{M},\text{M}')\text{O}_6$  peut également être modifiée. Ceci conduit à un large éventail de cations et de degrés d'oxydation disponibles, les plus courants étant  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ . Ces métaux sont spectateurs ou centres redox, et peuvent pour ces derniers être réduits ou oxydés par l'insertion ou l'extraction d'ions  $\text{Na}^+(\text{Li}^+)$ .

- Enfin, la nature chimique des tétraèdres  $\text{XO}_4$  (polyanions :  $(\text{SO}_4)^{2-}$ ,  $(\text{MoO}_4)^{2-}$ ,  $(\text{PO}_4)^{3-}$ ,  $(\text{AsO}_4)^{3-}$ ,  $(\text{SiO}_4)^{4-}$ ) peut également être variée. Celle-ci influence grandement le potentiel des couples redox mis en jeu (par effet inductif) ainsi que le volume de la charpente NASICON, et donc celui de l'espace interstitiel dans lequel se déplacent les ions alcalins. Ainsi, les ions  $\text{Na}^+$  présents dans la structure (notés Na(1) et Na(2)) peuvent se voir dotés d'une grande mobilité entre les « unités lanternes » (figure 4b). Les composés  $\text{Nb}^{5+}\text{Ti}^{4+}(\text{PO}_4)_3$ ,

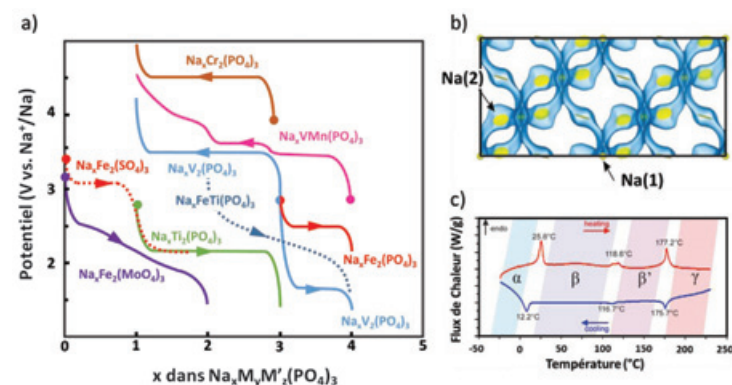


Figure 4 - a) Courbes potentiel-composition des principaux matériaux d'électrode présentant une structure NASICON. b) Modélisation par la méthode BVS (« bond valence sum ») des chemins de diffusion (en bleu) des atomes de sodium (sphères jaunes) dans les électrolytes solides de type NASICON. c) Courbe calorimétrique différentielle (DSC) en fonction de la température du composé  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ . Les différents pics témoignent des diverses transitions structurales.

$\text{Fe}^{3+}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Na}_2\text{Fe}^{3+}\text{Ti}^{4+}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Na}_3\text{Fe}^{3+}_2(\text{PO}_4)_3$  ou encore  $\text{Na}_4\text{Zr}^{4+}_2(\text{SiO}_4)_3$  sont obtenus facilement sous la forme de phases pures.

### **Effet inductif et matériaux d'électrodes $\text{Na}_x\text{M}_2(\text{XO}_4)_3$ avec un seul métal de transition**

L'histoire de l'insertion et de l'extraction réversibles des ions alcalins dans les matériaux de type NASICON remonte aux années 1980 avec les travaux pionniers de Nadiri et Delmas [14-15] suivis de ceux de Torardi *et al.* [16] sur les composés  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  et  $(\text{Li},\text{Na})\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ . Manthiram et Goodenough [17] avaient parallèlement introduit et démontré, dès 1987, le concept dit d'effet inductif afin d'illustrer qualitativement l'impact de la nature chimique du groupement  $\text{XO}_4$  tétraédrique sur le potentiel du couple redox  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  dans ces matériaux. La nature plus ou moins ionique de la liaison Fe-O dépend de la covalence de la liaison antagoniste O-X dans le polyanion  $\text{XO}_4$  et va ainsi influencer grandement la valeur de potentiel associé au couple redox  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ :  $\sim 2,8\text{ V vs. Li}$  pour  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $3,0\text{ V vs. Li}$  pour  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  et  $3,6\text{ V vs. Li}$  pour  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . Les mêmes observations ont été faites lors de l'insertion du sodium dans  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  et  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ .

Le composé  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  de structure NASICON a été identifié comme étant le matériau d'électrode positive le plus prometteur de cette famille structurale, avec une densité d'énergie de  $396\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$  due à un potentiel d'extraction des ions  $\text{Na}^+$  élevé ( $3,37\text{ V vs Na}^+/\text{Na}$ ) et une grande stabilité lors de cyclages longue durée. Récemment, Chotard *et al* ont démontré que la forme stable de  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  à température ambiante est monoclinique [18], du fait d'une distribution ordonnée des ions  $\text{Na}^+$  et des lacunes au sein de la charpente  $\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ . Comme illustré en *figure 4c* par des mesures de calorimétrie différentielle à balayage (DSC),  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  subit trois transitions structurales réversibles en température,  $\alpha \rightarrow \beta$  puis  $\beta \rightarrow \beta'$  et enfin  $\beta' \rightarrow \gamma$ , au cours desquelles la structure subit de subtiles modifications, notamment dans l'occupation des sites de sodium. Des observations similaires ont été rapportées pour d'autres composés NASICON, notamment  $\alpha\text{-Na}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  et  $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  [19]. D'un point de vue électrochimique, la particularité du composé  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  vient du fait que l'on peut soit extraire des ions  $\text{Na}^+$ , en activant le couple redox  $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$  à  $3,4\text{ V vs. Na}^+/\text{Na}$ , soit insérer des ions  $\text{Na}^+$  et ainsi réduire le vanadium de  $\text{V}^{3+}$  à  $\text{V}^{2+}$  par la formation de  $\text{Na}_4\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  à  $1,8\text{ V vs. Na}^+/\text{Na}$ . Cette particularité permet la réalisation de batteries symétriques (notamment tout solide) contenant à la fois  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  à l'électrode négative et à l'électrode positive. Il a également été rapporté que  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  peut être assemblé à l'électrode positive de batteries Na-ion avec une grande variété de matériaux d'électrode négative, tels que les matériaux carbonés, les composés polyanioniques, les oxydes métalliques, les alliages et les sulfures de métaux, pour fabriquer des batteries présentant de très bonnes performances électrochimiques en puissance et sur de très longues durées de vie.

Au-delà de la phase au vanadium, il est intéressant de citer par exemple  $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  et  $\text{NaMo}_2(\text{PO}_4)_3$  dont les potentiels d'oxydation ont récemment été rapportés respectivement à  $4,5\text{ V}$  et  $3,45\text{ V}$  par rapport à  $\text{Na}^+/\text{Na}$ . Néanmoins, la présence d'ions  $\text{Cr}^{4+}$  potentiellement toxiques dans  $\text{Na}_{3-x}\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  et de l'élément lourd Mo dans  $\text{NaMo}_2(\text{PO}_4)_3$  font que ces compositions présentent peu d'intérêt pour des applications pratiques.

### **Électrodes mixtes $\text{Na}_x\text{MM}'(\text{XO}_4)_3$ : à la recherche de plus grandes capacités**

Le nombre  $x$  d'ions  $\text{Na}^+$  dans  $\text{Na}_x\text{MM}'(\text{XO}_4)_3$  peut être modulé entre 0 comme dans  $\text{Nb}^{5+}\text{Ti}^{4+}(\text{PO}_4)_3$  et 4 comme dans  $\text{Na}_4\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{PO}_4)_3$  [20]. Maximiser le nombre d'ions  $\text{Na}^+$  impliqués réversiblement dans la réaction électrochimique est une approche essentielle pour concevoir ainsi de nouveaux matériaux d'électrode positive de capacités plus élevées. Néanmoins, malgré la présence de 3  $\text{Na}^+$  par unité formulaire dans  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ , il est impossible d'extraire plus de 2  $\text{Na}^+$  et de passer de  $\text{V}^{4+}$  à  $\text{V}^{5+}$ , ceci limitant la capacité de ce matériau. Une stratégie a donc été de substituer le vanadium par un autre métal afin d'activer le couple  $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$  du vanadium.

Parmi toutes les compositions contenant plusieurs métaux de transition,  $\text{Na}_4\text{Mn}^{2+}\text{V}^{3+}(\text{PO}_4)_3$  et  $\text{Na}_4\text{Ni}^{2+}\text{V}^{3+}(\text{PO}_4)_3$  sont les deux plus remarquables en raison de leurs tensions de fonctionnement élevées et de l'utilisation du nickel ou du manganèse avec le vanadium trivalent comme éléments de transition électrochimiquement actifs. Ces compositions avec 4  $\text{Na}^+$  par unité formulaire offrent ainsi la possibilité d'extraire plus d'un ion  $\text{Na}^+$  par métal de transition en mettant en jeu les couples redox  $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$  et  $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ . En effet, nous avons pu démontrer récemment que 3  $\text{Na}^+$  peuvent être extraits de  $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3$ , ce qui correspond à une capacité gravimétrique élevée de  $156\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  [21]. Trois phénomènes redox peuvent être observés lors de la première charge à  $3,4$ ,  $3,6$  et  $3,9\text{ V vs. Na}^+/\text{Na}$ , correspondant respectivement aux couples redox  $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ . La substitution du vanadium par du manganèse dans la structure de  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  favorise ainsi l'oxydation électrochimique de  $\text{V}^{4+}$  en  $\text{V}^{5+}$ , entraînant une augmentation importante de la capacité gravimétrique à une tension de fonctionnement plus élevée. Néanmoins, lors de la première décharge, une évolution structurale irréversible est observée (non complètement comprise encore...), conduisant alors à un cyclage électrochimique réversible limité à 2  $\text{Na}^+$  au lieu des trois escomptés et à une chute rapide des performances. Cet inconvénient est commun à tous ces matériaux lors de l'activation du couple  $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ , comme cela a également été récemment identifié lors de l'extraction du troisième sodium de  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ .

### **$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ : un matériau très prometteur qui reste mal connu**

La famille des composés  $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  ( $\text{M}$ :  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ou  $\text{Cr}^{3+}$ ) a été rapportée pour la première fois en 1999 par le laboratoire des fluorures du Mans [22]. Leur structure est constituée de bi-octaèdres  $\text{FO}_4\text{M-F-MO}_4\text{F}$ , avec le fluor comme anion pontant, les deux atomes de fluor terminaux pouvant être substitués par de l'oxygène pour former les composés à anions mixtes  $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-y}\text{O}_y$  ( $y \leq 2$ ) (*figure 1* et *figure 5a*). Cette substitution anionique permet d'oxyder le métal de transition ( $\text{M}^{3+} \rightarrow \text{M}^{4+}$ ) et de renforcer la covalence de la liaison  $\text{M-F}_{1-y}\text{O}_y$ , plus ionique avec le fluor. Dans le même temps, la mobilité des ions  $\text{Na}^+$ , distribués sur des anneaux dans les canaux de ce réseau 3D de phosphates, croît avec la teneur en oxygène comme avec la température.

### **Stocker de l'énergie pour délivrer de la puissance**

Au cours des dernières années,  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  a été au cœur de recherches intensives. Des performances satisfaisantes ont d'abord été obtenues en batteries Li-ion, en cellules



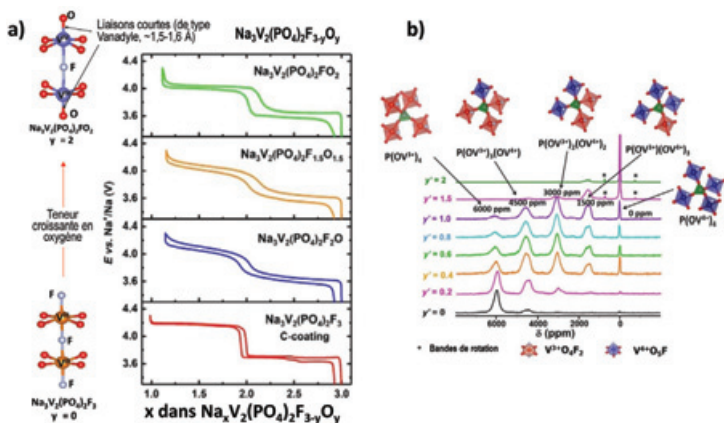


Figure 5 - a) Évolution de la courbe potentiel-composition des matériaux  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-y}\text{O}_y$  en fonction de la teneur en ion vanadyle. b) Spectres de RMN du solide du noyau  $^{31}\text{P}$  pour les différents matériaux  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-y}\text{O}_y$ , avec les signaux associés aux différents environnements  $(\text{VO}_4\text{F}_{2-y}\text{O}_y)_4$  des groupements  $\text{PO}_4$ .

complètes avec le graphite à l'électrode positive et à régime rapide (charge en 30 min) [23]. Rapidement,  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  s'est imposé comme étant un matériau d'électrode de choix pour batteries Na-ion. L'extraction réversible de deux ions  $\text{Na}^+$  à haut potentiel (à 3,70 et 4,20 V par rapport au couple  $\text{Na}^+/\text{Na}$ ) permet en effet de délivrer une capacité réversible de  $125 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  (figure 5a) [24]. Une étude fondamentale de  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  menée dans nos deux laboratoires a conduit à l'optimisation de sa synthèse et de ses performances. Des analyses réalisées en diffraction et spectroscopie d'absorption des rayons X aux synchrotrons ALBA et SOLEIL ont notamment permis d'acquérir une connaissance précise des mécanismes structuraux et redox mis en jeu au cours du cyclage en batteries.

La synthèse de la composition optimisée a ensuite été réalisée avec le CEA-Liten, qui a permis de réaliser un premier prototype Na-ion de type 18650 dans le cadre de la task force RS2E-CEA, la première génération de batteries ayant délivré une densité d'énergie de  $75 \text{ Wh/kg}$  sur plus de 4 000 cycles réalisés à régime rapide (charges et décharges en 1 h) (figure 6) [25]. Il a été démontré que cette première génération de batteries pouvait être chargée en moins de 20 min (3C) et déchargée en puissance en 2 min (30C).  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  a donc permis le développement de batteries haute puissance, avec de bonnes performances, même à basses températures. Cette technologie est aujourd'hui en développement par la startup française Tiamat [5], avec le soutien de consortiums européens, NAIADES [26] puis NAIMA [27], œuvrant pour le développement des prochaines générations de batteries.

### Un composé encore mal connu

Nos travaux ont montré que la majeure partie des composés rapportés dans la littérature comme étant  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  étaient en fait riches en oxygène et que la méconnaissance de la relation composition-structure-propriétés était à l'origine de contradictions apparentes. Le matériau stœchiométrique  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  présente en effet une structure de symétrie orthorhombique, et non pas quadratique comme rapportée jusque-là, avec une élévation du bi-octaèdre et une distribution triangulaire des ions  $\text{Na}^+$  selon des anneaux bidimensionnels afin de minimiser les répulsions électrostatiques  $\text{Na}^+-\text{Na}^+$ . La distorsion orthorhombique disparaît continuellement avec la substitution anionique à l'oxygène et seule la composition ultime  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{FO}_2$  (ou encore  $\text{Na}_3(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$ ,

caractérisée par des liaisons vanadyle  $\{\text{V}=\text{O}\}^{2+}$  très covalentes) présente une structure de symétrie quadratique avec une forte contraction du bi-octaèdre et une délocalisation des ions  $\text{Na}^+$  sur les anneaux [28].

La signature électrochimique est très sensible à la composition anionique réelle du composé (figure 5a) et est une véritable sonde de toute variation de la structure électronique du matériau, et notamment de la position du niveau de Fermi du matériau d'électrode positive par rapport à celui du couple  $\text{Na}^+/\text{Na}$ . Le potentiel moyen diminue avec l'augmentation du taux d'oxygène – de prime abord contre intuitivement – du fait de l'oxydation du vanadium trivalent en vanadium tétravalent pour la compensation des charges : on rappelle que le potentiel d'un couple redox  $\text{M}^{n+}/\text{M}^{(n+1)+}$  dans le solide est gouverné par la nature des liaisons dans l'environnement du métal. Ici c'est donc la compétition entre la forte ionicité de la liaison  $\text{V}^{3+}-\text{F}$  et la forte covalence de la liaison  $\text{V}^{4+}=\text{O}$  (et non pas la charge formelle que l'on tend à attribuer au vanadium) qui contrôle la différence entre les niveaux de Fermi des deux électrodes et donc la diminution du potentiel avec un taux d'oxygène croissant dans le réseau anionique. Par résonance magnétique nucléaire (RMN), il a également été possible d'identifier, jusqu'à de très faibles taux, la présence de liaisons de type vanadyle dans le composé (figure 5b). À titre d'exemple, cinq signaux de  $^{31}\text{P}$  sont enregistrés pour les composés à valence mixte  $\text{Na}_3\text{V}^{3+}_{2-y}\text{V}^{4+}_y(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-y}\text{O}_y$  : leur déplacement est d'autant plus grand que le noyau  $^{31}\text{P}$  a d'ions  $\text{V}^{3+}$  dans son environnement direct et leur intensité relative est contrôlée par le rapport  $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$  dans la structure [29].

Pour les phases à valence mixte  $\text{Na}_3\text{V}^{3+}_{2-y}\text{V}^{4+}_y(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-y}\text{O}_y$ , le profil de la courbe électrochimique évolue quasi continuellement avec la teneur en sodium car la réaction d'extraction et d'insertion du  $\text{Na}^+$  se fait selon un mécanisme de type solution solide, sans la formation de phases intermédiaires. Pour les deux compositions extrêmes,  $\text{Na}_3\text{V}^{3+}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  et  $\text{Na}_3\text{V}^{4+}_2(\text{PO}_4)_2\text{FO}_2$ , les profils de charge et de décharge montrent la présence de plusieurs « plateaux » potentiel-composition dus à la formation de phases intermédiaires. La structure hôte de toutes ces phases intermédiaires reste similaire à celle de la phase initiale, mais une redistribution des ions  $\text{Na}^+$  se produit afin de minimiser les répulsions électrostatiques  $\text{Na}^+-\text{Na}^+$ , ce qui s'accompagne d'un ordre de charges sur les ions vanadium. C'est ainsi que la phase de

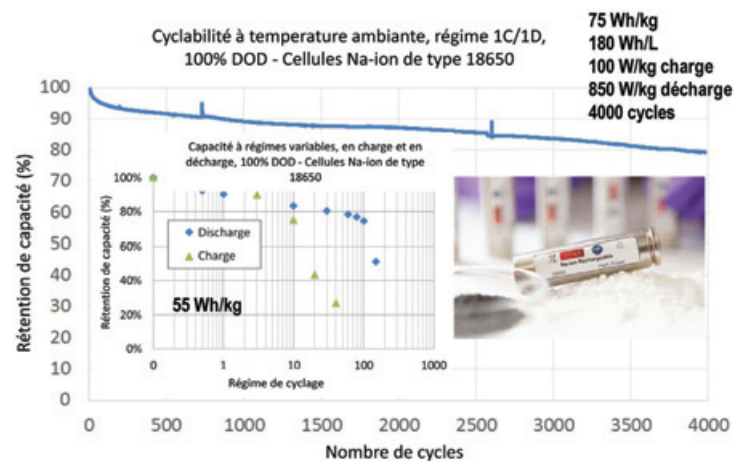


Figure 6 - Performances obtenues pour différents prototypes de batteries Na-ion 18650 développées par le CEA-Liten : évolution de la rétention de capacité sur plus de 4 000 cycles pour une batterie de  $75 \text{ Wh/kg}$ . En insert : évolution de la rétention de capacité en fonction du régime de charge et de décharge pour une batterie de  $55 \text{ Wh/kg}$ .

composition  $\text{Na}_1\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  est caractérisée par l'existence de paires  $\text{V}^{3+}\text{-V}^{5+}$  au lieu des paires  $\text{V}^{4+}\text{-V}^{4+}$  escomptées.

### Quelles perspectives ?

La capacité délivrée par  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  pourrait être encore augmentée de 50 % si le troisième ion  $\text{Na}^+$  du matériau pouvait être extrait et réinséré réversiblement dans une fenêtre de potentiel pratique pour l'application, sans la déstabilisation de la structure. Cela reste néanmoins un réel défi ! Récemment, des travaux menés au Collège de France ont montré que 3  $\text{Na}^+$  pouvaient être extraits de  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  lors de la première charge, lorsque le potentiel de fin de charge était augmenté et maintenu à 4,75 V (vs.  $\text{Na}^+/\text{Na}$ ) [30]. Malheureusement, leur réinsertion ne peut se faire que si le potentiel de fin de décharge est descendu jusqu'à 1,0 V (vs.  $\text{Na}^+/\text{Na}$ ), soit sans application pratique en batterie réelle. Ces dernières années, nous avons également exploré la voie de la substitution partielle au vanadium, de façon : à diminuer la teneur en vanadium, un élément coûteux car semi-critique, ou encore à moduler le potentiel d'oxydo-réduction en modifiant le champ cristallin pour stabiliser la désintercalation réversible du 3<sup>e</sup>  $\text{Na}^+$  à plus bas potentiel. Même si ces travaux nous ont permis de mener une recherche exploratoire de nouveaux conducteurs mixtes, ils n'ont pas conduit à un matériau alternatif à  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  pour l'application batterie Na-ion.

### Quel avenir pour les batteries Na-ion ?

Les batteries Na-ion présentent *a priori* quelques pénalités par rapport aux batteries Li-ion : en effet, l'ion  $\text{Na}^+$  plus lourd que l'ion  $\text{Li}^+$  réduit, à tension comparable, la capacité et la densité d'énergie massiques délivrées par la cellule. Néanmoins, pour des applications où la densité d'énergie est moins critique, les batteries Na-ion offrent des avantages : des précurseurs à faible coût et durables, un approvisionnement sûr en matières premières, et des propriétés de transport rapide des ions sodium au sein des électrodes les rendant particulièrement attractives en termes de fonctionnement sous fort courant (puissance). Ainsi, ce système chimique de stockage électrochimique de l'énergie est une alternative très intéressante à la technologie Li-ion. Les recherches menées pour développer de nouveaux matériaux tendent à montrer que les performances des batteries Na-ion devraient permettre d'approcher très rapidement celles des batteries Li-ion [6]. Les quelques résultats décrits ici concernent les matériaux d'électrode positive, mais de nombreux travaux sont également menés actuellement sur les matériaux d'électrode négative à base de carbone, dont les avancées sont présentées dans l'article de L. Monconduit *et coll.* (voir p. 29).

[1] J.-J. Braconnier, C. Delmas, C. Fouassier, P. Hagemuller, Comportement électrochimique des phases  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ , *Mater. Res. Bull.*, **1980**, 15, p. 1797-1804.

[2] G.H. Newman, L.P. Klemann, Ambient-temperature cycling of an Na-TiS<sub>2</sub> cell, *J. Electrochem. Soc.*, **1980**, 127, p. 2097-99.

[3] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough, Lithium cobalt oxide ( $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ) ( $0 < x < 1$ ): a new cathode material for batteries of high energy density, *Mater. Res. Bull.*, **1980**, 15, p. 783-789.

[4] D.A. Stevens, J.R. Dahn, High capacity anode materials for rechargeable sodium-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.*, **2000**, 147, p. 1271-73.

[5] [www.tiamat-energy.com](http://www.tiamat-energy.com)

[6] I. Hasa, C. Masquelier, L. Croguennec *et al.*, Challenges of today for Na-based batteries of the future: from materials to cell metrics, *J. Power Sources*, **2021**, 482, 228872.

[7] C. Delmas, C. Fouassier, P. Hagemuller, Structural classification and properties of the layered oxides, *Physica B & C*, **1980**, 99, p. 81-85.

[8] M.S. Goldshtaub, Structure cristalline du ferrite de sodium, *C.R. Acad. Sc. Paris*, **1933**, 196, p. 280-282.

[9] C. Delmas, D. Carlier, M. Guignard, The layered oxides in lithium and sodium batteries, *Adv. Energ. Mat.*, **2021**, 11, 2001201.

[10] M. Guignard, C. Didier, J. Darriet, P. Bordet, E. Elkaim, C. Delmas, P2-NaxVO<sub>2</sub> system as electrodes for batteries and electron-correlated materials, *Nat. Mater.*, **2013**, 12, p. 74-80.

[11] M. Guignard, D. Carlier, C. Didier *et al.*, Vanadium clustering/decustering in P2-Na<sub>1/2</sub>VO<sub>2</sub> layered oxide, *Chem. Mater.*, **2014**, 26, p. 1538-48.

[12] B. Mortemand de Boisse, D. Carlier, M. Guignard, C. Delmas *et al.*, Influence of the Mn/Fe ratio on electrochemical and structural properties of P2-Na<sub>x</sub>Mn<sub>1-y</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>2</sub> phases as positive electrode material for Na-ion batteries, *Chem. Mater.*, **2018**, 30, p. 7672-81.

[13] J.B. Goodenough, H.-P. Hong, J.A. Kafalas, Fast Na<sup>+</sup>-ion transport in skeleton structures, *Mater. Res. Bull.*, **1976**, 11, p. 203-220.

[14] A. Nadiri, C. Delmas, R. Salmon, P. Hagemuller, Chemical and electrochemical alkali metal intercalation in the 3D-framework of Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, *Rev. Chim. Minérale*, **1984**, 21, 537.

[15] C. Delmas, F. Cherkaoui, A. Nadiri, P. Hagemuller, A Nasicon-type phase as intercalation electrode: NaTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, *Mater. Res. Bull.*, **1987**, 22, p. 631-639.

[16] W.M. Reiff, J.H. Zhang, C.C. Torardi, Topochemical lithium insertion into Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>: structure and magnetism of Li<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, *J. Solid State Chem.*, **1986**, 62, p. 231-240.

[17] A. Manthiram, J.B. Goodenough, Lithium insertion into Fe<sub>2</sub>(MO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> frameworks: comparison of M = W with M = Mo, *J. Solid State Chem.*, **1987**, 71, p. 349-360.

[18] J.-N. Chotard, G. Rousse, R. David, O. Mentré, M. Courty, C. Masquelier, Discovery of a sodium-ordered form of Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> below ambient temperature, *Chem. Mater.*, **2015**, 27, p. 5982-87.

[19] H. Kabbour, D. Coillot, M. Colmont, C. Masquelier, O. Mentré, α-Na<sub>3</sub>M<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (M = Ti, Fe): absolute cationic ordering in NASICON-type phases, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, p. 11900-903.

[20] O. Tillement, J.C. Couturier, J. Angenault, M. Quarton, Crystal chemistry and electrical study of Na<sub>x</sub>NbTi(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, *Solid State Ion.*, **1991**, 48, p. 249-255.

[21] F. Chen, O. Mentré, F. Fauth, J.-N. Chotard, C. Masquelier *et al.*, A NASICON-type positive electrode for Na batteries with high energy density: Na<sub>4</sub>MnV(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, *Small Methods*, **2018**, 3, 1800218.

[22] J.-M. Le Meins, M.-P. Crosnier-Lopez, A. Hemon-Ribaud, G. Courbion, Phase transitions in the Na<sub>3</sub>M<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>F<sub>3</sub> family (M = Al<sup>3+</sup>, V<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup>): synthesis, thermal, structural, and magnetic studies, *J. Solid State Chem.*, **1999**, 148, p. 260-277.

[23] J. Barker, R.K.B. Gover, P. Burns, A.J. Bryan, Hybrid-ion: a lithium-ion cell based on sodium insertion materials, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2006**, 9, A190.

[24] A. Ponrouch, L. Croguennec, C. Masquelier *et al.*, Towards high energy density sodium ion batteries through electrolyte optimization, *Energy Environ. Sci.*, **2013**, 6, p. 2361-69.

[25] T. Broux, C. Masquelier, L. Croguennec *et al.*, High rate performance for carbon-coated Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>F<sub>3</sub> in Na-ion batteries, *Small Methods*, **2019**, 3, 1800215.

[26] <https://naiades.eu>

[27] <https://naimaproject.eu>

[28] L.H.B. Nguyen, C. Masquelier, L. Croguennec *et al.*, Stability in water and electrochemical properties of the Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>F<sub>3</sub>-Na<sub>3</sub>(VO)<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>F solid solution, *Energy Storage Mater.*, **2019**, 20, p. 324-334.

[29] L.H.B. Nguyen, C. Masquelier, L. Croguennec, D. Carlier *et al.*, Density functional theory-assisted <sup>31</sup>P and <sup>23</sup>Na magic-angle spinning nuclear magnetic resonance study of the Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>F<sub>3</sub>-Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>F<sub>2</sub>O solid solution: unraveling its local and electronic structures, *Chem. Mater.*, **2019**, 31, p. 9759-68.

[30] G. Yan, R. David, B. Mirvaux, J.-M. Tarascon *et al.*, Higher energy and safer sodium ion batteries via an electrochemically made disordered Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>F<sub>3</sub> material, *Nat. Commun.*, **2019**, 10, 585.

**Dany CARLIER**, professeure<sup>a,c,d</sup>, **Jean-Noël CHOTARD**, maître de conférences<sup>b,c,d</sup>, **Laurence CROGUENNEC\***, directrice de recherche au CNRS<sup>a,c,d</sup>, **Claude DELMAS**, directeur de recherche émérite au CNRS<sup>a</sup>, **Marie GUIGNARD**, chargée de recherche au CNRS<sup>a</sup> et **Christian MASQUELIER**, professeur<sup>b,c,d</sup>

<sup>a</sup>CNRS, Université Bordeaux, Bordeaux INP, ICMCB UMR 5026, Pessac.

<sup>b</sup>Laboratoire de Réactivité et de Chimie des Solides, CNRS UMR 7314, Université de Picardie Jules Verne, Amiens.

<sup>c</sup>RS2E (Réseau français sur le stockage électrochimique de l'énergie), Amiens.

<sup>d</sup>ALISTORE-ERI European Research Institute, FR CNRS 3104, Amiens.

\*[Laurence.Croguennec@icmcb.cnrs.fr](mailto:Laurence.Croguennec@icmcb.cnrs.fr)

## Les batteries au sodium : où en sommes-nous des électrodes négatives ?

**Résumé** Relancées par les interrogations autour de la disponibilité du lithium (abondance et stabilité géopolitique), les batteries sodium-ion (NIB) se sont rapidement développées ces dix dernières années et devraient rapidement prendre part au marché du stockage électrochimique de l'énergie. Bien que très fortement inspirées des batteries Li-ion (LIB), les NIB révèlent quelques particularités en termes de performances liées à des mécanismes électrochimiques parfois différents. Comme pour les LIB, les NIB les plus prometteuses sont conçues avec des oxydes lamellaires ou des composés polyanioniques à l'électrode positive, et des électrodes à base de carbone à la négative. Pour ces dernières cependant, il reste une marge significative d'amélioration. Ceci a conduit les chercheurs à explorer d'autres matériaux d'électrodes négatives, dont les trois familles principales sont les matériaux dits d'insertion, d'alliage et de conversion. Bien que des progrès considérables aient été atteints ces dernières années, des verrous restent à lever, notamment en termes d'efficacité coulombique et de stabilité en cyclage.

**Mots-clés** Batteries au sodium, électrode négative, stockage de l'énergie, chimie des matériaux.

**Abstract** Sodium-ion batteries: what about negative electrodes?

Revived by questions about lithium availability (abundance and geopolitical stability), sodium-ion batteries (NIB) have been developed over the past ten years and are expected to quickly take part to the electrochemical energy storage market. Although inspired by Li-ion batteries (LIB), NIB reveal some particularities in terms of performance linked to sometimes different electrochemical mechanisms. As with LIB, the most promising NIB are designed with lamellar oxides or polyanionic compounds at the positive electrode, and carbon-based electrodes at the negative one. For the latter however, there is still significant room for improvement. This has led researchers to explore other negative electrode materials, which can be gathered in three main families: insertion, alloy and conversion materials. Although considerable progress has been achieved in recent years, obstacles remain to be lifted, particularly in terms of coulombic efficiency and cycle life.

**Keywords** Sodium batteries, negative electrode, energy storage, materials chemistry

### Pourquoi des batteries au sodium ?

Les changements climatiques et les contraintes liées aux ressources fossiles se traduisent par l'intensification de l'exploration de ressources vertes et durables à partir de sources d'énergie renouvelables (solaire, éolienne, hydroélectrique, marémotrice et géothermique). Leur stockage est un verrou majeur, en partie lié à leur nature intermittente. Le développement de systèmes de stockage d'énergie à grande échelle a poussé la recherche sur les batteries lithium-ion (LIB), commercialisées depuis 1991 et aujourd'hui omniprésentes dans nos systèmes portables grâce à leur forte densité d'énergie. Devant le développement accru des LIB, la question d'une possible pénurie de lithium a récemment surgi. En effet son abondance limitée, et surtout sa distribution inégale sur la croûte terrestre, ajoutée à la demande croissante en stockage d'énergie électrique, pourraient rapidement rendre critiques son coût et sa durabilité. Pour exemple, près de 25 % des réserves de lithium devraient être épuisées par les applications de véhicules électriques (VE) d'ici 2050 [1]. L'approvisionnement en lithium est concentré dans quelques régions d'Amérique du Sud, souvent instables politiquement, et en Australie. De plus, seules quelques sociétés, essentiellement américaines et chinoises, dominent le marché mondial. En conséquence, le prix du  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ne cesse de croître et devrait augmenter considérablement avec celui du marché des VE. Le recyclage du lithium, avec un taux évalué dans une fourchette

de 50 à 100 % prévu en 2050, devrait permettre d'en soutenir l'approvisionnement.

Côté recherche, cette situation a créé depuis quelques années un engouement pour le stockage électrochimique de l'énergie mettant en jeu des chimies alternatives. Le sodium est le sixième élément le plus abondant de la croûte terrestre ( $\approx 2,6\%$ ), et l'eau de mer en est une ressource illimitée à faible coût. Le sodium est le deuxième métal alcalin le plus léger et le plus petit après le lithium ( $1,02 \text{ \AA}$  pour  $\text{Na}^+$  contre  $0,76 \text{ \AA}$  pour  $\text{Li}^+$ ). Néanmoins, son plus grand rayon ionique peut entraîner une cinétique de diffusion lente au sein des matériaux d'électrode couramment utilisés dans les LIB, limitant leurs capacité, régime de cyclage et durée de vie. De plus, le potentiel redox standard plus élevé du couple  $\text{Na}^+/\text{Na}$  ( $-2,71 \text{ V vs. SHE}$ ) que  $\text{Li}^+/\text{Li}$  ( $-3,04 \text{ V vs. SHE}$ ) et la masse atomique plus importante pénalisent la densité d'énergie. Côté électrode négative, le graphite n'intercalant pas les ions  $\text{Na}^+$  [2], beaucoup d'efforts ont été consacrés au développement de matériaux d'électrodes alternatifs. En termes d'applications, plusieurs compagnies se sont lancées dans l'aventure : une batterie à base de  $\text{Na}_3\text{V}(\text{PO}_4)_2\text{F}$  et carbone dur (« hard carbon », HC) est développée par l'entreprise Tiamat Energy, issue des travaux collaboratifs entre les équipes du RS2E [3] et du CEA [4]. Au Royaume-Uni, la société Faradion mise également sur le même système [5-7]. Aux États-Unis, Natron Energy utilise des dérivés de bleu de Prusse (PBA) – deux PBA différents pour son anode et sa cathode –, et Sharp



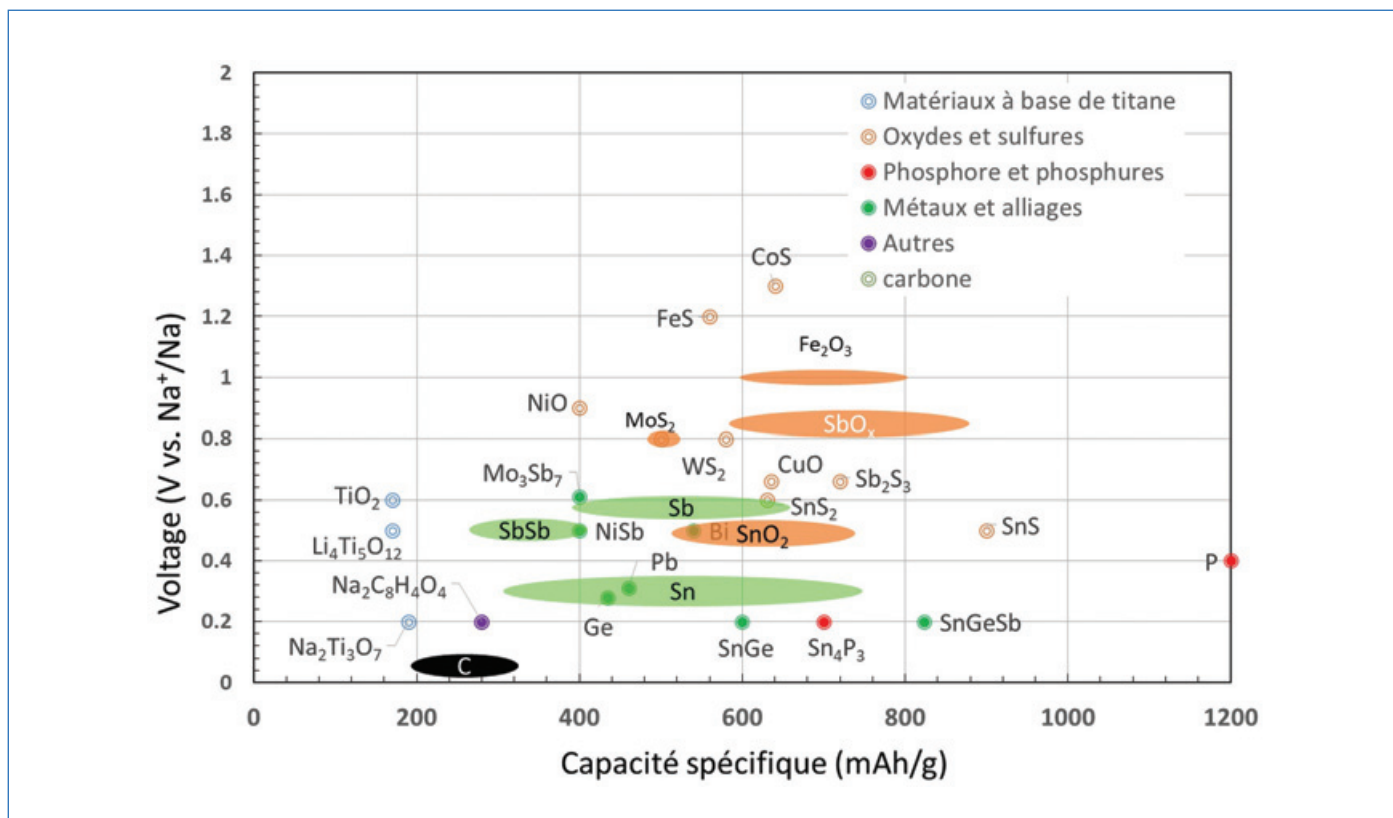


Figure 1 - Potentiel moyen et capacité gravimétrique des différents matériaux d'électrodes négatives pour NIB [17].

Laboratories of America a couplé une cathode PBA avec une anode en carbone dur dans une batterie de plus haute tension. La première commercialisation de produits basés sur les PBA a eu lieu en 2019 [8-9].

Malgré ces premières commercialisations, la production à grande échelle des batteries sodium-ion (NIB) dépend toujours du développement, de l'optimisation et de l'acceptation de ces produits par le marché. Cela inclut des optimisations ultérieures des électrodes et des cellules complètes pour améliorer davantage la densité d'énergie et l'intégration dans des packs de batteries. De plus, des réglementations plus précises sont nécessaires pour garantir que le déploiement de ces systèmes se déroule de manière adéquate au regard des normes de sécurité [10-11].

### Le problème des électrodes négatives

Trouver une électrode négative adaptée est l'un des problèmes critiques pour réussir le développement des NIB. La première difficulté vient du potentiel standard du couple Na<sup>+</sup>/Na supérieur d'environ 0,3 V à celui de Li<sup>+</sup>/Li (dans les solvants de types carbonates couramment utilisés pour les LIB). La capacité spécifique théorique du sodium métal est de 1 166 mAh g<sup>-1</sup>, inférieure à celle du lithium d'environ 70 %. De plus, le sodium métal est chimiquement beaucoup plus réactif que le lithium, vis-à-vis non seulement de l'atmosphère ambiante et de l'eau mais aussi des électrolytes. Du point de vue de la sécurité, le point de fusion relativement bas du sodium (98 °C) le rend nettement moins sûr que le lithium. Enfin, le sodium est aussi enclin à former des dendrites lors de son électrodéposition.

Les recherches se sont donc dans un premier temps, et à l'identique des LIB, orientées vers les NIB, fonctionnant selon le mécanisme « rocking-chair ». Le graphite n'intercalant pas

les ions sodium, les recherches se sont portées vers les « hard-carbon » (HC) ou carbones durs. Néanmoins, les HC présentent des capacités spécifiques limitées à 300 mAh g<sup>-1</sup> et souffrent d'une importante capacité irréversible lors du premier cycle [12-16]. D'autres familles de matériaux capables de réagir électrochimiquement avec le sodium ont alors été étudiées. Comme pour les LIB, ces matériaux alternatifs au carbone peuvent être classés en fonction de leur mécanisme de réaction : matériaux d'insertion, d'alliage ou de conversion. Leurs potentiels moyens et capacités spécifiques sont résumés figure 1.

En général, les mécanismes et performances des matériaux d'électrodes dans les NIB ne peuvent être extrapolés directement de ceux observés dans les LIB. Leurs réactions électrochimiques ont ainsi été soigneusement réexaminées et sont présentées plus loin.

### Les anodes d'insertion

Les matériaux d'insertion sont capables d'intercaler de manière réversible les ions sodium, sans subir un réarrangement de structure majeur.

### Le carbone

Parmi les matériaux carbonés actifs vis-à-vis du sodium, les plus étudiés sont les HC (« hard carbon »), en raison notamment de la grande disponibilité de leurs précurseurs (souvent de la biomasse) et de leur faible prix. L'adjectif « hard » désigne un type de matériau carboné non organisé à longue distance, qui ne peut se graphitiser même à une température de recuit de 2 500 °C, du fait de l'empreinte laissée par la microstructure des précurseurs fortement réticulés. Le modèle structural largement accepté aujourd'hui décrivant la structure du HC est celui du « falling cards » proposé par Buiel *et al.* [18-19].

Le carbone dur serait un mélange de microcristallites pseudographitiques et de régions amorphes. Le mécanisme d'insertion du sodium dans le HC fait débat, avec plusieurs propositions qui prévoient des étapes d'adsorption surfacique, d'intercalation entre les feuillets ou de remplissage de la microporosité [19-21]. Appréhender le mécanisme de stockage des HC est particulièrement compliqué du fait de la structure complexe du carbone, difficile à caractériser. Des propriétés comme la surface spécifique, la présence de défauts et celle de groupes fonctionnels doivent être soigneusement équilibrées afin d'atteindre des performances électrochimiques satisfaisantes [19-21]. Si la plupart des tests électrochimiques des électrodes à base de HC permettent d'atteindre une capacité proche de  $300 \text{ mAh g}^{-1}$  à faible régime, il apparaît nécessaire de mener des études plus approfondies pour évaluer et améliorer leur durée de vie, leur rétention de capacité à régime variable et leur comportement à différentes températures. L'optimisation des formulations d'électrode de carbone et d'électrolyte est aussi nécessaire pour améliorer les performances. Enfin, leur évaluation vis-à-vis d'une électrode positive, en système NIB, représente un point important pour évaluer leur réel potentiel et favoriser leur mise à l'échelle et éventuelle commercialisation.

### Oxydes d'éléments de transition

La seule famille d'oxydes de métaux de transition qui peut être utilisée efficacement dans la conception d'anodes pour NIB, mettant en jeu un mécanisme d'insertion, est celle des oxydes de titane. Ils sont non toxiques, stables chimiquement, de potentiel de travail relativement élevé permettant d'éviter l'électro-dépôt de Na, et de faible coût de production. Plusieurs phases ont été étudiées, des différentes polymorphes de  $\text{TiO}_2$  jusqu'aux phases déjà sodiées (et lithiées) comme le ramsdellite  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , le  $\text{NaTiO}_2$  lamellaire ou la phase spinelle  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . Dans le cas de  $\text{TiO}_2$  anatase, le mécanisme avec Na est très différent de celui observé avec Li [22]. Lors de la première décharge, différente des suivantes, une insertion irréversible de  $\text{Na}^+$  dans les sites interstitiels s'accompagne d'une perte de l'ordre à longue distance, avec une forte concentration de lacunes. En charge, la structure locale de l'anatase n'est récupérée que partiellement. Les performances électrochimiques dépendent fortement de la morphologie des particules de  $\text{TiO}_2$  et de la formulation d'électrode, leur optimisation permettant d'atteindre une capacité stable de  $180 \text{ mAh g}^{-1}$  à 10 C pour plusieurs milliers de cycles [23].  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  (NTO) a longtemps été considéré comme l'un des matériaux d'anode les plus prometteurs, avec une capacité théorique de  $177 \text{ mAh g}^{-1}$  (via l'intercalation de 2  $\text{Na}^+$  impliquant la réduction de deux tiers du  $\text{Ti}^{4+}$  en  $\text{Ti}^{3+}$ ) au potentiel moyen de 0,3 V. Le système montre néanmoins des performances de cyclabilité et d'efficacité coulombique (EC) limitées, imputables en partie à une faible conductivité électronique [13].  $\text{NaTiO}_2$  à base de  $\text{Ti}^{3+}$  est aussi un matériau d'intercalation prometteur pour NIB grâce à la désintercalation possible d'environ la moitié de ses ions  $\text{Na}^+$  permettant une capacité réversible de  $152 \text{ mAh g}^{-1}$ , avec une excellente cyclabilité même à régime élevé.

### Chalcogénures d'éléments de transition

Les chalcogénures de métaux de transition, de formule  $\text{MX}_2$  (X : chalcogène), ont généralement une structure lamellaire qui peut accueillir des cations tels que  $\text{Na}^+$  dans l'espace interfeuillelet, ce qui en fait des candidats prometteurs comme

électrodes négatives de NIB. Ils sont souvent utilisés sous la forme de nanocomposites avec des additifs conducteurs en carbone ou en graphène, permettant le maintien des capacités intéressantes sur de nombreux cycles, même à régime élevé. Leur réaction avec le sodium comporte généralement une première étape d'intercalation, conduisant à la formation de  $\text{Na}_x\text{MX}_2$ , suivie d'une réaction de conversion, qui produit des composites nanostructurés de  $\text{Na}_2\text{X}$  et M. Comme les deux processus se produisent à des potentiels différents, il est possible de contrôler le mécanisme et limiter la réaction à l'étape d'insertion en ajustant la fenêtre de tension.  $\text{MoS}_2$ , composé de trois couches bidimensionnelles S-Mo-S liées par covalence et empilées entre elles via des interactions de van der Waals en est un exemple idéal. Cette structure 2D facilite l'intercalation des  $\text{Na}^+$  nécessitant parfois une réorganisation des feuillets afin de réduire leur énergie de surface. La faible conductivité électronique et ionique du  $\text{MoS}_2$  et la forte expansion volumique liée à l'insertion sont néanmoins des obstacles qui ont nécessité la préparation de nanocomposites, avec du graphène par exemple, pour en améliorer les performances [14].

### Les MXenes

Les MXenes sont des carbures et des carbonitrides de métaux de transition 2D ayant la formule générale  $\text{M}_{n+1}\text{X}_n$  (où M = Sc, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta ; X = C, N ; et typiquement n = 1, 2 ou 3) [15]. Ils apparaissent comme possibles matériaux d'électrode négative pour les NIB pour les applications de puissance. En particulier, lorsqu'ils sont utilisés dans des composites, ils peuvent fournir des accès rapides pour les électrons et simultanément, grâce à leur morphologie en feuillets, permettre d'absorber la variation de volume en cyclage.

### Composés organiques

Les matériaux d'électrode organiques, qui peuvent être obtenus à partir de ressources renouvelables, formés à la fois de petites molécules organiques et de polymères, sont aussi des possibles électrodes négatives. Le potentiel redox des groupements organiques électro-actifs peut être adapté en jouant sur les fonctionnalités spécifiques de groupes donneurs ou accepteurs d'électrons. Les systèmes d'électrodes négatives les plus étudiés sont basés sur l'activité redox des téréphtalates, abondants et simples à manipuler [16]. Parmi eux, le plus étudié est le sel  $\text{Na}_4\text{C}_8\text{H}_2\text{O}_6$  qui permet d'obtenir une capacité réversible de  $180 \text{ mAh g}^{-1}$ , avec d'excellentes performances.

### Les matériaux d'alliage

Ces matériaux permettent d'atteindre des densités d'énergie élevées en raison de l'échange d'électrons multiples associé au processus d'alliage. Cependant, ce mécanisme conduit à une forte variation de volume qui représente une réelle limitation pour leur application en NIB.

### Silicium, germanium

Le silicium, très étudié pour les LIB en raison de sa capacité théorique élevée, son abondance et son prix modéré, présente de faibles performances de sodiation, attribuées à l'espace interstitiel limité de sa structure cristallographique et à sa grande dureté [24]. Seul le silicium amorphe (a-Si) pourrait être un bon candidat, avec la formation de NaSi. Ainsi des nanoparticules de Si partiellement amorphes ( $\approx 20 \text{ nm}$ ) ont

fourni une capacité réversible de  $248 \text{ mAh g}^{-1}$  pour 100 cycles [25]. Le germanium, lui, s'allie au Na pour former le  $\text{NaGe}$ , correspondant à une capacité théorique de  $369 \text{ mAh g}^{-1}$  [26]. Thermodynamiquement, la sodiation de Ge apparaît bien plus accessible que celle du Si et de plus, l'expansion volumique associée est plus faible et la conductivité du  $\text{Na}^+$  meilleure. Pourtant, même nanostructurés ou amorphisés, Si et Ge ne présentent pas de performances intéressantes dans les NIB. Une stratégie alternative proposée récemment est l'utilisation de siloxènes ( $\text{Si}_6\text{OH}_3\text{H}_3$ ) ou de germananes ( $\text{GeH}_n$ ) obtenus à partir de phases de Zintl lamellaires à base de Si et de Ge [27]. Dans ce cas, le squelette 2D de Si(Ge) semble préservé lors de la sodiation/désodiation et permet probablement d'absorber l'expansion volumique, tout en améliorant la conductivité électronique et la diffusion des  $\text{Na}^+$ . Ces propriétés amènent un excellent maintien de la capacité (Si :  $300 \text{ mAh g}^{-1}$ ; Ge :  $500 \text{ mAh g}^{-1}$ ).

### Étain

Concernant l'étain,  $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$  est la phase la plus sodiée obtenue électrochimiquement, en bon accord avec le diagramme de phase Na-Sn. Les espèces intermédiaires suggérées par la DFT formées le long de la sodiation font encore l'objet de débat. Le changement volumique calculé pour la sodiation complète est d'environ 420 %, néanmoins la formation d'intermédiaires amorphes diminue probablement la contrainte dans l'électrode [28]. Pour en améliorer les performances, tous types de nanostructuration ou d'association avec des éléments actifs (Ge, Sb, Bi) ou inactifs ont été proposés pour limiter les effets du changement de volume [29]. Une autre approche consiste à introduire du carbone dans l'électrode, agissant comme un tampon pour absorber le changement de volume et limiter l'agrégation des métaux. Ainsi, des nanoparticules d'étain incorporées dans une matrice de carbone offrent une capacité stable de  $415 \text{ mAh g}^{-1}$  après 500 cycles à  $1 \text{ A g}^{-1}$  [30]. Néanmoins, ces stratégies apparaissent plus ou moins efficaces pour limiter la perte rapide de capacité et surtout pénalisent la capacité volumique.

### Phosphore

Le phosphore est un élément abondant, de faible poids atomique et capable de former la phase fortement sodiée  $\text{Na}_3\text{P}$  à environ  $0,4 \text{ V vs. Na}^+/\text{Na}$ , ce qui en fait un « super » candidat d'anode avec une capacité théorique de  $2596 \text{ mAh g}^{-1}$ . Parmi les trois allotropes de phosphore – blanc, noir et rouge –, le dernier est relativement stable et facilement accessible dans le commerce. Il pourrait être très prometteur pour les NIB si on arrivait à maîtriser sa faible conductivité ( $\sim 10^{-14} \text{ S cm}^{-1}$  à température ambiante), l'important changement volumique en sodiation et la dégradation continue de l'électrolyte à sa surface (formation d'une couche de passivation (« solid electrolyte interphase », SEI) instable). Les électrodes à base de composites P/carbone et formulées avec les liants adaptés comme l'acide polyacrylique permettent d'atteindre des performances intéressantes, même si dans bien des cas la charge en P est faible. Une approche permettant de contrebalancer la faible conductivité du phosphore et d'améliorer la percolation des électrons a été obtenue en liant chimiquement le P rouge à des nanotubes de carbone fonctionnalisés par des groupes carboxyle via des liaisons P-O-C [31]. Un tel système, bien que difficilement réalisable à grande échelle, permet d'obtenir une capacité de

décharge de  $2134 \text{ mAh g}^{-1}$  (/P), avec une capacité de rétention de 92 % après 100 cycles. Enfin, le mécanisme de sodiation/désodiation a pu être appréhendé en combinant RMN  $^{31}\text{P}$  et  $^{23}\text{Na}$  et DRX, montrant que la sodiation du phosphore noir s'opère par la formation réversible d'une structure du  $\text{Na}_x\text{P}$  amorphe (hélices de P) et d'un nouveau polymorphe  $\text{Na}_3\text{P}$ , également prédit par la DFT [32].

### Antimoine

L'antimoine a d'abord été étudié en NIB dans des nanocomposites carbone/Sb, permettant d'atteindre une capacité initiale de  $610 \text{ mAh g}^{-1}$  (/g de Sb) [33]. Darwiche *et al.* ont montré qu'une électrode de Sb commercial, sans optimisation, permettait d'obtenir de meilleures performances qu'en LIB, grâce à un mécanisme mettant en jeu des phases  $\text{Na}_x\text{Sb}$  amorphes intermédiaires, capables de minimiser les effets des changements volumiques [34]. Par analyse PDF *operando* et de spectroscopie RMN  $^{23}\text{Na}$ , ces espèces intermédiaires ont pu être identifiées [35]. Là aussi de nombreux travaux ont été consacrés à l'amélioration des performances, avec notamment la préparation de nanocomposites de nanoparticules de Sb incorporées dans des matrices de carbone conductrices, où le carbone peut accommoder l'expansion volumique. Une batterie complète flexible et sans liant a ainsi été réalisée avec Sb/rGO et  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{rGO}$  comme électrodes négative et positive, respectivement, offrant une capacité réversible de  $\sim 400 \text{ mAh g}^{-1}$  (/g pour l'électrode négative) à  $100 \text{ mA g}^{-1}$  après 100 cycles [36]. La conception des intermétalliques MSb, M étant soit un élément électrochimiquement inactif soit actif (/Na), a également été proposée pour atténuer les changements de volume. L'ajout d'un métal conducteur peut également augmenter la conductivité électrique du système MSb (M = Mo, Bi, Al, Cu, Zn, Fe). Dans ce cas, le mécanisme de réaction est une combinaison de réactions de conversion et d'alliage. Lorsque M est actif par rapport à Na, il peut permettre de réguler mutuellement avec Sb l'expansion volumique ; c'est l'exemple de SnSb qui ainsi maintient une capacité réversible de  $525 \text{ mAh g}^{-1}$  sur plus de 125 cycles [37].

### Les anodes de conversion

Cette classe de matériaux a été rendue célèbre pour les oxydes de métaux de transition et nommée « matériaux de conversion » (CM) par Poizot *et al.* en 2000 [38], puis s'est élargie à d'autres familles telles que les sulfures [39], les phosphates [40], les phosphures [41], les carbonates [42], et plus récemment les carbodiimides [43]. Les CM peuvent fournir des capacités spécifiques élevées avec une excellente stabilité de cyclage, mais ils sont également confrontés à une faible EC initiale ou une forte expansion volumique. Le développement rapide de nouveaux CM pour les NIB a aussi bénéficié de la solide expérience accumulée avec les LIB, notamment pour la préparation de composites à base de CM et de matériaux carbonés (graphène, etc.). Si on exclut le sodium métal et le phosphore, les CM et les matériaux formant des alliages sodiés détiennent les capacités gravimétriques/volumiques théoriques les plus élevées parmi les matériaux d'électrodes négatives [42] (figure 2).

Néanmoins, les capacités pratiques en sont parfois loin et sont associées à des verrous encore mal résolus tels que la faible EC initiale, une cinétique médiocre et certaines réactions parasites généralement attribuées à la formation



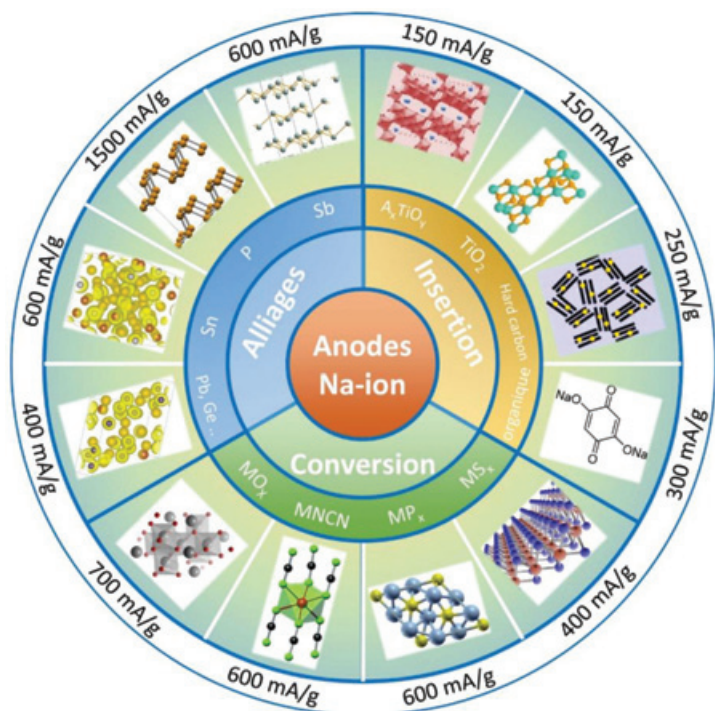
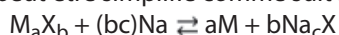


Figure 2 - Les principales familles de matériaux d'électrodes négatives pour les NIB.

de SEI. En général et par analogie avec les LIB, le mécanisme de conversion peut être simplifié comme suit :



où  $M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, \dots$  ;  $X = Sn, Sb, P, O, N, F, S, P, CO_3, C_2O_4, PO_4$  et  $NCN$ , et  $c$  le nombre formel de charges négatives associées à  $X$ .  $M$  peut subir une réaction d'alliage une fois la réaction de conversion terminée. Le potentiel de la réaction de conversion est plus élevé que celui de l'alliage, ce qui limite le risque de dépôt de  $Na$ , mais réduit l'énergie globale accessible en batterie complète. La réversibilité du mécanisme de conversion n'apparaît généralement qu'après l'étape de formation (première sodiation), souvent irréversible. Dans certains cas, la réaction de conversion peut être limitée à l'étape de formation, tous les cycles ultérieurs étant exclusivement basés sur la réaction d'alliage.

Par rapport aux LIB, les matériaux de conversion pour les NIB présentent quelques différences du point de vue thermodynamique. Le calcul théorique de la tension de cellule pour les CM dans le cas des oxydes, sulfures, hydrides et fluorures a montré que la tension de cellule attendue par rapport au  $Na$  est généralement inférieure à celle obtenue par rapport au  $Li$  [45]. L'expansion volumique est attendue supérieure à celle observée au lithium, pourtant certaines observations expérimentales comme l'étude *in situ* montrent que la fracture des particules est moins probable dans le cas des CM pour les NIB que pour les LIB [46]. Le suivi de l'évolution du stress et des essais mécaniques montre que malgré des changements de volume nettement plus importants pendant la sodiation, les particules se fracturent peu et moins que lors de la lithiation, ce qui entraîne moins de contrainte et de dégradation mécaniques.

Parmi les stratégies envisagées pour repousser les limitations décrites ci-dessus, la plus explorée est celle des composites CM-carbone, où on crée une synergie entre la forte capacité des matériaux de conversion et les bonnes propriétés mécaniques et électriques du carbone [47]. La conception de nano-architectures comprenant l'assemblage de nanoparticules et la construction de nanoréseaux (1D, 2D) est

également une stratégie efficace pour améliorer les performances électrochimiques des anodes de conversion pour les NIB [48]. Inspirées par le graphène et les chimies hybrides 2D, des approches « top-down » et « bottom-up » ont été utilisées pour la synthèse des oxydes métalliques 2D avec la promesse d'un rendement élevé. C'est l'exemple des nanofeuillets de  $Co_3O_4$  dont la structuration 2D est à l'origine d'une contribution capacitive, et ainsi de performances à haut régime [49]. Là encore, il a été largement reporté que la formulation des électrodes joue un rôle important dans l'amélioration des performances ; celles-ci peuvent varier de plus de 50 % selon le liant utilisé. Les électrodes à base de polyacrylonitrile-carboxyméthylcellulose (PAA-CMC), CMC- $Na$  et PAA- $Na$  montrent par exemple de meilleures performances que celles préparées avec les classiques PVDF et PTFE, même si l'EC initiale reste faible [50].

### Quel futur pour les anodes au sodium ?

En résumé, comme pour les LIB, les matériaux d'insertion présentent des avantages pour les NIB en termes de performances, mais pour une capacité limitée et une tension plus faible en cellule complète que pour les LIB. La plupart des éléments du bloc  $p$ , à l'exception du silicium, montrent des capacités intéressantes grâce à la formation de phases riches en  $Na$ . Les mécanismes associés à ces performances ne peuvent pas toujours être déduits de ceux observés en LIB et réservent parfois de bonnes surprises. En effet, l'expansion volumique attendue plus élevée lors de l'alliage de ces éléments avec  $Na$  n'entrave pas les performances de cyclage grâce à la flexibilité des liaisons  $Na-X$  plus élevée que celle des liaisons  $Li-X$ . De plus pour les NIB, des phases amorphes intermédiaires se forment lors de la sodiation/désodiation de  $X$ , capables de mieux amortir les changements de volume. Les stratégies « classiques » ont par ailleurs été employées pour améliorer les performances électrochimiques : nanostructuration du matériau actif pour réduire les chemins de diffusion du  $Na$  et amortir les changements de volume, et association avec des supports structurés robustes, généralement à base de carbone, pour supprimer l'agrégation des matériaux actifs et améliorer la conductivité. Ainsi, la décennie passée a vu d'énormes progrès dans les performances des anodes de NIB en termes de durée de vie et capacités. Parmi les matériaux d'alliage, l'antimoine est probablement le plus prometteur, possédant une grande capacité de stockage de charges gravimétriques combinée à une bonne cyclabilité. Associé en composites avec du HC, un bon compromis énergie/durée de vie pourrait être proposé.

Le carbone dur reste aujourd'hui le candidat le plus pertinent, malgré son coût beaucoup plus élevé que celui du graphite. Il est à l'anode des batteries Tiamat et Faradion, et les récents efforts de développement des technologies NVP/HC ont déjà montré une augmentation significative des performances des cellules, notamment une amélioration de leur densité énergétique et de leur durée de vie, ce qui est nécessaire pour rendre viable la commercialisation des NIB [10].

Une récente étude comparative du coût de production de cellules de type 18650 suggère un avantage pour les NIB par rapport à des LIB à base d'oxydes lamellaires de type NMC ( $LiNi_xMn_yCo_zO_2$  avec  $x + y + z = 1$ ) ou LFP ( $LiFePO_4$ ) [51]. Cet avantage est cependant à nuancer car il ne tient pas compte de la différence de densité d'énergie, ce qui ramène le coût par Wh stocké sur des valeurs similaires entre NIB et LIB

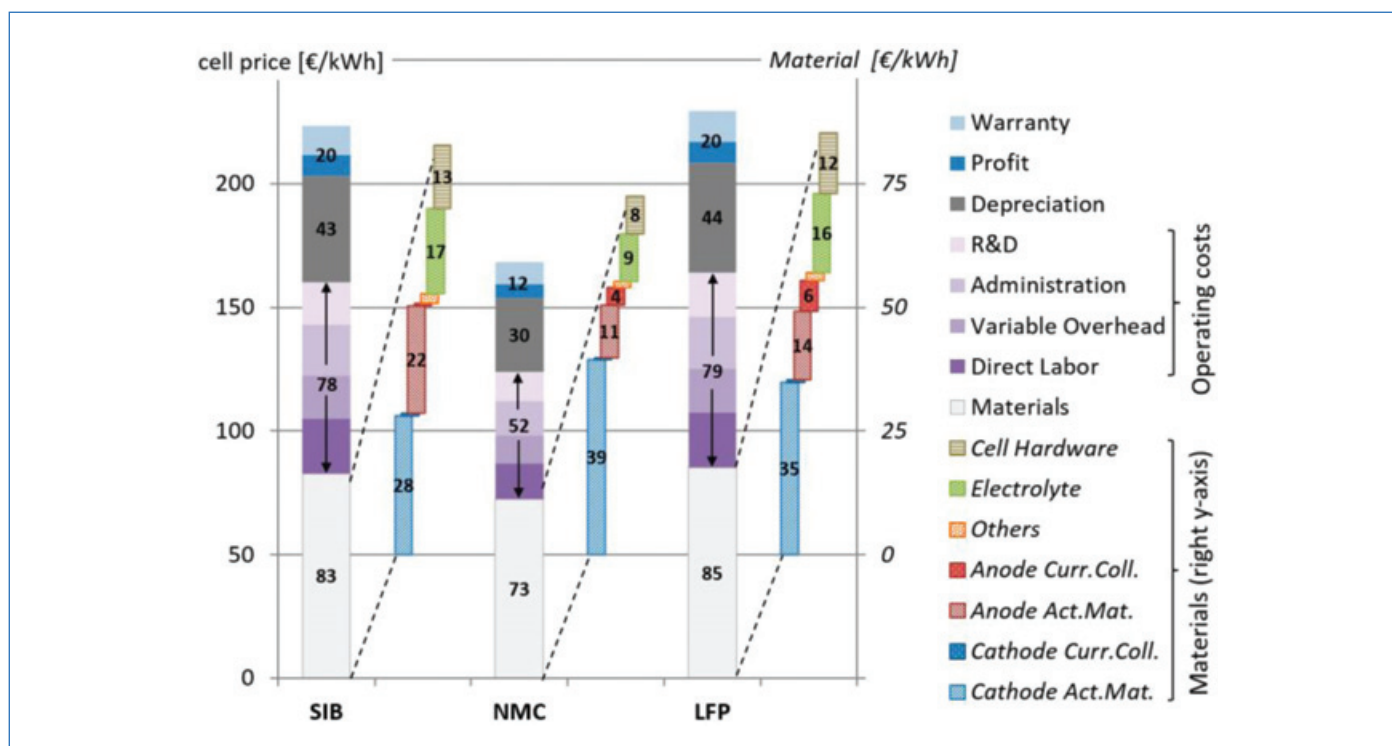


Figure 3 - Décomposition du coût par Wh stocké d'une cellule NIB et comparaison avec des systèmes LIB à base de NMC et LFP [51].

(223 €/kWh pour les NIB contre 168 et 229 €/kWh pour les LIB à base respectivement de NMC et LFP). En effet, le coût ramené au Wh devient moins avantageux pour les NIB compte tenu de leur faible densité d'énergie, comme résumé en figure 3.

Pourtant d'un point de vue commercial, il est fort probable qu'associée à d'autres caractéristiques de performances importantes comme la durée de vie, une bonne capacité à fort courant et une large plage de températures de fonctionnement, la technologie NIB sera bientôt en mesure de pénétrer les marchés commerciaux nouveaux et existants, et ce d'autant que des caractéristiques importantes telles que le faible coût des matériaux, la capacité de stockage et de transport à 0 V et une sécurité intrinsèque exceptionnelle (telle que démontrée récemment par Faradion) représentent de réels avantages de cette technologie vis-à-vis des LIB [5-7, 10-11].

[1] H. Vikström, S. Davidsson, M. Höök, Lithium availability and future production outlooks, *Appl. Energy*, **2013**, *110*, p. 252-266.  
 [2] D.A. Stevens, J.R. Dahn, The mechanisms of lithium and sodium insertion in carbon materials, *J. Electrochem. Soc.*, **2001**, *148*, p. A803-A811.  
 [3] www.energie-rs2e.com/fr  
 [4] T. Broux, F. Fauth, N. Hall, C. Masquelier, L. Croguennec *et al.*, High rate performance for carbon-coated  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  in Na-ion batteries, *Small Methods*, **2019**, *3*, 1800215.  
 [5] J. Barker, M.Y. Saidi, J.L. Swayer, A sodium-ion cell based on the fluorophosphate compound  $\text{NaVPO}_4\text{F}$ , *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2003**, *6*, A1.  
 [6] J. Barker, C.J. Wright, Storage and/or transport of sodium-ion cells, *WO2016027082A1*, **2016**, p. 1-35.  
 [7] A. Rudola, F. Coowar, R. Heap, J. Barker, Design, performance and commercialization of Faradion's non-aqueous Na-ion battery technology, In *Na-ion Batteries*, L. Monconduit, L. Croguennec (eds), ISTE/John Wiley & Sons, **2021**.  
 [8] C.D. Wessells, R.A. Huggins, Y. Cui, Copper hexacyanoferrate battery electrodes with long cycle life and high power, *Nat. Commun.*, **2011**, *2*, art. 550.  
 [9] C.D. Wessells, Batteries containing Prussian blue analogue electrodes, In *Na-ion Batteries*, L. Monconduit, L. Croguennec (eds), ISTE/John Wiley & Sons, **2021**.  
 [10] J. Peters, D. Buchholz, S. Passerini, M. Weil, Life cycle assessment of sodium-ion batteries, *Energy Environ. Sci.*, **2016**, *9*, p. 1744-51.  
 [11] A. Bauer, J. Song, S. Vail, W. Pan, J. Barker, Y. Lu, The scale-up and commercialization of nonaqueous Na-ion battery technologies, *Adv. Energy Mater.*, **2018**, *8*, 1702869.

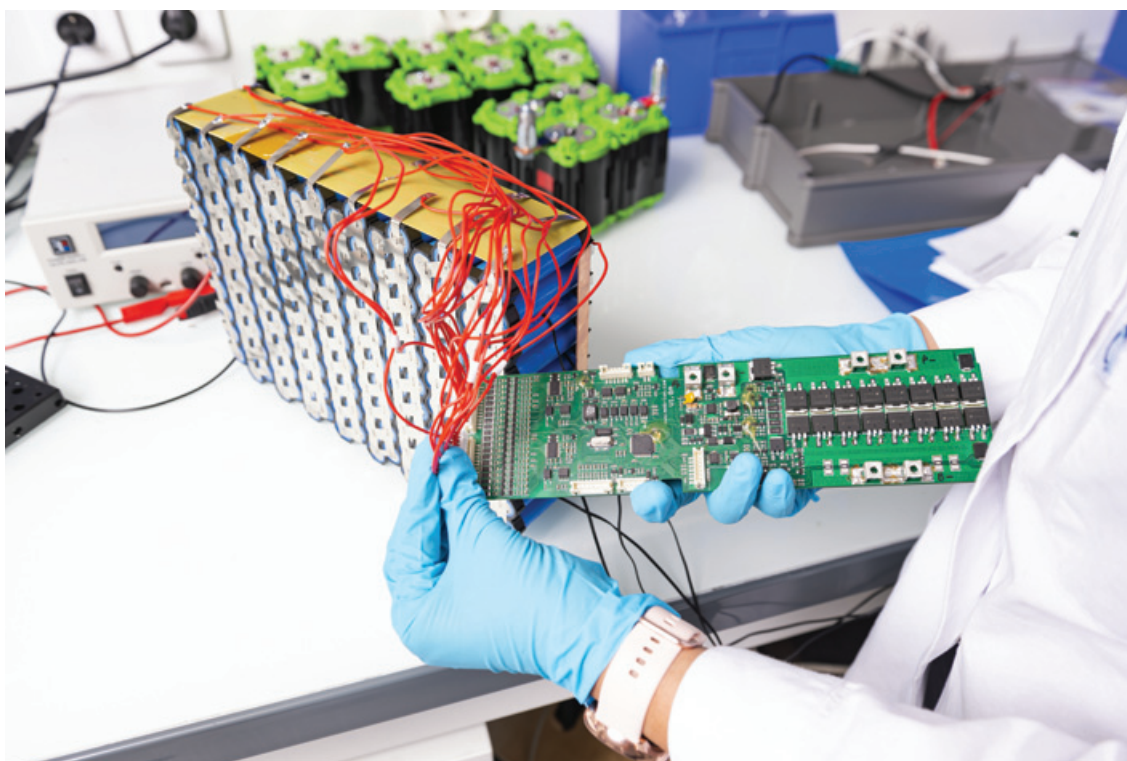
[12] V. Palomares, M. Casas-Cabanas, E. Castillo-Martinez, M.H. Han, T. Rojo, Update on Na-based battery materials. A growing research path, *Energy Environ. Sci.*, **2013**, *6*, p. 2312-37.  
 [13] V. Palomares, P. Serras, I. Villaluenga, K.B. Hueso, J. Carretero-González, T. Rojo, Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems, *Energy Environ. Sci.*, **2012**, *5*, p. 5884-5901.  
 [14] J. Cui, S. Yao, J.-K. Kim, Recent progress in rational design of anode materials for high-performance Na-ion batteries, *Energy Storage Mater.*, **2017**, *7*, p. 64-114.  
 [15] E. Irisarri, A. Ponrouch, M.R. Palacin, Review-hard carbon negative electrode materials for sodium-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.*, **2015**, *162*, p. A2476-82.  
 [16] E. Irisarri, N. Amini, S. Tennison, C.M. Ghimbeu, J. Gorka *et al.*, Optimization of large scale produced hard carbon performance in Na-ion batteries: effect of precursor, temperature and processing conditions, *J. Electrochem. Soc.*, **2018**, *165*, p. A4058-066.  
 [17] L. Li, Y. Zheng, S. Zhang, J. Yang, Z. Shao, Z. Guo, Recent progress on sodium ion batteries: potential high-performance anodes, *Energy Environ. Sci.*, **2018**, *11*, p. 2310-40.  
 [18] E.R. Buiel, A.E. George, J.R. Dahn, Model of micropore closure in hard carbon prepared from sucrose, *Carbon N.Y.*, **1999**, *37*, p. 1399-1407.  
 [19] C. Del Mar Saavedra Rios, A. Beda, L. Simonin, C. Ghimbeu Matei, Hard carbon for Na-ion batteries: from synthesis to performance and storage mechanisms, In *Na-ion Batteries*, L. Monconduit, L. Croguennec (eds), ISTE/John Wiley & Sons, **2020**, p. 101-146.  
 [20] Y. Zhao, L.P. Wang, M.T. Sougrati, Z. Feng, Y. Leconte *et al.*, A review on design strategies for carbon based metal oxides and sulfides nanocomposites for high performance Li and Na ion battery anodes, *Adv. Energy Mater.*, **2017**, *7*, 1601424.  
 [21] C. Matei Ghimbeu, J. Gorka, V. Simone, L. Simonin, S. Martinet, C. Vix-Guterl, Insights on the  $\text{Na}^+$  ion storage mechanism in hard carbon: discrimination between the porosity, surface functional groups and defects, *Nano Energy*, **2018**, *44*, p. 327-335.  
 [22] W. Li, M. Fukunishi, B.J. Morgan, O.J. Borkiewicz, K.W. Chapman *et al.*, A reversible phase transition for sodium insertion in anatase  $\text{TiO}_2$ , *Chem. Mater.*, **2017**, *29*, p. 1836-44.  
 [23] L. Ling, Y. Bai, Z. Wang, Q. Ni, G. Chen *et al.*, Remarkable effect of sodium alginate aqueous binder on anatase  $\text{TiO}_2$  as high-performance anode in sodium ion batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, *10*, p. 5560-68.  
 [24] C.-Y. Chou, M. Lee, G.S. Hwang, A comparative first-principles study on sodiation of silicon, germanium, and tin for sodium-ion batteries, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, *119*, p. 14843-850.  
 [25] Y. Xu, E. Swaans, S. Basak, H.W. Zandbergen, D.M. Borsa, F.M. Mulder, Reversible Na-ion uptake in Si nanoparticles, *Adv. Energy Mater.*, **2016**, *6*, 1501436.  
 [26] V.L. Chevrier, G. Ceder, Challenges for Na-ion negative electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, **2011**, *158*, A1011.  
 [27] L.C. Loaiza, L. Monconduit, V. Seznec, Si and Ge-based anode materials for Li-, Na-, and K-ion batteries: a perspective from structure to electrochemical mechanism, *Small*, **2020**, *16*, 1905260.



- [28] H. Zhang, I. Hasa, S. Passerini, Beyond insertion for Na-ion batteries: nanostructured alloying and conversion anode materials, *Adv. Energy Mater.*, **2018**, *8*, 1702582.
- [29] P.R. Abel, M.G. Fields, A. Heller, C.B. Mullins, Tin-germanium alloys as anode materials for sodium-ion batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, *6*, p. 15860-867.
- [30] Y. Liu, N. Zhang, L. Jiao, Z. Tao, J. Chen, Ultrasmall Sn nanoparticles embedded in carbon as high-performance anode for sodium-ion batteries, *Adv. Funct. Mater.*, **2015**, *25*, p. 214-220.
- [31] J. Song, Z. Yu, M.L. Gordin, X. Li, H. Peng, D. Wang, Advanced sodium ion battery anode constructed via chemical bonding between phosphorus, carbon nanotube, and cross-linked polymer binder, *ACS Nano*, **2015**, *9*, p. 11933-941.
- [32] L.E. Marbella, M.L. Evans, M.F. Groh, J. Nelson, K.J. Griffith *et al.*, Sodiation and desodiation via helical phosphorus intermediates in high-capacity anodes for sodium-ion batteries, *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*, p. 7994-8004.
- [33] L. Xiao, Y. Cao, J. Xiao, W. Wang, L. Kovarik *et al.*, High capacity, reversible alloying reactions in SnSb/C nanocomposites for Na-ion battery applications, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, p. 3321-23.
- [34] A. Darwiche, C. Marino, M.T. Sougrati, B. Fraise, L. Stievano, L. Monconduit, Better cycling performances of bulk Sb in Na-ion batteries compared to Li-ion systems: an unexpected electrochemical mechanism, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, p. 20805-811.
- [35] P.K. Allan, J.M. Griffin, A. Darwiche, O.J. Borkiewicz, K.M. Wiaderek *et al.*, Tracking sodium-antimonide phase transformations in sodium-ion anodes: insights from operando pair distribution function analysis and solid-state NMR spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, p. 2352-65.
- [36] D.-L. Cheng, L.-C. Yang, M. Zhu, High-performance anode materials for Na-ion batteries, *Rare Met.*, **2018**, *37*, p. 167-180.
- [37] A. Darwiche, M.T. Sougrati, B. Fraise, L. Stievano, L. Monconduit, Facile synthesis and long cycle life of SnSb as negative electrode material for Na-ion batteries, *Electrochem. Commun.*, **2013**, *32*, p. 18-21.
- [38] P. Poizat, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J.-M. Tarascon, Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries, *Nature*, **2000**, *407*, p. 496-499.
- [39] B.-C. Kim, K. Takada, N. Ohta, Y. Seino, L. Zhang *et al.*, All solid state Li-ion secondary battery with FeS anode, *Solid State Ionics*, **2005**, *176*, p. 2383-87.
- [40] D. Son, E. Kim, T.-G. Kim, M.G. Kim, J. Cho, B. Park, Nanoparticle iron-phosphate anode material for Li-ion battery, *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, *85*, p. 5875-77.
- [41] J. Fullenwarth, A. Darwiche, A. Soares, B. Donnadiou, L. Monconduit, NiP<sub>3</sub>: a promising negative electrode for Li- and Na-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, **2014**, *2*, p. 2050-59.
- [42] L. Shao, R. Ma, K. Wu, M. Shui, M. Lao *et al.*, Metal carbonates as anode materials for lithium ion batteries, *J. Alloy. Compd.*, **2013**, *581*, p. 602-609.
- [43] M.T. Sougrati, A. Darwiche, X. Liu, A. Mahmoud, R.P. Hermann *et al.*, Batteries transition-metal carbodiimides as molecular negative electrode materials for lithium- and sodium-ion batteries with excellent cycling properties, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, p. 5090-95.
- [44] F. Wu, C. Zhao, S. Chen, Y. Lu, Y. Hou *et al.*, Multi-electron reaction materials for sodium-based batteries, *Mater.Today*, **2018**, *21*, p. 960-973.
- [45] F. Klein, B. Jache, A. Bhide, P. Adelhelm, Conversion reactions for sodium-ion batteries, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, *15*, p. 15876-887.
- [46] M.G. Boebinger, D. Yeh, M. Xu, B.C. Miles, B. Wang *et al.*, Avoiding fracture in a conversion battery material through reaction with larger ions, *Joule*, **2018**, *2*, p. 1783-99.
- [47] N. Zhang, X. Han, Y. Liu, X. Hu, Q. Zhao, J. Chen, 3D porous  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@C nanocomposite as high-performance anode material of Na-ion batteries, *Adv. Energy Mater.*, **2015**, *5*, 1401123.
- [48] Y. Zhang, Q. Zhou, J. Zhu, Q. Yan, S.X. Dou, W. Sun, Nanostructured metal chalcogenides for energy storage and electrocatalysis, *Adv. Funct. Mater.*, **2017**, *27*, 1702317.
- [49] Y. Dou, Y. Wang, D. Tian, J. Xu, Z. Zhang *et al.*, Atomically thin Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanosheet-coated stainless steel mesh with enhanced capacitive Na<sup>+</sup> storage for high-performance sodium-ion batteries, *2D Mater.*, **2017**, *4*, 015022.
- [50] Z. Ma, Y. Lyu, H. Yang, Q. Li, B. Guo, A. Nie, Systematic investigation of the Binder's role in the electrochemical performance of tin sulfide electrodes in SIBs, *J. Power Sources*, **2018**, *401*, p. 195-203.
- [51] J. Peters, A. Peña Cruz, M. Weil, Exploring the economic potential of sodium-ion batteries, *Batteries*, **2019**, *5*, 10.

**Lorenzo STIEVANO**, professeur, **Moulay Tahar SOUGRATI**, ingénieur de recherche CNRS et **Laure MONCONDUIT\***, directrice de recherche CNRS, ICGM, Université de Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier, et Réseau sur le stockage électrochimique de l'énergie (RS2E), CNRS, Amiens.

\* laure.monconduit@umontpellier.fr



#### Module de batterie sodium-ion destiné à un scooter électrique.

Fabriquées par Tiamat, startup du Réseau sur le stockage électrochimique de l'énergie (RS2E), les cellules Na-ion sont assemblées en module et reliées à une carte. Elles seront emboîtées dans un bac batterie gris (à l'arrière-plan) pour alimenter un scooter.

© Cyril FRESILLON/Tiamat/CNRS Photothèque.



## La formulation des électrodes composites des batteries Li-ion

### Un enjeu technologique majeur

**Résumé** Dans une électrode de batterie Li-ion, il est nécessaire de formuler le matériau électroactif avec des additifs (agent conducteur électronique, liant polymère) pour assurer à cette couche des propriétés mécaniques et électriques nécessaires à son assemblage dans la batterie et à son bon fonctionnement ultérieur. La formulation nécessite la combinaison d'additifs la plus appropriée et des proportions garantissant le meilleur compromis entre un bon fonctionnement de l'électrode et une teneur en additifs minimale. Ces travaux sont couplés à une étude sur le procédé de mise en œuvre et requièrent une approche multidisciplinaire et multi-échelle faisant appel à des techniques de caractérisations pointues, tant les électrodes sont des matériaux composites complexes.

**Mots-clés** Batterie lithium, électrode, encre, formulation, polymère, carbone.

**Abstract** **The formulation of composite electrodes for Li-ion batteries: a major technological challenge**

In a Li-ion battery electrode, it is necessary to formulate the electroactive material with additives (electronically conductive agent and polymer binder) to provide this layer with the mechanical and electrical properties necessary for its assembly in the battery and its subsequent optimal use. The formulation work consists in determining the most suitable combination of additives, and the proportions which will guarantee the best compromise between a good functioning of the electrode and a minimum additive content. The formulation work is therefore coupled with a study on the implementation process and requires a multidisciplinary and multi-scale approach involving advanced characterization tools, as the electrodes are complex composite materials.

**Keywords** Lithium battery, electrode, slurry, formulation, polymer, carbon.

Le principe de fonctionnement d'une cellule lithium-ion (Li-ion) repose sur l'échange réversible d'ions lithium entre l'électrode positive et l'électrode négative lors des cycles de charge/décharge. Le matériau électroactif (ou actif, encore appelé matière active) est le constituant principal des électrodes. En pratique, celles-ci sont des films composites d'une épaisseur comprise entre 50 et 100  $\mu\text{m}$  contenant la poudre de matière active (grains ou clusters de grains de diamètre moyen allant de 100 nm à 50  $\mu\text{m}$ ) ainsi qu'une faible quantité d'additifs non électroactifs (environ 1 à 10 % en masse), essentiels à son fonctionnement. Il s'agit d'une poudre de nanoparticules de carbone graphitique de forte conductivité électronique, et d'un liant polymère assurant la cohésion mécanique de l'ensemble et son adhésion sur le collecteur de courant. Cette électrode composite est également poreuse (environ 20 à 40 % du volume total de l'électrode) pour permettre son imprégnation par l'électrolyte liquide (figure 1). La nature et la quantité des additifs sont ajustées aux caractéristiques du matériau actif utilisé (taille et forme des particules, potentiel et mécanisme d'insertion/désinsertion, conductivité intrinsèque), ainsi qu'à l'utilisation finale de la batterie (maximisation de la puissance ou de l'énergie, températures de fonctionnement).

Les électrodes sont élaborées en plusieurs étapes (figure 2). Les constituants sont dispersés dans un solvant organique, ou l'eau, pour former une encre qui est enduite sur un feuillard métallique qui servira de collecteur de courant – généralement du cuivre d'épaisseur 10  $\mu\text{m}$  pour l'électrode négative et de l'aluminium d'épaisseur 20  $\mu\text{m}$  pour l'électrode positive. Le procédé doit permettre de contrôler rigoureusement (variation < 2 % industriellement) la quantité de matière déposée, appelée grammage (en  $\text{g}/\text{cm}^2$ ), qui fixe la capacité surfacique de l'électrode (exprimée en  $\text{mAh}/\text{cm}^2$ ). L'ensemble obtenu est séché en ligne pour éliminer en quelques minutes le solvant.

On obtient alors l'électrode à proprement parler qui consiste en l'encre sèche et le collecteur de courant. L'étape de calendrage (application d'une pression mécanique par passage entre deux cylindres rotatifs) vise à densifier l'électrode pour ajuster la porosité et la capacité volumétrique de l'électrode (exprimée en  $\text{mAh}/\text{cm}^3$ ). Au laboratoire, ces électrodes vont être découpées et, après un nouveau séchage pour éliminer toutes traces d'eau, elles seront assemblées, dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon, avec le séparateur et une contre-électrode pour former une cellule. C'est à ce stade que l'on introduit l'électrolyte liquide, constitué d'un sel de lithium (typiquement  $\text{LiPF}_6$ ) dissous dans un mélange de solvants organiques. À l'échelle industrielle, ces électrodes sont élaborées dans une salle anhydre et directement empilées ou bobinées pour former des cellules de format prismatique (empilé ou bobiné plat) ou cylindrique. Ces éléments sont ensuite assemblés en série ou en parallèle suivant la tension et l'ampérage souhaités pour obtenir des modules et enfin la batterie finale (pour le schéma d'un assemblage de cellules formant un pack batterie de véhicule électrique, voir [1]). Les performances de ces accumulateurs sont ensuite testées sur des bancs de cyclage. La formulation d'une électrode consiste en la sélection des additifs et des paramètres du procédé d'élaboration : un enjeu technologique majeur.

### Influence de l'architecture de l'électrode sur ses propriétés et performances

Pour comprendre ce qui préside au choix des additifs et des paramètres du procédé d'élaboration de l'électrode, il faut s'intéresser à l'influence de son architecture sur ses propriétés de transport et ses propriétés mécaniques, qui sont déterminantes vis-à-vis de ses performances électrochimiques (capacité, durées de charge et décharge accessibles, durée

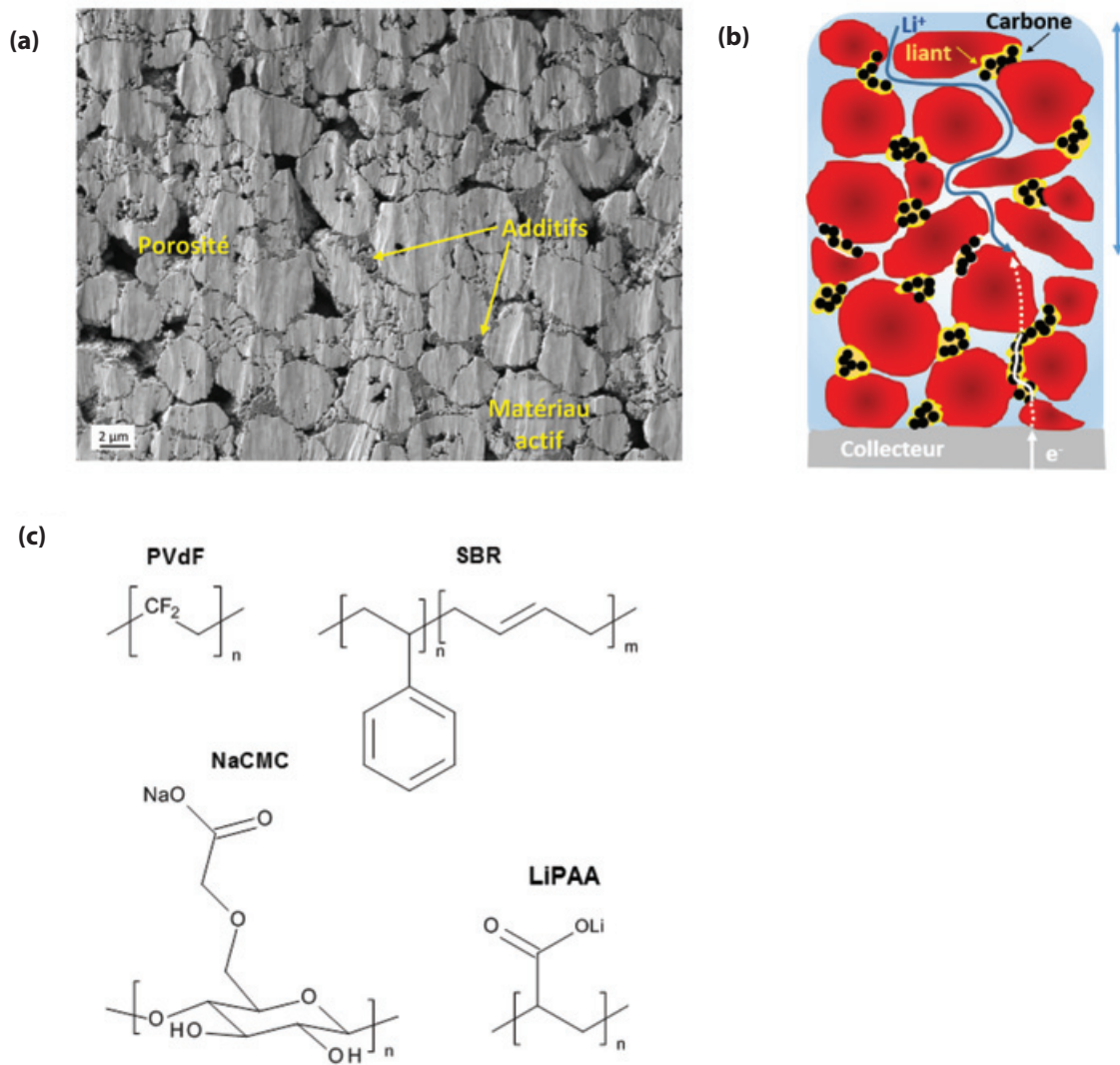


Figure 1 - (a) Image (microscope électronique à balayage, MEB) d'une coupe d'une électrode positive de batterie Li-ion pour voiture électrique ; matériau actif :  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  ; additif conducteur : noir de carbone ; liant : PVDF ; porosité : 25 %. (b) Schématisation du transport des charges dans l'électrode lors de l'insertion. On remarquera la tortuosité du chemin des ions dans la porosité imprégnée par l'électrolyte. Pour le chemin des électrons, les pointillés illustrent la résistivité plus élevée dans la matière active que dans le mélange carbone + polymère. (c) Structures chimiques des liants les plus usuels.

de vie). Les charge et décharge ne peuvent en pratique se produire que selon une durée raisonnable (par exemple pouvoir recharger en moins d'une heure sa batterie) que si les grains de matériau actif sont facilement accessibles aux ions lithium et aux électrons. Les ions doivent traverser le séparateur poreux entre les deux électrodes et sillonner à l'intérieur du réseau de pores infiltré par l'électrolyte liquide au travers de l'épaisseur des électrodes (figure 1b). Les électrons sont transférés entre le circuit extérieur et l'électrode par le collecteur de courant ; ils cheminent dans l'épaisseur de l'électrode au travers des phases solides (la matière active et l'additif conducteur électronique).

### Propriétés de transport ionique

Les vitesses de charge et décharge sont au premier ordre déterminées par la conductivité ionique effective à l'intérieur de ce réseau de pores. Celle-ci est d'autant plus grande que le volume poreux est grand. Il est important que les pores (de dimension 10 nm à 10  $\mu\text{m}$ ) soient percolés (connectés les uns avec les autres pour former une porosité ouverte) et peu tortueux, ce qui dépend de la forme des grains de matière active ainsi que de la quantité d'additifs (carbone et liant).

En effet, ces derniers recouvrent une partie de la surface des grains de matière active ou bouchent les plus petits pores, ce qui diminue l'accessibilité des ions à la matière active, tandis que la forme des grains de matière active conditionne la façon avec laquelle ils s'empilent les uns avec les autres et ainsi la forme des interstices entre les grains. On définit le facteur de tortuosité comme le rapport entre la distance moyenne à parcourir pour traverser l'électrode via le réseau poreux et l'épaisseur d'électrode correspondante (figure 1b). Des particules sous forme de sphère permettent une bonne connectivité des pores tout en ayant un facteur de tortuosité faible ( $< 3$ ). À l'inverse, pour des particules sous forme de plaquettes, ce facteur de tortuosité pourra être augmenté jusqu'à plus de 10, induisant une durée de charge trois fois plus longue [2-3].

### Propriétés de transfert électronique

Pour obtenir des puissances de charge et décharge satisfaisantes, il faut aussi une conductivité électronique élevée dans l'électrode et une bonne accessibilité des électrons à la matière active. Même si cette dernière a une conductivité intrinsèque élevée, la résistance électrique aux points de contact entre les grains de matériau actif est généralement

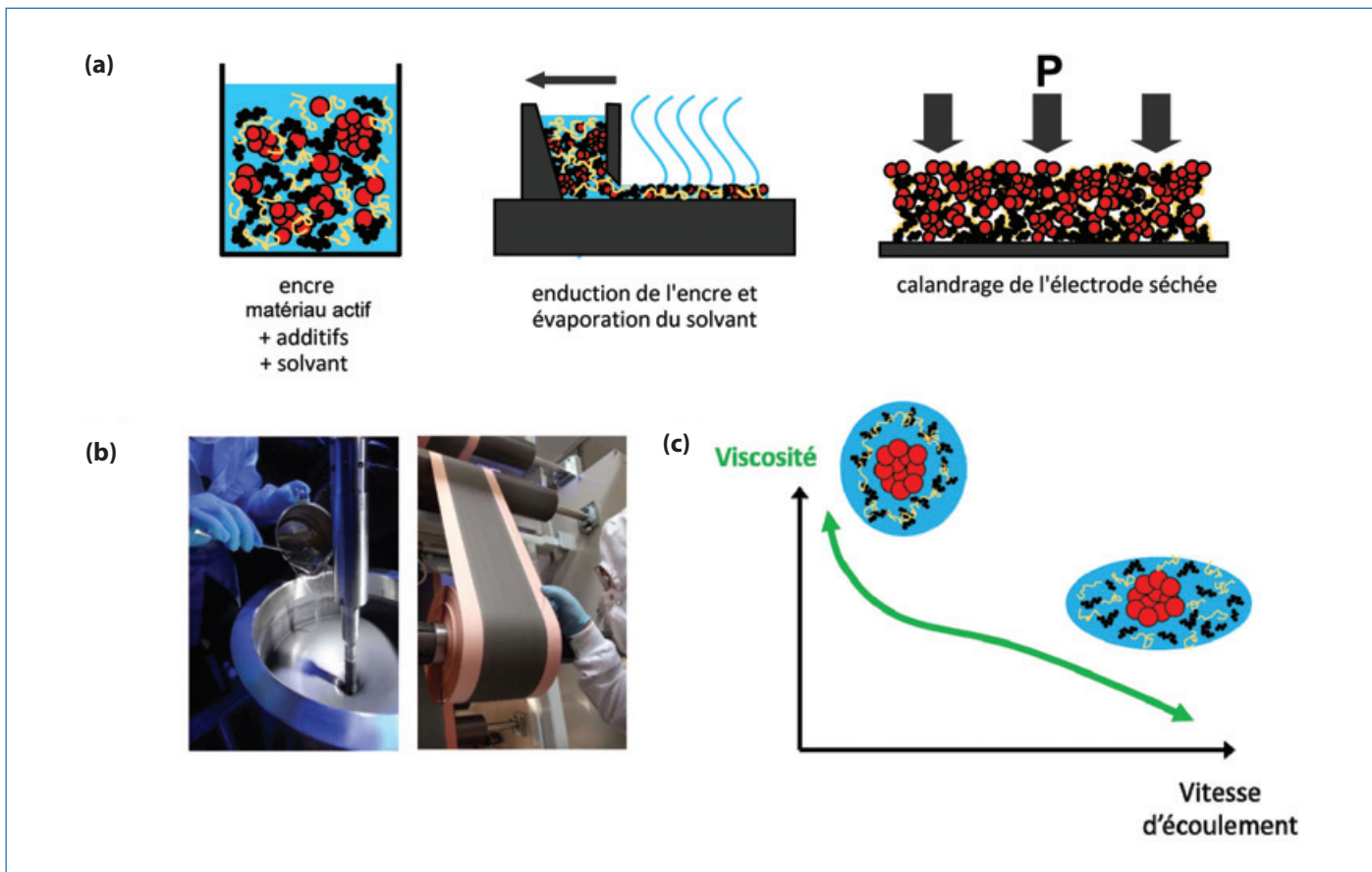


Figure 2 - (a) Les trois étapes de fabrication d'une électrode. (b) Photos de la préparation d'une encre et d'une électrode négative sur son collecteur de courant en cuivre (photo Avavian/CEA, DR). (c) Comportement rhéologique typique d'une encre d'électrode pour le procédé d'enduction. Au repos (ou très faible vitesse d'écoulement), la viscosité est très élevée en raison de l'existence d'un gel physique (réversible) formé par les nanoparticules de carbone pontées par les chaînes de polymère via des liaisons faibles, réversibles. Lors du brassage de l'encre ou de son couchage sur le collecteur de courant, ce gel physique se déstructure pour permettre l'écoulement de l'encre et se reforme ensuite.

très élevée. C'est le rôle de l'additif carboné que de constituer de multiples passerelles conductrices entre ou autour des grains de matériau actif. Ainsi, l'efficacité du transfert des électrons entre le collecteur de courant et la matière active dépend de la quantité d'additif conducteur électronique, de sa distribution (répartition homogène ou non) dans l'électrode, ainsi que de la densité de l'électrode. Plus celle-ci est tassée (moins elle est poreuse), plus les contacts entre particules de matériau actif et de carbone et avec le collecteur de courant sont nombreux. Ces considérations montrent que les propriétés de transport ionique et de transfert électronique ne peuvent pas être optimisées indépendamment l'une de l'autre, la densification de l'électrode et l'augmentation de la quantité d'additif conducteur favorisant l'une (électronique) au dépend de l'autre (ionique) (figure 3a). L'optimum de performance correspond alors au meilleur compromis entre ces deux propriétés [4].

### Grammage

Les vitesses de charge et décharge sont aussi influencées par le grammage des électrodes, car plus elles sont grammées et donc épaisses, plus les distances sur lesquelles sont transportées les charges sont longues. À porosité égale, doubler le grammage, et donc l'épaisseur d'une électrode, conduit à multiplier par 4 les durées de charge [2-4]. En pratique, on ajustera porosité et quantité d'additifs, ainsi que le grammage des électrodes, à l'application visée. Pour une batterie de forte énergie – exprimée par unité de volume (Wh/L) ou de masse (Wh/kg) de la batterie –, on préférera des électrodes épaisses

(fortement grammées), denses (porosité 20-25 %) et pauvres en additifs ; mais alors les vitesses de charge et décharge accessibles seront modérées. Pour une batterie de puissance – exprimée par unité de volume (W/L) ou de masse (W/kg) de la batterie –, on préférera au contraire des électrodes fines, moins denses (porosité 25-35 %) et plus riches en additifs ; mais la quantité d'énergie accessible sera plus modeste.

### Propriétés mécaniques

Le calandrage de l'électrode et sa manipulation pour l'assemblage en batterie requièrent une bonne cohésion ainsi qu'une bonne adhésion avec le collecteur de courant. Ces deux propriétés mécaniques sont également mises à l'épreuve lors de la vie de la batterie, suite aux chocs et vibrations que nos usages lui imposent, ainsi qu'aux dilatations et contractions de la matière active lors de l'insertion et la désinsertion des ions lithium. Cette variation de volume, de l'ordre de 1 à 10 % pour les matériaux actifs de l'état de l'art, peut atteindre plus de 100 % pour des matériaux à base de silicium actuellement à l'étude pour remplacer le graphite à l'électrode négative. Cette cohésion et cette adhésion sont assurées par le liant polymère selon différents mécanismes. Le maintien des contacts entre les particules au sein de l'électrode et à l'interface avec le collecteur de courant au cours du fonctionnement de la batterie est essentiel. Tout contact qui se dégrade entraîne localement une augmentation de la résistance électrique qui se traduit par une chute des performances de la batterie [5]. Dans le cas d'une électrode contenant une majorité de nanoparticules de matériau actif et



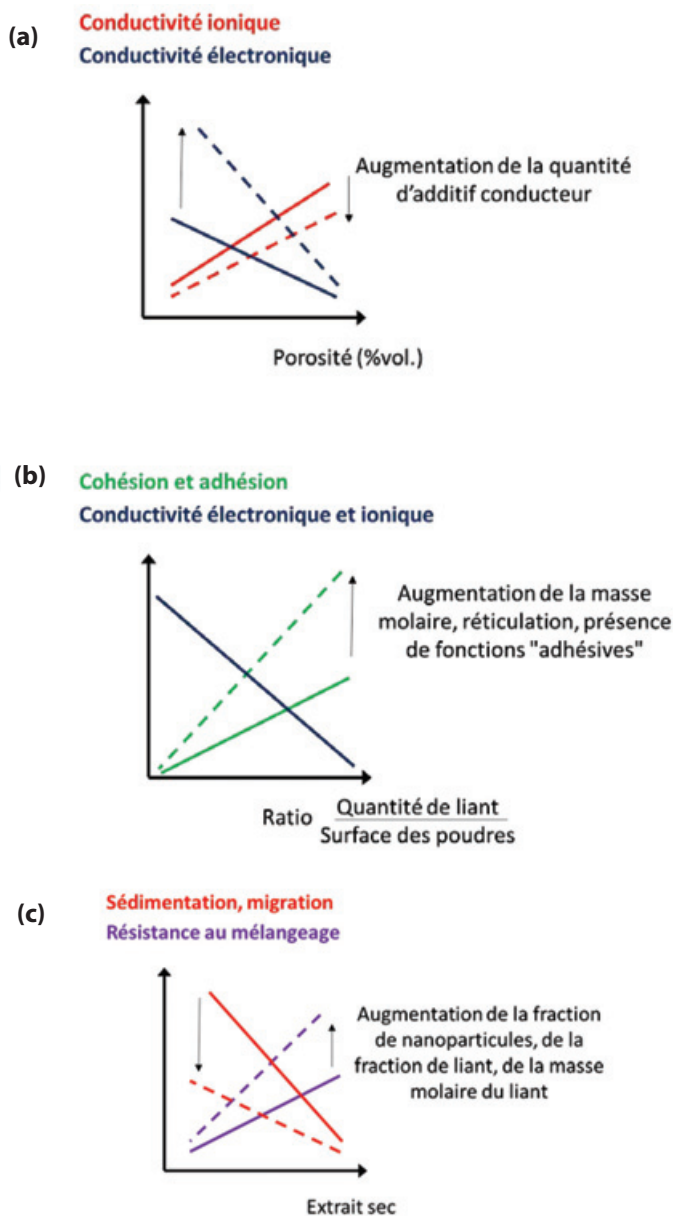


Figure 3 - Relations (tendances) entre : (a) les conductivités ionique et électronique et la quantité de porosité ; (b) les propriétés mécaniques d'une part et les conductivités ionique et électrique d'autre part, et la quantité de liant rapportée à la quantité de surface développée par les poudres (matériau actif + carbone) ; (c) les propensions à la sédimentation des particules et à la migration du liant dans l'encre d'une part, et la résistance au mélangeage de l'encre d'autre part, et le pourcentage d'extrait sec dans l'encre.

d'additif conducteur, la cohésion de l'ensemble sera assurée par un liant polymère ultra dispersé formant des ponts moléculaires entre ces nanoparticules (figure 4a). Dans le cas où le matériau actif se trouve sous la forme de particules de plusieurs  $\mu\text{m}$ , la cohésion de l'ensemble sera mieux assurée par un liant polymère amalgamé avec les nanoparticules de carbone et formant des amas de « glue conductrice » entre les microparticules de matériau actif (figure 4b). L'adhésion de l'électrode à son collecteur de courant obéit aux mêmes mécanismes. On observe généralement une augmentation des propriétés mécaniques de l'électrode avec une augmentation de la quantité de liant. Celle-ci doit toutefois être modérée pour ne pas pénaliser les transports ionique et électronique dans l'électrode [6]. Un paramètre qui permet d'estimer *a priori* cette quantité est le ratio de la masse de liant à la quantité de surface développée par les poudres de matière active et d'additif conducteur (figure 3b). Les

caractéristiques du liant, telles que sa masse molaire et sa structure moléculaire (présence de ramifications ou réticulation, de fonctions « adhésives » vis-à-vis de la surface des particules et du collecteur de courant), influencent ces propriétés mécaniques.

### Influence du procédé de fabrication sur l'architecture de l'électrode

Une distribution uniforme des additifs dans l'électrode est essentielle. Il faut éviter lors de la fabrication de l'électrode les phénomènes de ségrégation et d'agglomération qui diminuent notamment le nombre de contacts entre la matière active et l'additif conducteur, ou causent des absences de liant localement à l'origine de défauts de cohésion ou d'adhésion. L'homogénéité dans l'encre d'électrode est contrôlée par plusieurs paramètres tels que, d'une part la séquence de mélangeage et le mélangeur utilisé, et d'autre part le pourcentage en extrait sec de l'encre ainsi que les interactions physico-chimiques entre ses différents constituants qui gouvernent ses propriétés rhéologiques.

### Les risques de ségrégation ou d'agglomération

Les causes de ségrégation et d'agglomération sont communes aux suspensions ou dispersions en général. La première cause est thermodynamique ; l'excès d'énergie libre aux interfaces conduit à la formation d'agglomérats de particules. La deuxième cause de ségrégation est l'énergie gravitationnelle qui provoque la sédimentation des particules les plus lourdes, typiquement les plus grosses particules de matière active, à l'origine de l'établissement d'un gradient de composition dans l'épaisseur de l'électrode au moment de son application sur le collecteur de courant. Ce gradient de composition peut être accentué par la migration des constituants les plus légers, le liant et les nanoparticules de carbone, qui sont entraînés vers la surface de l'électrode par le drainage du solvant que l'on évapore. L'ampleur des phénomènes de ségrégation est d'autant plus marquée que le grammage de l'électrode est élevé. Il est ainsi difficile de réaliser industriellement avec le procédé d'enduction des électrodes positives de grammage supérieur à environ  $30 \text{ mg/cm}^2$ , ce qui pose une limite à la densité d'énergie des batteries [7-8].

### La viscosité de l'encre d'électrode

La maîtrise de l'hétérogénéité repose en grande partie sur le contrôle des propriétés rhéologiques de l'encre d'électrode, et en particulier sa viscosité (figure 2c). L'encre doit être suffisamment fluide à fort gradient de cisaillement (sous agitation) pour permettre son bon mélangeage, mais avoir tout de même une certaine consistance pour permettre la désagglomération et la dispersion des poudres dans la phase liquide. Sous très faible gradient de cisaillement (au repos), l'encre doit être très visqueuse et présenter même un comportement identique à celui d'un gel, dans lequel les mouvements des particules sont bloqués, et qui ne s'écoule pas sous son propre poids. Ce comportement de gel implique l'existence d'une certaine élasticité interne. Cette composante élastique ne doit pas se manifester cependant lors du couchage de l'encre sur le collecteur de courant (gradient de cisaillement moyen) afin d'obtenir un dépôt uniforme. Différents leviers permettent de rechercher ce comportement rhéologique particulier (appelé visco-élastique et rhéofluidifiant). L'extrait sec doit

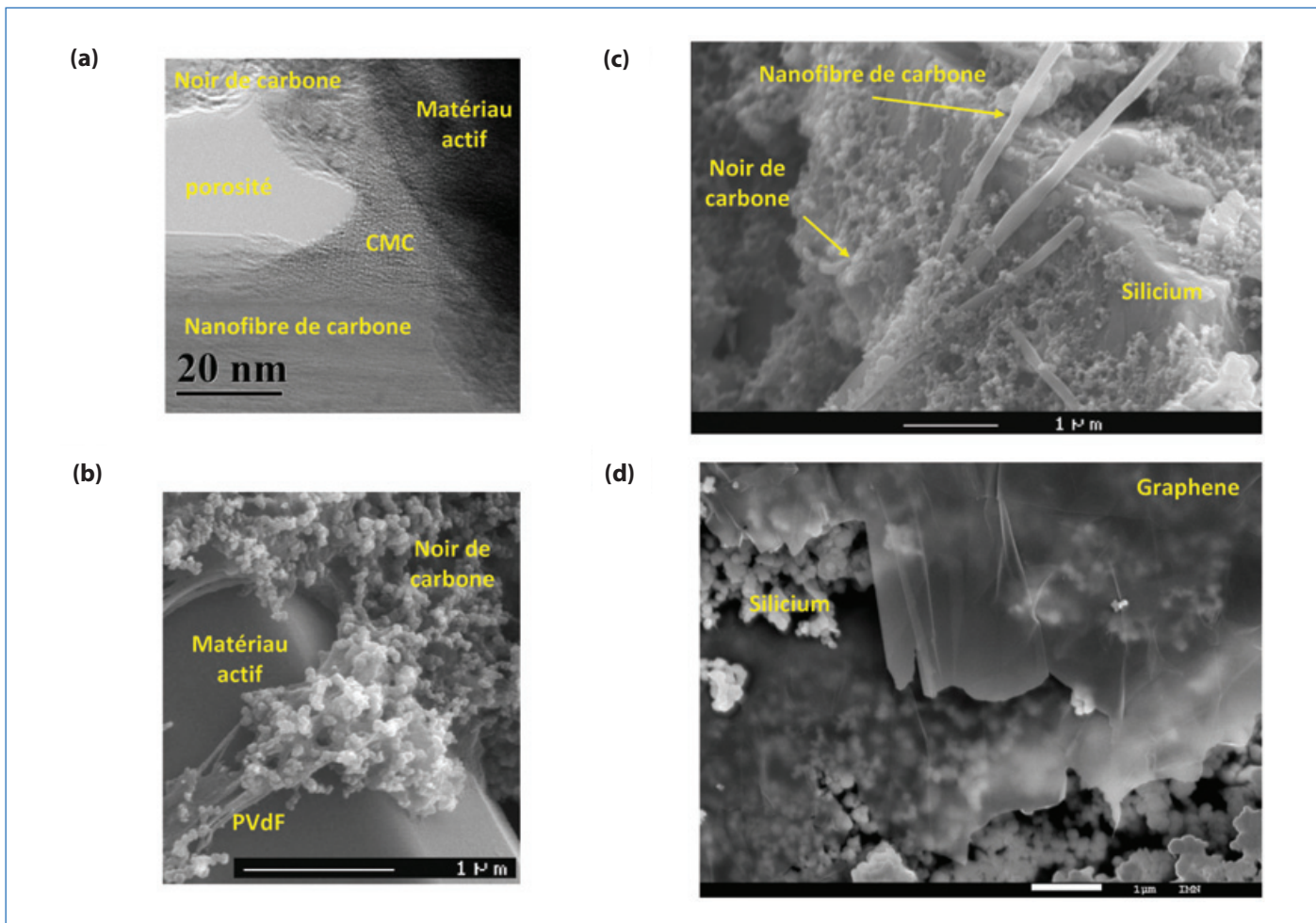


Figure 4 - (a) Image au microscope électronique à transmission (MET) d'une électrode positive de  $\text{LiFePO}_4$  contenant comme additif conducteur un mélange de noir de carbone et de nanofibres de carbone et comme liant de la CMC. (b) Image MEB d'une électrode positive de  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  contenant comme additif conducteur du noir de carbone et comme liant du PVdF. (c) Image MEB d'une électrode négative de silicium (micrométrique) et contenant comme additif conducteur un mélange de noir de carbone et de nanofibres de carbone et comme liant de la CMC. (d) Image MEB d'une électrode de silicium (nanométrique) et contenant comme additif conducteur des nanoplaquettes de graphite (ou graphène) et comme liant de la CMC.

être ajusté afin de minimiser les phénomènes de sédimentation et migration, tout en permettant le bon mélangeage de l'encre (figure 3c). Le liant polymère joue également un rôle majeur. Les liants actuels, tels que le poly(fluorure de vinylidène) (PVDF)<sup>(1)</sup> et la carboxyméthylcellulose (CMC)<sup>(2)</sup>, ont une affinité avec les nanoparticules de carbone utilisées comme additif conducteur [9]. Dans une certaine plage de concentration, il se forme alors dans l'encre un gel physique réversible, où les particules de carbone se trouvent pontées par des chaînes de PVDF ou de CMC physisorbées (adsorbées via des interactions physiques) à la surface de ces particules. Ce réseau tridimensionnel se forme dès que l'on cesse de brasser l'encre et fige l'ensemble (figure 2c). Des mécanismes complémentaires utilisant les phénomènes de répulsions électrostatique et stérique participent aussi à la stabilisation des encres. Ajoutons que le liant polymère peut être altéré (coupure des chaînes et diminution de la masse molaire) par de trop longues durées de mélangeage ou si une trop forte énergie mécanique est mise en jeu (brassage de l'encre trop rapide ou trop grand extrait sec).

### Techniques d'observation

Ces dernières années, des progrès considérables dans la compréhension des relations entre le procédé d'élaboration, l'architecture de l'électrode, ses propriétés de transport et ses performances électrochimiques ont été réalisés grâce au

développement de techniques d'observation microstructurale en 3D – micro-tomographie par absorption de rayons X ou nano-tomographie et microscopie électronique à balayage à faisceau d'ions focalisé (FIB-SEM) – [10-11] et de simulations numériques [12]. Le développement d'outils numériques pour analyser les images tridimensionnelles de l'architecture des électrodes permet d'extraire des paramètres dimensionnels et géométriques quantitatifs, tels que les distributions de taille, l'intra- et l'interconnectivité des phases en présence, la tortuosité, qui sont très utiles pour aller au-delà d'une appréciation qualitative de l'architecture d'une électrode. Par ailleurs, les volumes numérisés issus des caractérisations tomographiques peuvent être le point de départ pour calculer à l'aide de simulations numériques les propriétés effectives (électriques, mécaniques, thermiques) et même les performances électrochimiques des électrodes en considérant leurs architectures réelles. L'analyse de l'influence du procédé d'élaboration sur l'architecture de l'électrode bénéficie aussi des simulations numériques qui permettent, tenant compte de la multiplicité des forces et interactions agissant au sein d'une encre d'électrode et au cours de son séchage, de prédire la répartition des constituants dans l'encre puis dans l'électrode [12]. À long terme, cette approche devrait permettre de réduire significativement le nombre d'expériences nécessaires pour optimiser la formulation d'une électrode.

## Les additifs conducteurs électroniques : nanobilles, nanotubes, nanofibres, nanoplaquettes de carbone

L'additif conducteur le plus employé est le noir de carbone [13]. Dans l'électrode, il est présent sous la forme de nanoparticules sphériques (20-80 nm) fusionnées en de petits agrégats nanométriques (150-500 nm) tridimensionnels plus ou moins ramifiés, ou de plus gros agglomérats (ensemble d'agrégats, 0,5-5  $\mu\text{m}$ ), et mélangé avec le liant polymère (figure 4a-c). De par sa structure, il permet de multiples points de contact pour le transfert d'électrons à la matière active. Le transport électronique entre les agrégats de carbone est possible car ils ne sont séparés que par de très fines barrières de polymère que peuvent « sauter » les électrons (sur quelques nm). Au cours du fonctionnement de la batterie, la résistance qu'opposent ces barrières au transfert des électrons peut cependant croître en raison des variations de volumes des particules de matière active qui déforment et endommagent les ponts de polymère, et/ou de la plastification par les solvants de l'électrolyte des ponts de polymère (cas du PVDF), ce qui en diminue leur résistance mécanique. On peut pallier ce problème en combinant au noir de carbone des nanofibres ou nanotubes de carbone (figure 4a, c) [14]. D'une part, le caractère continu de leur structure favorise la formation d'un réseau conducteur 3D dans l'électrode pour une très faible quantité (environ 1 % en masse, alors qu'il faut environ 3 à 5 % en masse de noir de carbone pour atteindre la même valeur de conductivité effective d'électrode). D'autre part, ce réseau conducteur est aussi plus durable en raison de la flexibilité et de l'élasticité de ce type d'additifs. Des nanofeuillets ou nanoplaquettes de graphite et du graphène ont également démontré leur intérêt en tant qu'additifs pour les électrodes de batterie à base de matériau actif à fort changement de volume, tel que le silicium [15], en augmentant la résilience mécanique de ces électrodes (figure 4d). Il est souvent profitable de combiner ces additifs conducteurs pour cumuler leurs avantages respectifs.

## Les liants polymères, aqueux ou non aqueux, naturels ou synthétiques : une myriade de structures moléculaires envisageables

De très nombreux polymères ont été proposés en tant que liant pour les électrodes de batterie Li-ion [16], mais industriellement, on retrouve assez systématiquement à l'électrode négative comme à la positive le PVDF, ou le mélange de CMC avec un élastomère, le copolymère de styrène et de butadiène (SBR)<sup>(3)</sup> (figure 1c).

### Le PVDF : le liant organique historique

Le PVDF est le liant historique en raison de sa grande stabilité électrochimique (dans la plage de potentiel de 0 à 5 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) et thermique, de son comportement mécanique élastoplastique qui s'accommode bien de l'étape de calandrage, et de son affinité avec l'électrolyte liquide qui favorise l'imprégnation de la porosité des électrodes par ce dernier. Les meilleurs PVDF possèdent une cristallinité élevée, une haute masse molaire, et sont porteurs de fonctions réactives (acide carboxylique ou anhydride d'acide carboxylique) vis-à-vis des collecteurs de courant métalliques et des oxydes de métaux de transition utilisés comme matière active d'électrode positive. Le meilleur solvant du PVDF est le N-méthyl pyrrolidone (NMP)<sup>(4)</sup>. Cependant, ce solvant est reprotoxique (classé

CMR) et son emploi doit être contrôlé très rigoureusement selon la classification REACH. Il serait même souhaitable de l'éliminer totalement du procédé de fabrication des électrodes. Le diméthylsulfoxyde (DMSO) est une alternative au NMP pour solubiliser le PVDF ; mais bien qu'il soit très peu toxique, il pose des difficultés techniques<sup>(5)</sup>. Lui substituer l'eau en particulier permettrait non seulement de gagner sur le plan de la toxicité, mais également d'effectuer des économies sur le coût associé à la fabrication des batteries, car il ne serait plus nécessaire de récupérer les vapeurs de solvant lors du séchage de l'encre d'électrode [17]. Effectuer cette transition vers un procédé d'élaboration aqueux requiert cependant d'utiliser un liant soluble ou dispersable dans l'eau et d'éviter l'altération de la matière active au contact de l'eau.

### Les liants aqueux : CMC, SBR et PAA

L'industrie a commencé cette transition, tout d'abord pour l'électrode négative dont la matière active est le graphite qui est stable dans l'eau. Le mélange de CMC (sous sa forme sel de sodium) et de SBR (sous la forme d'un latex dispersable dans l'eau) a alors été proposé. Les comportements dispersant, gélifiant et rhéofluidifiant de la CMC sont mis à profit pour l'élaboration de l'encre d'électrode, et le SBR (souple et déformable) permet d'augmenter toutes les propriétés mécaniques de l'électrode. Les matériaux actifs d'électrode positive tels que les oxydes de cobalt, nickel, manganèse, ou le phosphate de fer lithiés sont eux moins stables dans l'eau en raison d'une réaction d'échange des ions lithium contenus dans leur structure et des protons de l'eau, ce qui a pour effet de déstabiliser la surface de ces matériaux et d'en altérer les propriétés électrochimiques. Il en résulte également une élévation significative du pH de l'encre, à l'origine de la dégradation par corrosion du collecteur de courant en aluminium. Des recherches ont toutefois montré que ces problèmes n'étaient pas préjudiciables à l'obtention d'électrodes de bonne facture si le temps de mélange de l'encre est minimisé (cas du phosphate de fer lithié) [7] ou si l'on abaisse le pH par ajout d'acide phosphorique [18]. Pour les matériaux d'électrode positive tels que les oxydes de cobalt, nickel, manganèse, il faut substituer au SBR, dont les motifs butadiène sont instables à un potentiel supérieur à 4 V, un latex de polyacrylate.

### La passivation

Ces travaux sur les liants aqueux ont par ailleurs mis en évidence une fonction insoupçonnée. Il s'avère qu'en plus d'être essentiels pour maîtriser les propriétés rhéologiques de l'encre et les propriétés mécaniques de l'électrode, les liants peuvent jouer le rôle de couche de passivation artificielle (figure 5a). En effet, l'électrolyte liquide n'est pas stable à bas potentiel. Au cours du premier cycle, la première lithiation du graphite à l'électrode négative s'accompagne d'une réduction irréversible de l'électrolyte à sa surface. Une petite fraction de l'anion du sel de lithium, le  $\text{PF}_6^-$ , et des solvants organiques se décompose, et du lithium se retrouve piégé dans certains de ces produits de décomposition. Tout ceci est responsable d'une perte irréversible de la capacité de la batterie ainsi que d'une augmentation de sa résistance interne. Les produits solides issus de cette dégradation forment heureusement une couche électrolytique solide (« solid electrolyte interphase », SEI) passivante, car une fois formée elle prévient la réduction à chaque cycle de l'électrolyte liquide, ce qui autorise le fonctionnement de la batterie sur le long terme.



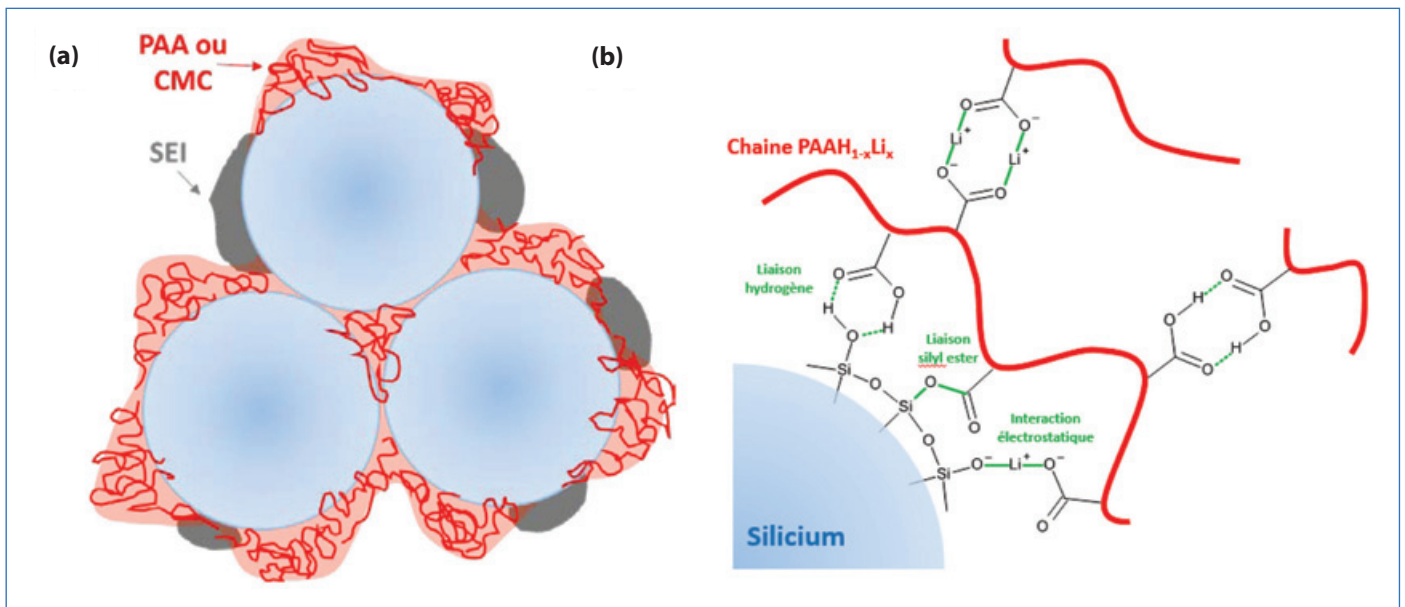


Figure 5 - (a) Schématisation du rôle de couche de passivation artificielle des liants types PAA et CMC. Là où la matière active n'est pas recouverte par le liant, l'électrolyte peut se réduire et former ce qui est appelé la SEI (« solid electrolyte interphase »). Là où la matière active est recouverte par le liant, la dégradation de l'électrolyte est réduite ou nulle. (b) Différentes liaisons à l'origine de la forte adhésion des liants de types PAA et CMC avec la surface du silicium. La présence de groupes latéraux carboxylate (de lithium ou de sodium) le long des chaînes de PAA et CMC est susceptible de conférer aux couches de PAA et CMC la propriété de transférer les ions lithium depuis la matière active (silicium) vers l'électrolyte et vice versa.

Cette SEI joue également un rôle important sur la cinétique d'insertion du lithium, car les ions  $\text{Li}^+$  doivent la traverser pour pénétrer dans la structure hôte du graphite. La CMC et d'autres liants aqueux tels que les polyacrylates (PAA)<sup>(6)</sup> de sodium ou de lithium recouvrent plus uniformément que le PVDF la surface des particules de graphite, ce qui diminue significativement la réduction de l'électrolyte lors du premier cycle. Par ailleurs, les carboxylates portés par la CMC ou le PAA facilitent probablement le transfert des ions lithium au travers de cette couche de passivation artificielle lors du cyclage [19]. Il s'ensuit que la capacité perdue irréversiblement ainsi que l'augmentation de la résistance interne lors du premier cycle sont minimisées.

### Le problème du gonflement

Les systèmes de liants aqueux à base de CMC et de PAA ont montré d'autres avantages vis-à-vis du PVDF. Une faiblesse de ce dernier est notamment de gonfler par adsorption des solvants de l'électrolyte, ce qui affaiblit la cohésion de l'électrode et participe à la diminution graduelle des performances de la batterie. La CMC et le PAA, tout en présentant une bonne affinité avec l'électrolyte, maintiennent mieux leurs propriétés mécaniques au contact de celui-ci. Enfin, ces liants hydrosolubles peuvent présenter un avantage lors du recyclage des batteries pour favoriser la séparation et la récupération des constituants des électrodes. Malgré l'ensemble de ces bénéfices, l'industrie semble hésitante à abandonner le couple PVDF/NMP, probablement car cela imposerait des modifications importantes dans la chaîne de fabrication et que les électrodes obtenues en voie aqueuse sont plus fragiles.

### À la recherche de propriétés d'autoréparation

La recherche de nouveaux liants continue d'être très soutenue. Tout d'abord en raison de l'introduction de nouveaux matériaux actifs, qui forment des alliages réversibles avec le lithium, pour augmenter la capacité de l'électrode négative.

La forte capacité de ces matériaux s'accompagne d'une forte variation de volume (par exemple dans le cas du silicium jusqu'à 280 % pour la formation de l'alliage  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ ) à l'origine d'une pulvérisation de l'électrode et de sa délamination du collecteur quand celle-ci est fabriquée avec le PVDF. Les liants tels que la CMC ou le PAA confèrent une bien meilleure résilience de l'électrode aux dilations et contractions répétées de la matière active, notamment en raison des fonctions acide carboxylique/carboxylates qui interagissent fortement avec la surface de la matière active (figure 5b), et aussi en raison du meilleur maintien de leurs propriétés mécaniques intrinsèques au contact de l'électrolyte que le PVDF. D'autres liants aqueux ont été proposés, tels que l'alcool polyvinylique (PVA), seul ou en mélange avec le PAA, puis des polysaccharides naturels comme l'alginate, le chitosane, les gommes naturelles, l'amylopectine et l'amylose de l'amidon [17]. Ces travaux montrent l'intérêt des structures macromoléculaires ramifiées ou réticulées et des associations supramoléculaires dotées de propriétés d'autoréparation au sens mécanique. Il s'agit de polymères porteurs de groupements donnant lieu à des liaisons hydrogène, par exemple des fonctions urées ou des liaisons ioniques, qui établissent des interactions inter-chaînes à la fois fortes et réversibles [20]. À ce sujet, les polymères de coordination, beaucoup moins étudiés, apparaissent aussi prometteurs (voir encadré).

La recherche de batteries Li-ion plus denses en énergie afin d'améliorer leur autonomie, et plus denses en puissance pour les recharger plus rapidement, va se poursuivre intensément dans les prochaines années. Aussi, la formulation des électrodes devra évoluer pour s'adapter à de nouveaux matériaux actifs plus exigeants, comme le silicium à l'électrode négative ou les composés d'électrode positive fonctionnant à plus haut potentiel, tel que  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_2$  (insertion à 4,9 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ), ou encore à des amplitudes de température de fonctionnement plus larges. En plus des performances mécaniques ou de stabilité électrochimique requises par les conditions de fonctionnement de ces nouveaux matériaux, les additifs non électroactifs devront

### La chimie de coordination, une nouvelle voie d'innovation ?

Classiquement, les liants mis en jeu dans la formulation d'électrodes sont des polymères organiques. Les complexes de coordination, obtenus par combinaison de ligands organiques et de cations métalliques, et plus particulièrement les polymères de coordination (PC), peuvent être une alternative intéressante, notamment dans le cas des matériaux actifs à fort changement de volume comme le silicium [22]. Les PC peuvent généralement être préparés en conditions douces, compatibles avec la stabilité des matériaux actifs, voire être formés *in situ* lors de la préparation de l'encre. Leur caractère hybride organique-inorganique leur assure *a priori* des interactions avec les constituants hydrophile et hydrophobe de l'électrode, et donc une bonne dispersion. Les liaisons de coordination présentent une énergie intermédiaire entre celle des liaisons covalentes et des interactions supramoléculaires comme la liaison hydrogène ; elles sont relativement réversibles. Intégrées au sein d'un liant, elles peuvent favoriser les processus d'autoréparation et donc limiter la dégradation associée aux contraintes mécaniques générées par le cyclage électrochimique. D'autre part, en jouant sur la nature des constituants organique et inorganique, il est possible de moduler finement les propriétés mécaniques des composés de coordination. Il a ainsi été démontré que le simple ajout de cations métalliques (par exemple Ca(II) ou Cu(II)) à un liant standard (alginate de sodium ou CMC) dans une formulation d'électrode de silicium conduit, via la réticulation des chaînes polymériques par interaction cation-carboxylate à une augmentation de la tenue au cyclage des électrodes de Si [23-24].

La préparation de couche de passivation artificielle est également possible. Plusieurs exemples de PC amorphes, déposés sur des matériaux d'électrode négative (Si, Li) par des méthodes en phase vapeur (« molecular layer deposition », MLD) ont été récemment décrits [25]. Il apparaît également possible d'exploiter la microporosité de certains PC cristallisés (les « metal organic frameworks », MOFs) pour contrôler la diffusion des constituants de l'électrolyte (ions, solvants) au voisinage du matériau actif, et en particulier permettre la diffusion des ions lithium tout en bloquant celle du solvant [26]. Bien que ces résultats préliminaires semblent prometteurs, des études complémentaires sont nécessaires pour clarifier la nature des couches déposées, leur stabilité face aux matériaux actifs, et leur évolution aux cours des cycles de charge-décharge de la batterie.

aussi être compatibles avec de nouvelles compositions d'électrolytes qui devront être introduites pour autoriser le fonctionnement sur le long terme de ces nouvelles batteries. Le déploiement de nouveaux procédés de fabrication, tels que l'extrusion, la pulvérisation, la filtration, ou encore la fabrication additive, qui permettent d'obtenir des électrodes très grammées ou avec des architectures originales [21], donnera aussi lieu à de nouveaux développement en formulation des électrodes.

- (1) PVDF : poly(fluorure de vinylidène), liant polymère très utilisé dans la technologie Li-ion.  
 (2) CMC : sel de sodium de la carboxyméthylcellulose, liant polymère très utilisé dans la technologie Li-ion, généralement en combinaison avec le SBR.  
 (3) SBR : élastomère qui est un copolymère à blocs de styrène et de butadiène.  
 (4) NMP : N-méthyl-2-pyrrolidone, solvant organique utilisé pour dissoudre le PVDF et préparer les encres d'électrode.  
 (5) Le DMSO cristallise en dessous de 19 °C, ce qui rend compliqué son utilisation. Il présente aussi une stabilité modérée au-delà de 100 °C.  
 (6) PAA : acide polyacrylique, généralement utilisé sous sa forme neutralisée polyacrylate de lithium (ou de sodium) comme alternative de la CMC.
- [1] L. Bernard *et al.*, Des polymères dans les batteries Li-ion aux batteries à électrolytes polymères, *L'Act. Chim.*, **2020-2021**, 456-457-458, p. 155-162.  
 [2] C. Heubner *et al.*, Semi-empirical master curve concept describing the rate capability of lithium insertion electrodes, *J. Power Sources*, **2018**, *380*, p. 83-91.  
 [3] K.G. Gallagher *et al.*, Optimizing areal capacities through understanding the limitations of lithium-ion electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, **2016**, *163*, p. A138-A149.  
 [4] C. Fongy *et al.*, Ionic vs electronic power limitations and analysis of the fraction of wired grains in LiFePO<sub>4</sub> composite electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, **2010**, *157*, p. A885-A891.  
 [5] A.M. Grillet *et al.*, Conductivity degradation of polyvinylidene fluoride composite binder during cycling: measurements and simulations for lithium-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.*, **2016**, *163*, p. A1859-A1871.  
 [6] H. Zheng *et al.*, Cathode performance as a function of inactive material and void fractions, *J. Electrochem. Soc.*, **2010**, *157*, p. A1060-A1066.  
 [7] W. Porcher *et al.*, Design of aqueous processed thick LiFePO<sub>4</sub> composite electrodes for high-energy lithium battery, *J. Electrochem. Soc.*, **2009**, *156*, p. A133-A134.  
 [8] A. Etienne *et al.*, Quality control tool of electrode coating for lithium-ion batteries based on X-ray radiography, *J. Power Sources*, **2015**, *298*, p. 285-291.  
 [9] M. Yoo *et al.*, Interaction of poly(vinylidene fluoride) with graphite particles. 1. Surface morphology of a composite film and its relation to processing parameters, *Chem. Mater.*, **2003**, *15*, p. 850-861.  
 [10] V. Vanpeene *et al.*, Dynamics of the morphological degradation of Si-based anodes for Li-ion batteries characterized by in-situ synchrotron X-ray tomography, *Adv. Energy Mater.*, **2019**, *9*, art. 1803947.  
 [11] F. Cadiou *et al.*, Multi-scale characterization of the microstructure of composite electrodes for high energy density lithium ion batteries guided by the specificities of their electronic and ion transport mechanisms, *J. Electrochem. Soc.*, **2020**, *167*, art. 100521.

- [12] [www.u-picardie.fr/erc-artistic](http://www.u-picardie.fr/erc-artistic) (consulté le 15/07/2020).  
 [13] M.E. Spahr *et al.*, Development of carbon conductive additives for advanced lithium ion batteries, *J. Power Sources*, **2011**, *196*, p. 3404-3413.  
 [14] B. Lestriez *et al.*, Hierarchical and resilient conductive network of bridged carbon nanotubes and nanofibers for high-energy Si negative electrodes, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2009**, *12*, p. A76-A80.  
 [15] Z. Karkar *et al.*, Threshold-like dependence of silicon-based electrode performance on active mass loading and nature of carbon conductive additive, *Electrochim. Acta*, **2016**, *215*, p. 276-288.  
 [16] H. Chen *et al.*, Exploring chemical, mechanical, and electrical functionalities of binders for advanced energy-storage devices, *Chem. Rev.*, **2018**, *118*, p. 8936-89.  
 [17] D. Bresser *et al.*, Alternative binders for sustainable electrochemical energy storage – The transition to aqueous electrode processing and bio-derived polymers, *Energy Environ. Sci.*, **2018**, *11*, p. 3096-3127.  
 [18] M. Bichon *et al.*, Study of the immersion of LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.3</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> material in water for aqueous processing of positive electrode for Li-ion batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, *11*, p. 18331-341.  
 [19] S. Komaba *et al.*, Comparative study of sodium polyacrylate and poly(vinylidene fluoride) as binders for high capacity Si-graphite composite negative electrodes in Li-ion batteries, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, *116*, p. 1380-89.  
 [20] T. Kwon *et al.*, The emerging era of supramolecular polymeric binders in silicon anodes, *Chem. Soc. Rev.*, **2018**, *47*, p. 2145-64.  
 [21] L. Zolin *et al.*, An innovative process for ultra-thick Li-ion electrodes elaboration: towards low-cost and high-energy batteries, *Energy Technol.*, **2019**, *7*, 5. 1900025.  
 [22] T. Devic *et al.*, Silicon electrodes for Li-ion batteries. Addressing the challenges through coordination chemistry, *ACS Energy Lett.*, **2019**, *4*, p. 550-557.  
 [23] L. Zhang *et al.*, A coordinatively cross-linked polymeric network as a functional binder for high-performance silicon submicro-particle anodes in lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, **2014**, *2*, p. 19036-045.  
 [24] D. Mazouzi *et al.*, CMC-citric acid Cu(II) cross-linked binder approach to improve the electrochemical performance of Si-based electrodes, *Electrochim. Acta*, **2019**, *304*, p. 495-504.  
 [25] C. Ban *et al.*, Molecular layer deposition for surface modification of lithium-ion battery electrodes, *Adv. Mater. Interfaces*, **2016**, *3*, 1600762.  
 [26] Y. Han *et al.*, Metal-organic frameworks (MOFs) as sandwich coating cushion for silicon anode in lithium ion batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, *7*, p. 26608-613.

**Bernard LESTRIEZ\***,

Maître de conférences à l'Université de Nantes, Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN).

**Willy PORCHER**,

Ingénieur de recherche au CEA-Liten, Université Grenoble Alpes.

**Thomas DEVIC**,

Directeur de recherche au CNRS, Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), Nantes.

\*bernard.lestriez@univ-nantes.fr

## Atouts et défis des batteries Ni-MH

**Résumé** Les batteries alcalines Ni-MH sont faites d'une cathode d'hydroxyde de nickel et d'une anode d'hydrure métallique. La première génération d'anodes de type  $\text{LaNi}_5$  absorbe six atomes d'hydrogène par mole d'alliage mais se corrode en milieu basique. La chimie permet de pallier cette limite en formant des alliages multi-substitués sur-stœchiométriques donnant des capacités de  $300 \text{ mAhg}^{-1}$  sur des centaines de cycles. Aujourd'hui, de nouveaux alliages sont développés par intercroissances cristallographiques, qui présentent des capacités supérieures de 30 % en substituant les terres rares par du magnésium plus léger. Les batteries Ni-MH gardent ainsi leur place dans les applications stationnaires et mobiles grâce à leur fiabilité, leur compacité, leur sécurité et leur faible coût.

**Mots-clés** **Hydrures métalliques, structures d'intercroissances, hydroxyde de nickel, batteries alcalines, stockage électrochimique, énergie.**

**Abstract** **Advantages and challenges of Ni-MH batteries**

The nickel-metal-hydride (Ni-MH) alkaline batteries are made of a nickel hydroxide cathode and a metal hydride anode. The first generation of  $\text{LaNi}_5$ -type anodes absorbs six hydrogens per mole of alloy but corrodes in basic medium. Chemistry allows to overcome this limitation by forming super-stoichiometric multi-substituted alloys giving capacities of  $300 \text{ mAhg}^{-1}$  over hundreds of cycles. Today, new alloys are developed by crystallographic intergrowths, giving capacities 30% higher by substituting rare earths by lighter Mg. Ni-MH batteries thus keep their full place in stationary and mobile applications thanks to their reliability, compactness, safety, and low cost.

**Keywords** **Metallic hydrides, intergrowth structures, nickel hydroxide, alkaline batteries, electrochemical storage, energy.**

### L'émergence des batteries nickel-métal-hydrure (Ni-MH)

Très vite après la découverte des premiers systèmes électrochimiques, la famille des accumulateurs à électrolyte aqueux s'est élargie vers les milieux basiques. Ces derniers permettent de stabiliser des hydroxydes de cuivre ou de nickel pouvant alors être utilisés comme électrodes positives associées à des électrodes négatives à base de fer, cadmium ou zinc. Le marché des systèmes alcalins va prendre son essor avec un brevet, proposé en 1899 par Jungner [1], qui marque l'invention de l'accumulateur nickel-cadmium (Ni-Cd) et la fondation d'une société qui deviendra la SAFT AB. Ces accumulateurs sont constitués d'une électrode positive d'hydroxyde de nickel et d'une négative de cadmium baignant dans une solution de potasse KOH concentrée. Ils sont toujours utilisés aujourd'hui pour certaines applications stationnaires et ferroviaires, mais restent limités en termes de densité d'énergie.

Les recherches se poursuivent alors pour améliorer la densité énergétique et la durée de vie et, en 1967 à Genève, une électrode négative utilisant un alliage à base de titane et nickel, capable de stocker réversiblement l'hydrogène, est utilisée en face de l'électrode positive à base d'hydroxyde de nickel : l'accumulateur nickel-métal-hydrure (Ni-MH) est né. Ce premier hydrure métallique a une courte durée de vie et ne permet pas un usage industriel mais les recherches se poursuivent, notamment dans les laboratoires de Philips et au CNRS. En 1970, l'alliage  $\text{LaNi}_5$ , capable de stocker par voie solide-gaz plus de six atomes d'hydrogène par unité formulaire (H/u.f.) est découvert, puis rapidement testé comme électrode négative en milieu alcalin [2-4] et finalement breveté en 1975 [5-7]. L'alliage binaire est cependant sujet à une corrosion assez rapide et les études vont se multiplier pour identifier les substitutions chimiques permettant de le

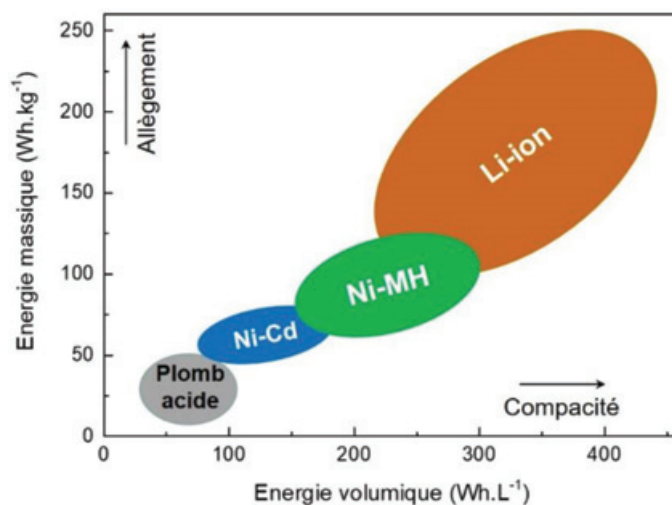


Figure 1 - Densités d'énergie volumiques et massiques des principales familles de batteries à électrolytes aqueux et organiques.

stabiliser en milieu alcalin. Ces batteries Ni-MH ont l'avantage de conserver l'électrolyte alcalin (KOH) ainsi que l'électrode positive d'hydroxyde de nickel, développés pour les accumulateurs Ni-Cd, tout en permettant un gain important d'énergie volumique passant de  $120 \text{ Wh.L}^{-1}$  pour Ni-Cd à  $240 \text{ Wh.L}^{-1}$  pour Ni-MH (figure 1).

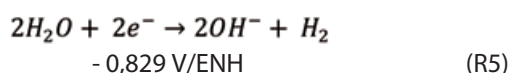
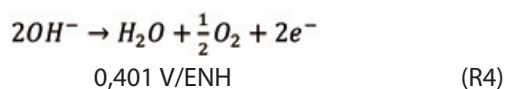
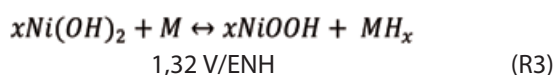
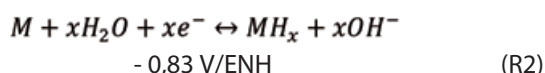
Le remplacement du cadmium, néfaste pour l'environnement, est également un avantage non négligeable. De plus, les réactions électrochimiques d'un accumulateur Ni-MH ne consomment pas d'eau à l'inverse de celles du Ni-Cd, limitant les causes d'assèchement de la batterie. Ceci explique le développement rapide des systèmes Ni-MH sur le marché dès 1989, notamment par des entreprises japonaises comme Yuasa, Panasonic (anciennement Matsushita), Toshiba et Sanyo.



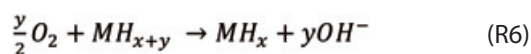
## Une batterie Ni-MH, comment ça marche ?

Une batterie Ni-MH utilise trois composants actifs : une cathode composée du couple  $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{OH})_2/\text{Ni}^{\text{III}}\text{OOH}$ , une anode formée par le couple  $M^0/\text{MH}_x$  où  $M$  est un alliage métallique formant un hydrure dans des conditions de pression et de température proches de l'ambiante et un électrolyte alcalin. Les deux électrodes sont décrites en détail plus loin dans cet article. L'électrolyte est une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium (KOH) présentant une conductivité ionique élevée ( $\sim 0,6 \text{ S.cm}^{-1}$ ) [8] à température ambiante pour une concentration comprise entre 6 et 8 M. Cette solution aqueuse est fortement basique ( $\text{pH} \approx 15$ ).

Deux demi-réactions électrochimiques solide-solide assurent les échanges électroniques et ioniques à la cathode (R1) et à l'anode (R2). Le bilan réactionnel en charge conduit à la transformation du dihydroxyde de nickel en oxy-hydroxyde de nickel à l'électrode positive et la transformation du composé métallique  $M$  en son hydrure  $\text{MH}_x$  à l'électrode négative. Contrairement au système Ni-Cd, l'électrolyte aqueux n'intervient pas dans la réaction, prévenant ainsi les problématiques d'assèchement en eau au cours du cyclage. L'équation complète (R3) conduit à un potentiel aux bornes en circuit ouvert de 1,32 V (ENH : électrode normale à hydrogène) :



La *figure 2* illustre le bilan des principales réactions ayant lieu au sein des électrodes de l'accumulateur pendant son fonctionnement. Elle montre aussi l'apparition de réactions secondaires en fin de charge (R4) et de décharge (R5). Par construction, la cathode est sous-capacitive par rapport à l'anode, ce qui implique que ces réactions secondaires ont toujours lieu à l'électrode positive en dégageant du dioxygène en fin de charge et du dihydrogène en fin de décharge. Ces dégagements de gaz sont à proscrire, d'une part parce qu'ils peuvent entraîner une augmentation de pression dans un accumulateur étanche, d'autre part parce qu'ils conduisent à la formation d'un mélange gazeux  $\text{H}_2/\text{O}_2$ , potentiellement inflammable. L'anode sur-capacitive pallie cet inconvénient en permettant des réactions de recombinaison des gaz formés. Ainsi en fin de charge, le dioxygène produit à la positive est recombéné par réaction avec l'hydrure de la négative selon la réaction R6 :



De même, en fin de décharge, le dihydrogène produit à la positive réagit par réaction solide-gaz avec le métal de la négative pour former l'hydrure selon la réaction R7 :



Grâce à ces recombinaisons, il est possible d'utiliser des accumulateurs étanches en limitant toute évolution gazeuse,

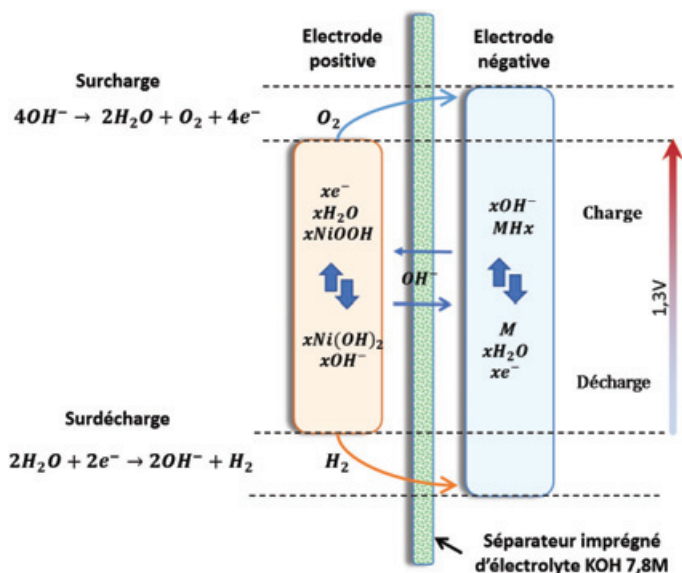
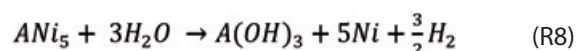


Figure 2 - Schéma réactionnel d'une batterie Ni-MH montrant les réactions principales aux électrodes ainsi que les réactions secondaires apparaissant en fin de charge et de décharge.

montée en pression et fuite d'électrolyte. Toutefois, les accumulateurs restent équipés d'un évent de sécurité auto-obturant afin de prévenir tout gonflement de l'élément.

À l'électrode négative, se pose la question de la stabilité de l'alliage métallique en milieu basique concentré. Un exemple avéré est celui de la famille  $\text{ANi}_5$  ( $A = \text{lanthanide} : \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm} \dots$ ). Formellement, ce type d'alliage n'est pas thermodynamiquement stable à  $\text{pH} = 15$  et se décompose en hydroxyde de terre rare, en nickel et en dihydrogène selon la réaction R8 :



Ces produits de corrosion sont effectivement observés sur les matériaux d'anodes avec une architecture particulière consistant en la croissance d'aiguilles d'hydroxyde de terres rares poussant sur une couche de nickel se formant en surface de l'alliage. Ce mécanisme de corrosion est complexe. Il suppose le transport des ions  $\text{A}^{3+}$  depuis le cœur de l'alliage vers la surface au travers de la couche de nickel. De fait, la dissolution de la terre rare crée un vide dans la structure cristallographique qui conduit à la formation d'une couche de nickel métallique nanoporeux au sein de laquelle des canaux interconnectés se créent, ouvrant ainsi un chemin aux ions de terres rares. Cependant, les diagrammes de Pourbaix montrent que l'ion  $\text{A}^{3+}$  ne se forme pas en solution fortement basique mais que d'autres espèces cationiques peuvent bien exister, telles que  $\text{A}(\text{OH})_2^+$  ou encore  $\text{A}(\text{OH})^{2+}$  [9-10]. Dans ce contexte, le mécanisme peut être décrit par la pénétration de l'anion  $\text{OH}^-$  dans les nanocanaux de la couche de nickel pour atteindre l'alliage métallique où il va former le cation  $\text{A}(\text{OH})^{2+}$ . Cette consommation d' $\text{OH}^-$  va abaisser localement le pH et stabiliser le cation qui va pouvoir à son tour diffuser au travers des nanocanaux de nickel vers la surface où le pH plus élevé va conduire à sa cristallisation en  $\text{A}(\text{OH})_3$ . Les  $\text{OH}^-$  sont alors adsorbés sur la surface (0001) des aiguilles d'hydroxyde qui se développent dans cette direction cristallographique.

## Du $\text{LaNi}_5$ aux structures d'intercroissance : 50 ans de recherche autour des anodes pour Ni-MH

### LaNi<sub>5</sub>, un alliage pionnier

Bien que des composés intermétalliques Ti-Ni aient été les premiers à être envisagés comme matériaux d'anode [11],

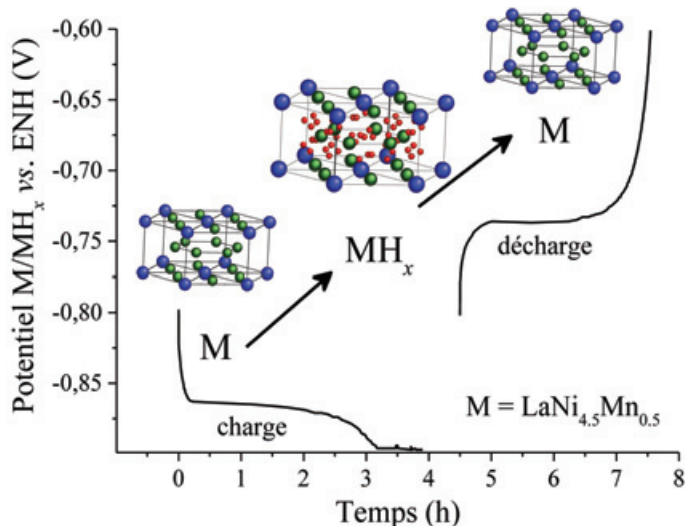


Figure 3 - Courbes de potentiel en fonction du temps lors d'un cycle galvanostatique de charge/décharge d'une électrode négative de formulation  $\text{LaNi}_{4,5}\text{Mn}_{0,5}$  (densité de courant  $110 \text{ mA.g}^{-1}$ ). L'alliage M forme l'hydrure  $\text{MH}_x$  ( $x \sim 6$ ) pendant la charge. L'hydrure restitue l'hydrogène pendant la décharge. Lors du cyclage électrochimique, les atomes d'hydrogène (en rouge) s'insèrent réversiblement dans l'alliage (La en bleu, Ni et Mn en vert), engendrant des variations de volume réversibles dans la charpente métallique de type  $\text{LaNi}_5$ .

l'attention des chercheurs s'est vite focalisée sur le composé  $\text{LaNi}_5$  et les alliages apparentés en raison de leurs propriétés remarquables en termes de versatilité structurale, d'adaptation des propriétés d'hydrogénation et de résistance à la corrosion en milieu alcalin [12].

L'alliage  $\text{LaNi}_5$  appartient à une large famille de composés intermétalliques binaires de composition générale  $\text{AB}_5$ . Dans cette formulation, A est un lanthanide et B est un métal de transition de fin de série (Ni, Co, Cu...). La majorité de ces composés  $\text{AB}_5$  cristallisent dans une structure hexagonale de type  $\text{CaCu}_5$  (figure 3), où les atomes A (en bleu) occupent des sommets dans le plan basal, tandis que les atomes B (en vert) occupent des positions cristallographiques à la fois dans le plan basal et à mi-hauteur entre les plans basaux. La structure cristalline du composé  $\text{LaNi}_5$  est caractérisée par sa grande stabilité face à des modifications chimiques. Ainsi le lanthane, élément A, peut être substitué par d'autres terres rares (A') et le nickel, élément B, par de nombreux métaux de transition (Fe, Co, Cu...) ou par des éléments du bloc p tels que Al ou Si. Il est également possible, à l'équilibre thermodynamique, de substituer partiellement le lanthane par des haltères d'atomes de nickel pour former des composés sur-stœchiométriques  $\text{LaNi}_{5+\delta}$  jusqu'à  $\delta = 0,4$ . Ces changements n'altèrent pas l'ordre des atomes dans la structure, donnant lieu à des composés substitués isostructuraux  $(\text{A}_{1-y}\text{A}'_y)(\text{B}_{1-z}\text{B}'_z)_5+\delta$ , dits aussi composés multi-substitués de type  $\text{LaNi}_5$ . Lorsqu'un alliage de ce type insère des atomes d'hydrogène (figure 3, en rouge) à la suite de la dissociation électrolytique de l'eau (R2), ils se placent dans les interstices tétraédriques de la charpente métallique pour former une phase hydrure  $\text{LaNi}_5\text{H}_{\sim 6}$ .

### La réaction de sorption de l'hydrogène : un palier de pression et de potentiel

Les propriétés thermodynamiques d'hydrogénation d'un composé intermétallique sont étudiées en mesurant, à une température donnée, la quantité d'hydrogène insérée en fonction de la pression d'hydrogène imposée. Pour les composés de type  $\text{LaNi}_5$ , ces courbes isothermes pression-composition se caractérisent souvent par un seul plateau de

pression, qui est la signature d'un équilibre biphasé métal-hydrure. La pression de plateau à température ambiante (T.A.) de  $\text{LaNi}_5$  est supérieure à la pression atmosphérique et en conséquence n'est pas adaptée pour une utilisation comme anode dans des accumulateurs ouverts. Des substitutions chimiques dans les sous-réseaux du nickel permettent de modifier le volume de maille du composé intermétallique et ainsi d'ajuster leurs propriétés d'hydrogénation [13-14]. En particulier, la substitution du Ni (rayon métallique,  $r_{\text{Ni}} = 1,25 \text{ \AA}$ ) par des atomes plus volumineux tels que Mn ( $r_{\text{Mn}} = 1,35 \text{ \AA}$ ) et Al ( $r_{\text{Al}} = 1,43 \text{ \AA}$ ) augmente le volume de maille du composé intermétallique et abaisse la pression de plateau.

À titre d'exemple, la courbe de potentiel en fonction du temps d'une électrode négative de type  $\text{LaNi}_5$  substitué au manganèse ( $\text{LaNi}_{4,5}\text{Mn}_{0,5}$ , pression de plateau =  $0,01 \text{ MPa}$  à T.A.) pendant un cycle galvanostatique est montrée figure 3 [15]. Pendant la charge, on observe un plateau de potentiel à  $-0,86 \text{ V vs. ENH}$ . Ce plateau est l'équivalent électrochimique du plateau de pression pour une réaction solide-gaz. Sa présence atteste la transformation de la phase métallique en hydrure. Dans cette expérience, le plateau s'étend sur environ 3 heures pour atteindre une capacité de stockage de  $330 \text{ mA.h.g}^{-1}$  à une densité de courant imposée de  $110 \text{ mA.g}^{-1}$ . En décharge, on observe un plateau de potentiel à  $-0,73 \text{ V vs. ENH}$  de la même durée qui traduit la restitution complète de l'hydrogène inséré. La différence entre les potentiels de charge et de décharge est principalement reliée à des limitations cinétiques dans le transfert de charge à la surface des électrodes et à la diffusion des atomes de l'hydrogène au sein du matériau de stockage.

### Des compositions chimiques complexes pour des performances optimisées

Au-delà de l'ajustement du potentiel de plateau, l'optimisation des performances des composés dérivés de  $\text{LaNi}_5$  pour les batteries Ni-MH s'est focalisée sur la diminution du coût de l'alliage et l'amélioration de sa durée de vie. De ce fait, en tirant le meilleur parti des effets de substitution, les alliages commerciaux de type  $\text{LaNi}_5$  ont une formulation très complexe. Une composition typique de la matière active constituant ces anodes est  $\text{MmNi}_{3,55}\text{Mn}_{0,4}\text{Al}_{0,3}\text{Co}_{0,75}$  où Mm est du « mischmétal », un mélange naturel de plusieurs terres rares. L'utilisation du mischmétal obéit à des critères économiques car les procédés de séparation des terres rares, dont les propriétés chimiques sont proches, restent onéreux. Pour ce qui concerne la substitution triple du nickel, l'abaissement de la pression du plateau est atteint par l'incorporation de manganèse et d'aluminium, tandis que le choix du cobalt est guidé par la durée de vie.

Dès les premières études sur les propriétés électrochimiques du composé binaire  $\text{LaNi}_5$ , il a été constaté que la capacité réversible décroît de sa moitié en moins de cent cycles [16]. La pulvérisation de l'alliage, résultant des fortes contraintes mécaniques générées par la différence de volume entre les phases métal et hydrure, est à l'origine de cette courte durée de vie. La génération de nouvelles surfaces accélère la corrosion de l'alliage dans le milieu alcalin en diminuant la quantité de matière active au bénéfice de la formation d'hydroxydes (R8). La substitution en cobalt s'est avérée une très bonne solution pour faire face aux phénomènes de pulvérisation. Le cobalt entraîne la formation d'une deuxième phase hydrure de concentration intermédiaire comprise entre 3 et  $3,5 \text{ H/u.f.}$ , soit la moitié de la capacité totale. Cet hydrure intermédiaire

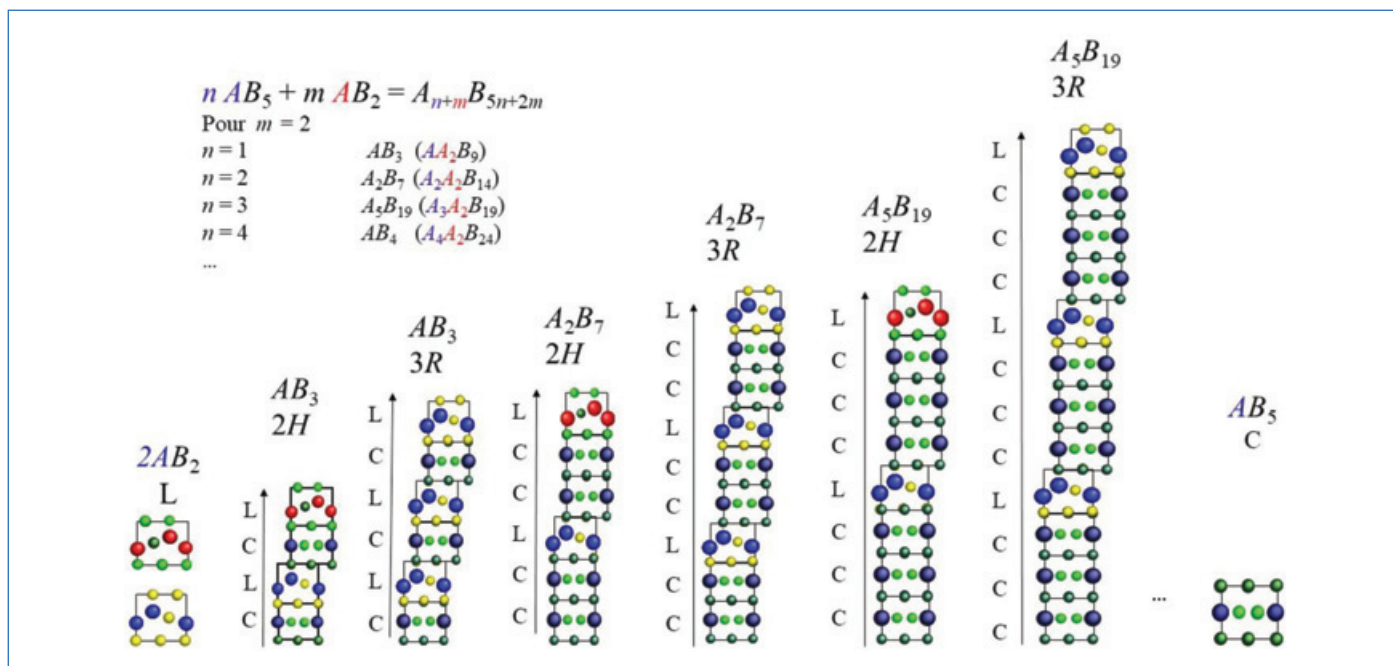


Figure 4 - Illustration schématique de la formation des composés d'intercroissance de type  $(A_{n+m}B_{5n+2m})$  obtenue par l'empilement d'unités de base  $[AB_5]$  et  $[AB_2]$  selon l'axe cristallographique  $c$ .

Pour  $m = 2$ , en variant  $n$  de 1 à 3, on obtient successivement les phases stables  $AB_3$  ( $n = 1$ ),  $A_2B_7$  ( $n = 2$ ) et  $A_5B_{19}$  ( $n = 3$ ). Chacune de ces phases cristallise sous deux formes cristallographiques : hexagonale (2H,  $P6_3mc$ ) et rhomboédrique (3R,  $R-3m$ ). La différence entre les deux polymorphes réside dans l'empilement de couches  $[AB_2]$  qui alternent les formes  $MgCu_2$  et  $MgZn_2$  pour la 2H alors que la 3R n'implique que le type  $MgCu_2$ . Ainsi, deux unités de blocs suffisent pour décrire la structure 2H quand trois blocs sont nécessaires pour former la structure 3R. Ces structures présentent l'intérêt de pouvoir accueillir des atomes de magnésium sur le site A des couches  $[AB_2]$ , conduisant à une meilleure stabilité de l'hydrure et une masse molaire réduite par comparaison aux alliages binaires. Ces matériaux sont aujourd'hui développés comme anodes dans les batteries Ni-MH de forte capacité.

permet de séparer le processus d'hydrogénation en deux étapes, entraînant chacune des variations de volume plus faibles. Cela diminue les contraintes mécaniques au sein du matériau lors de l'insertion/désinsertion de l'hydrogène et réduit ainsi sa décrépitation.

Les alliages multi-substitués  $Mm(Ni, Mn, Al, Co)_5$  présentent le meilleur compromis entre capacité et durée de vie avec des valeurs proches de  $300 \text{ mAhg}^{-1}$  sur des centaines de cycles. Toutefois, le cobalt reste un élément onéreux (10 mass. % du cobalt représentent 40 % du coût du matériau) et sa teneur doit être maîtrisée. L'utilisation de composés sur-stœchiométriques  $Mm(Ni, Mn, Al, Co, Fe)_{5+\delta}$ , pour lesquels les changements de volume de la maille lors de la transition métal/hydrure sont amoindris, a été proposée [17]. Cette alternative a permis de réduire significativement la teneur en cobalt des alliages multi-substitués.

Une trentaine d'années de recherche (1970-2000) ont été nécessaires pour optimiser la composition des alliages de type  $LaNi_5$  en tant que matériaux d'électrode négative des batteries Ni-MH. Le composé binaire  $LaNi_5$ , à la base du concept, est ainsi devenu sur-stœchiométrique et multi-élémentaire, comportant jusqu'à huit métaux différents. L'adaptation de la formulation des alliages a permis de trouver les meilleurs compromis en termes de stabilité électrochimique, capacité, durée de vie et coût de l'alliage. Ceci explique le succès commercial de ces batteries depuis les années 1990.

### De nouvelles structures d'intercroissance pour de nouvelles générations de batteries

En marge de la famille  $AB_5$ , des composés type  $AB$  et  $AB_2$  ont également reçu beaucoup d'attention. Les alliages  $AB$  et  $AB_2$  sont connus pour avoir une capacité d'absorption d'hydrogène élevée mais une durée de vie limitée par la corrosion [12].

Dans les années 2000, une nouvelle génération d'anode est apparue [18-19]. Ces composés, basés sur des structures d'intercroissance de couches  $[AB_5]$  et  $[AB_2]$  le long de l'axe  $c$  (figure 4), sont des alliages de types  $(A,Mg)Ni_3$  ( $AB_3$ ),  $(A,Mg)_2Ni_7$  ( $A_2B_7$ ) et  $(A,Mg)_5Ni_{19}$  ( $A_5B_{19}$ ), ( $A$  : lanthanide). La formule chimique de ce type d'alliages peut s'écrire  $n[AB_5] + m[AB_2]$  ( $A_{n+m}Ni_{5n+2m}$ ), où  $n$ ,  $m$  représentent le nombre de couches successives  $[AB_5]$  et  $[AB_2]$  dans une unité de bloc d'empilement [20]. Ainsi, les structures des alliages  $A_2B_7$  ou  $A_5B_{19}$ , obtenues par combinaison des couches  $[AB_2]$  et  $[AB_5]$ , offrent une capacité plus élevée que les alliages de type  $AB_5$ , ainsi qu'une meilleure durée de vie que les alliages  $AB_2$ . De plus, la possibilité de substituer partiellement dans la couche  $[AB_2]$  l'élément  $A$  par du magnésium, élément capacitif et très léger, permet la formation d'alliages pseudo-binaires  $(A,Mg)_2B_7$  ou  $(A,Mg)_5B_{19}$ , et conduit à une stabilisation de la structure et une réduction de la masse molaire, augmentant ainsi fortement la capacité des alliages [21-26].

### Des développements apportés à la cathode $Ni(OH)_2$ aussi bénéfiques pour le Ni-MH

#### Propriétés structurales des (oxy-)hydroxydes de nickel

Cette électrode, découverte au début du XX<sup>e</sup> siècle, est une cathode mise en œuvre dans de nombreux systèmes alcalins (Ni-Fe, Ni-Zn, Ni-Cd, Ni-MH) ; elle reste aujourd'hui très utilisée. L'hydroxyde de nickel,  $Ni(OH)_2$ , est un composé lamellaire, formé de feuillets  $NiO_2$  entre lesquels viennent s'intercaler les atomes d'hydrogène. Les feuillets sont liés entre eux par des interactions de type van der Waals, de faible force de liaison, facilitant ainsi les variations de l'espace interfeuille.  $Ni^{II}(OH)_2$  existe sous deux formes polymorphiques,  $\alpha$  et  $\beta$  [27]. La forme  $\beta$ - $Ni(OH)_2$  de type  $Mn(OH)_2$  (brucite) cristallise dans le groupe



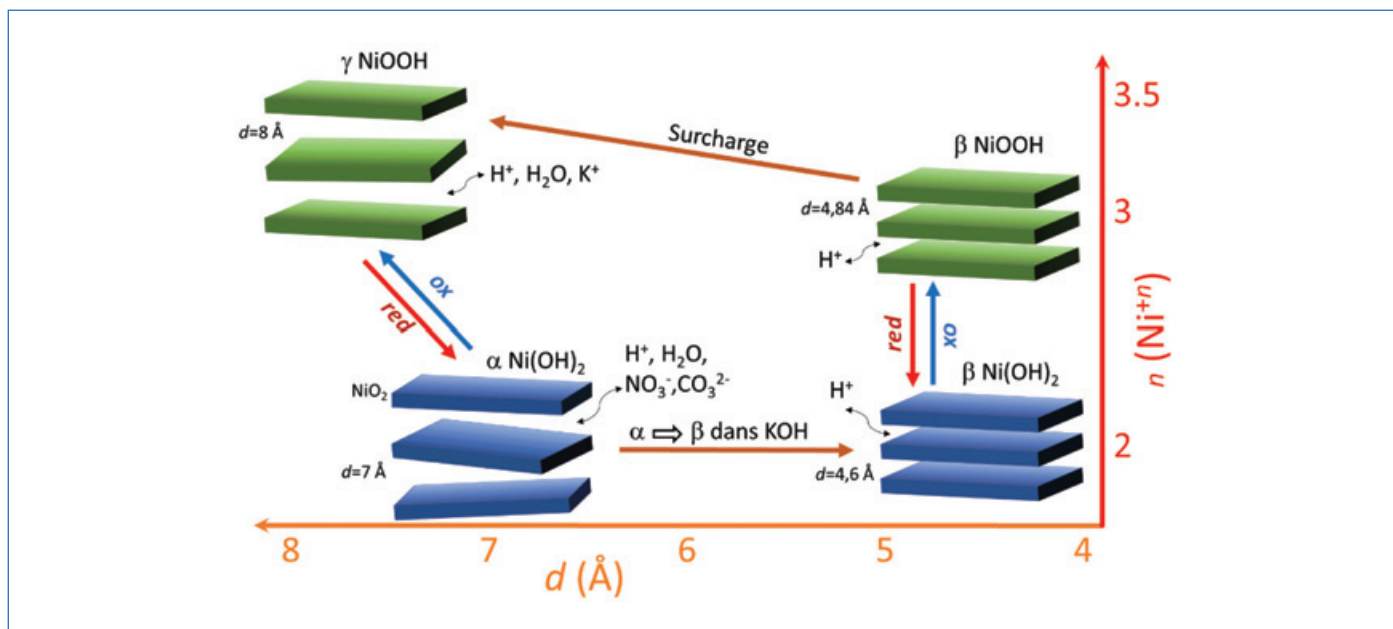


Figure 5 - Schéma réactionnel de Bode [28-29] montrant les relations existant entre les différents polymorphes ( $\beta,\gamma$ -NiOOH et ( $\alpha,\beta$ )Ni(OH)<sub>2</sub> en fonction du degré d'oxydation  $n$  du nickel (en ordonnée) et de la distance interfeuillets  $d$  (en abscisse).

d'espace rhomboédrique  $P-3m1$ . La forme  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub>  $\cdot$   $x$  H<sub>2</sub>O cristallise dans le groupe d'espace  $P-31m$  et diffère de la forme  $\beta$  par la présence de  $x$  molécules d'eau ( $0,4 \leq x \leq 0,7$ ) intercalées entre les couches NiO<sub>2</sub>. En conséquence, l'espace entre les couches (paramètre  $c$ ) augmente significativement pour passer de 4,64 Å à 8,0 Å, induisant une diminution des interactions entre les feuillets et une perte d'orientation entre eux le long de l'axe  $c$ . En théorie,  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> donne une meilleure capacité électrochimique que  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> (de l'ordre de 10 %) mais en milieu basique, il se convertit spontanément en  $\beta$ . Avec une capacité de 289 mAhg<sup>-1</sup>,  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> est donc la forme privilégiée pour les cathodes de batteries alcalines.

L'oxydation du dihydroxyde de nickel conduit à la formation de l'oxyhydroxyde  $\beta$ -NiO(OH). Ce composé a une structure très proche de  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>. Il est composé de feuillets NiO<sub>2</sub>, cristallise dans le même groupe d'espace  $P-3m1$  et adopte une structure de type CdI<sub>2</sub>. Ces similarités structurales permettent de mettre en jeu un mécanisme d'intercalation-désintercalation topotactique du proton entre les couches NiO<sub>2</sub> induisant peu de changements structuraux, hormis une variation de l'espace interfeuillet. En effet, le paramètre  $c$  augmente de 4,64 à 4,84 Å au cours de l'oxydation. Toutefois, comme pour Ni(OH)<sub>2</sub>, NiOOH existe sous forme d'un polymorphe  $\gamma$ -NiOOH qui peut apparaître par surcharge électrochimique de  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>, induisant un degré d'oxydation supérieur du nickel (jusqu'à 3,5) et l'intercalation dans l'espace interfeuillet d'ions alcalins (K<sup>+</sup>) et de molécules d'eau. Comme pour la phase  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub>, cette intercalation d'espèces supplémentaires (qui peuvent être variées : OH<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>...) se traduit par un écartement des feuillets jusqu'à 7 Å et une décohésion partielle de l'empilement des couches NiO<sub>2</sub>, conduisant à une forme désordonnée de la structure dite « turbostratique ». En décharge, la phase  $\gamma$ -NiOOH va avoir tendance à former préférentiellement la phase réduite  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub>, dont l'écartement des feuillets est comparable (7 Å). Ce couple  $\gamma$ -NiOOH/ $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> a théoriquement une capacité plus élevée que le couple  $\beta$ -NiOOH/ $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> (respectivement 1,5 e<sup>-</sup> échangé pour  $\gamma/\alpha$  contre 1 e<sup>-</sup> pour  $\beta/\beta$ ), mais il induit une décohésion des feuillets et une perte de cristallinité préjudiciable au

cyclage du matériau. De plus, la phase  $\alpha$  se transforme spontanément en phase  $\beta$  en milieu alcalin, ce qui limite son intérêt comme matériau d'électrode. La coexistence de ces différentes phases  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub>,  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>,  $\beta$ -NiOOH et  $\gamma$ -NiOOH rend le système assez complexe à décrire, mais il peut être schématiquement explicité par le diagramme proposé par Bode *et al.* [28-29] (figure 5). De ces travaux, il apparaît que le couple fonctionnant à la cathode est composé des espèces  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>/ $\beta$ -NiOOH. La forme  $\gamma$ -NiOOH peut apparaître en cas de surcharge et former  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> au cours de la décharge, mais l'instabilité de la phase  $\alpha$  en milieu basique conduit alors à la régénération de la phase  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>.

### Propriétés électrochimiques des (oxy-)hydroxydes de nickel

La comparaison des équations R1 et R4 montre une limitation intrinsèque à la cathode Ni(OH)<sub>2</sub>/NiOOH : le potentiel de ce couple électrochimique est légèrement supérieur (de 90 mV) à celui de la fenêtre électrochimique de l'eau (1,23 V). Ainsi, en circuit ouvert, une réaction parasite (R1 + R4) peut se mettre en place au niveau de la cathode et entraîner une autodécharge de l'accumulateur. Cette difficulté peut encore être contournée en jouant sur la chimie de la cathode. Ainsi, la substitution d'une petite proportion du nickel contenu dans Ni(OH)<sub>2</sub> par du cobalt pour former la phase Ni<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>(OH)<sub>2</sub> permet un abaissement du potentiel du matériau, une meilleure conductivité électronique et une augmentation de la surtension nécessaire au dégagement d'oxygène, procurant ainsi une protection contre l'autodécharge. Pour des raisons économiques (Co étant un métal coûteux), le cobalt est souvent ajouté en surface sous la forme d'un « coating » apportant la même protection en limitant le contact direct entre la phase au nickel et l'électrolyte. D'autres métaux peuvent être utilisés comme le zinc, le cadmium, le bismuth ou encore l'ytterbium avec la recherche des mêmes effets protecteurs.

Le processus d'effet mémoire est un mécanisme parfois observé dans certains accumulateurs. Il traduit le fait qu'une batterie régulièrement cyclée entre l'état complètement

chargé et un état de décharge intermédiaire (sans jamais atteindre l'état complètement déchargé) présente une perte de capacité correspondant à la différence entre cet état intermédiaire et l'état déchargé. L'accumulateur se comporte alors comme s'il se « souvenait » de cette plage de fonctionnement et qu'il s'y limitait. L'effet est surtout observé dans les batteries Ni-Cd où il a été attribué à des phénomènes de croissance de petits cristaux de cadmium, réduisant ainsi l'interface électrode-électrolyte et augmentant la résistance interne. Ce phénomène a aussi été rapporté dans certains cas pour les batteries Ni-MH bien que dans une moindre mesure [30]. Plusieurs hypothèses ont été avancées, comme la cristallisation de l'électrolyte ou encore la formation de phase  $\gamma$ -NiOOH en cas de surcharge. Ce phénomène n'apparaît toutefois qu'en cas de cyclages très réguliers et il peut être contré par une utilisation rationnelle de la batterie en effectuant des cycles complets de charge et de décharge qui permettent de restaurer la capacité. L'utilisation de chargeurs intelligents ou de systèmes électroniques de gestion des batteries (BMS, « battery management system ») pour les applications industrielles de forte capacité apporte aussi des solutions efficaces pour pallier ce phénomène.

Aujourd'hui, l'électrode positive formée par le couple  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>/ $\beta$ -NiOOH a atteint un stade ultime de développement avec des matériaux actifs sphériques et nanostructurés et des technologies d'électrode très optimisées. Les capacités pratiques atteignent des valeurs très proches des valeurs théoriques pour ce type d'électrode positive. Des voies d'amélioration restent encore envisageables, avec en particulier la possibilité de stabiliser la forme  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> pour accroître la densité d'énergie.

### Quels marchés et quel avenir pour les batteries Ni-MH ?

Les batteries Ni-MH sont des systèmes électrochimiques sûrs, propres et robustes. Elles sont caractérisées par des performances satisfaisantes, mais encore perfectibles, en énergie massique et en puissance. Comme montré dans le diagramme de la *figure 1*, elles bénéficient de densités d'énergie supérieures à celles des batteries Pb-acide et Ni-Cd alcalines, tout en évitant la présence d'éléments lourds et toxiques. Toutefois, l'énergie stockée aujourd'hui dans les batteries Ni-MH est surpassée par celle des Li-ion. Ceci est principalement dû au potentiel limité des batteries Ni-MH (1,3 V) par rapport à celui des batteries Li-ion (3-4 V) en raison de la fenêtre électrochimique réduite de l'eau (1,23 V).

L'utilisation d'un électrolyte aqueux dans les batteries Ni-MH fait à la fois leur faiblesse et leur force. Les avantages des systèmes aqueux sont leur sécurité et leur très haute conductivité ionique. Par rapport à la technologie Li-ion, cela rend moins exigeante la mise en forme des électrodes et la qualité des séparateurs, en facilitant la fabrication de cellules robustes à prix réduit et en intégrant des BMS plus simples.

Malgré l'important développement des accumulateurs au lithium à haute énergie spécifique, le marché des accumulateurs alcalins Ni-MH reste porteur dans les applications stationnaires et mobiles nécessitant une forte énergie volumique, une durée de vie élevée, une absence de problèmes intrinsèques de sécurité et un coût maîtrisé. Dans le cadre des applications stationnaires, les batteries Ni-MH sont principalement utilisées pour l'éclairage de sécurité et le stockage de l'électricité associé à des énergies

renouvelables intermittentes. L'éclairage de sécurité assure le balisage des voies de secours en absence d'alimentation du réseau électrique, en particulier en cas d'incendie. Il requiert l'utilisation de batteries performantes dans la durée (4-10 ans) et capables d'opérer à des températures élevées (40-55 °C) en minimisant le danger d'inflammabilité. Concernant les énergies renouvelables, de nouvelles batteries Ni-MH intégrant une technologie bipolaire ont été récemment déployées par l'entreprise suédoise Nilar pour le stockage et la distribution de l'énergie solaire [31]. Des packs de batteries capables de stocker jusqu'à 30 kWh d'énergie avec une tension de sortie de 125 V ont été assemblés par cette compagnie. Ces packs font partie d'un système intelligent nommé « Energy Hub », chargé d'optimiser le flux d'énergie entre les panneaux solaires, l'unité de stockage d'énergie et le réseau électrique triphasé. Lorsque la tension chute en dessous d'un certain niveau, le stockage d'énergie intervient pour assurer l'équilibrage en tension du réseau électrique. Des batteries Ni-MH ont également été développées au Japon pour la stabilisation en fréquence du réseau électrique, dont le dérèglement est un enjeu majeur lorsqu'il est significativement alimenté par des énergies intermittentes [32].

Dans le cadre des applications mobiles, les batteries Ni-MH ont trouvé des marchés importants dans le secteur ferroviaire (trains et tramways) et automobile (véhicules hybrides et à hydrogène). Concernant le transport ferroviaire, la compagnie japonaise Kawasaki Heavy Industries a développé un système à grande échelle d'alimentation par batteries Ni-MH nommé Gigacell® [32]. Ce système stocke une énergie de 5,4 kW.h grâce à l'association de 2 250 cellules électrochimiques. Leur assemblage permet d'accumuler une charge de 150 A.h (module de 75 cellules en parallèle chargeant 2 A.h) pour une tension de sortie de 36 V (30 modules en série). Le système fournit une densité de courant stable au régime 3C avec une bonne stabilité au niveau de la cellule pendant au moins 11 000 cycles. Un tel système a été utilisé dans le réseau ferroviaire japonais pour la récupération de l'énergie de freinage de trains et, en cas de panne de courant de l'alimentation générale, pour le déplacement des rames entre deux stations. Cette dernière approche a été aussi employée pour s'affranchir de l'utilisation des catenaires dans la ligne 1 du tramway de Nice lors du passage des places Massena et de Garibaldi. Le tramway embarque à son bord un système de batteries Ni-MH fourni par l'entreprise SAFT, stockant 13,6 kWh avec une puissance de sortie de 200 kW permettant de franchir les 500 mètres de l'hypercentre-ville.

Concernant l'industrie automobile, de nombreux constructeurs (Toyota, Lexus, Honda, Volkswagen, Ford...) ont choisi des batteries Ni-MH pour leurs voitures hybrides. Les batteries récupèrent l'énergie pendant les phases de décélération et de freinage et la restituent pendant le déplacement de la voiture à faible vitesse (circulation urbaine). Issu du véhicule hybride Toyota Camry, un pack de batteries Ni-MH équipe également la voiture à hydrogène Toyota Mirai. Ce pack, avec un poids de 29 kg, accumule 1,6 kWh d'énergie avec une tension de sortie de 245 V. Son rôle est de récupérer de l'énergie lors de la décélération pour apporter un supplément de puissance à la pile à combustible en phase d'accélération.

Une trentaine d'années après leur commercialisation, les batteries Ni-MH sont des systèmes de stockage matures mais encore perfectibles. Les propriétés de l'électrolyte ont été optimisées en termes de conductivité ionique et de corrosion. L'électrode positive donne aujourd'hui des performances très

proches des rendements théoriques attendus pour le couple  $\beta/\beta$  mais des progrès seraient toutefois possibles en termes de densité d'énergie si l'on parvenait à stabiliser le couple  $\alpha/\gamma$ . Finalement, l'électrode négative représente l'élément qui offre aujourd'hui le plus de marges de progression. L'incorporation de métaux légers permettrait d'augmenter la capacité. La durée de vie peut être améliorée par une réduction de la vitesse de corrosion des alliages et la teneur en terres rares peut être minimisée. En effet, les lanthanides présentent les inconvénients d'avoir une masse molaire élevée, une forte criticité et des coûts très volatils sur les marchés internationaux. Aujourd'hui, de nombreux travaux de recherche sont en cours pour recycler au mieux les principaux métaux utilisés dans les accumulateurs Ni-MH [33]: terres rares, nickel et cobalt.

En parallèle au recyclage, des recherches visent le remplacement des terres rares par d'autres métaux. À court terme, le développement d'alliages d'intercroissance, où le lanthane est partiellement remplacé par du magnésium, suit cette direction. À long terme, le but ultime serait de s'affranchir complètement de l'utilisation de terres rares via l'utilisation de composés intermétalliques de type AB (TiNi) ou AB<sub>2</sub> (phases de Laves) [31, 34].

Le développement de nouvelles électrodes négatives sans terres rares conduirait non seulement à réduire le prix des accumulateurs Ni-MH mais aussi à augmenter la capacité massique du stockage, au-delà de 500 mA.h.g<sup>-1</sup>, grâce à l'incorporation de métaux légers tels que le magnésium et le titane. Cette voie très prometteuse se heurte toutefois à la forte corrosion des métaux légers, éléments électropositifs, en milieu KOH. Des solutions existent, telles que le dépôt en surface de couches de protection à base de métaux nobles ou de membranes type Nafion®, mais les avancées dans ce domaine sont pour l'instant restreintes à des études fondamentales. Dans les composés d'intercroissances A<sub>2</sub>B<sub>7</sub> et A<sub>5</sub>B<sub>19</sub>, le magnésium qui substitue partiellement les atomes A de la couche [AB<sub>2</sub>] conduit à de fortes augmentations des capacités massiques. En variant *n* et *m*, d'autres types d'empilement sont possibles [22, 35], ouvrant la voie à la formation de nouveaux matériaux d'électrodes donnant encore de meilleures propriétés en termes de capacités, de puissance ou de durée de vie.

Des travaux récents ont aussi montré que la durée de vie des accumulateurs Ni-MH pouvait être prolongée [36]. Leur longévité est liée à la corrosion qui réduit la capacité de l'hydrure, consomme de l'eau et génère du dihydrogène. L'addition contrôlée de dioxygène, à hauteur de 0,1 L d'O<sub>2</sub> par gramme d'alliage corrodé, peut être utilisée pour rééquilibrer les électrodes et reconstituer l'électrolyte par réaction avec H<sub>2</sub> pour reformer de l'eau. Une optimisation appropriée de l'ajout de gaz, combinée à une conception de la cellule incluant une quantité excédentaire d'hydrure MH compense la corrosion et augmente ainsi considérablement la durée de vie de la batterie.

## Les batteries Ni-MH, des systèmes toujours en développement

Les matériaux et principes des batteries Ni-MH ont été source d'inspiration de nouveaux concepts dans le domaine du stockage électrochimique. Des chercheurs français ont ainsi démontré que les hydrures, matériaux d'anode des batteries Ni-MH, peuvent aussi être utilisés dans des batteries Li-ion

à la fois comme anodes et comme électrolytes solides [37-38]. D'autres systèmes prospectifs inspirés de certains éléments de la technologie Ni-MH ont vu récemment le jour dans les laboratoires de recherche, le but étant principalement d'accroître leur performance en termes de densité d'énergie. Des chercheurs suédois ont proposé de remplacer l'électrode positive Ni(OH)<sub>2</sub> par des oxydes métalliques ayant pour fonction de réduire de l'air en milieu KOH aqueux [39]. L'idée de ce concept est de développer des batteries air-MH en s'affranchissant de l'électrode positive conventionnelle. Des valeurs intéressantes en termes d'énergie spécifique et volumétrique (95 W.h.kg<sup>-1</sup> et 140 W.h.L<sup>-1</sup>, respectivement) ont pu être obtenues à l'échelle du laboratoire. Des chercheurs japonais ont développé une batterie hybride Ni-MH/Ni-H<sub>2</sub> étanche fonctionnant sous pression de dihydrogène jusqu'à 3 MPa [40]. La charge de la batterie autorise l'hydrogénation de l'alliage *M* de l'électrode négative à la fois par réaction électrochimique (réduction de l'eau) et par réaction solide-gaz. La courbe PCT du métal hydrurable est caractérisée par un plateau de dissociation dont la pression d'équilibre est inférieure à la pression de fonctionnement de la batterie. Cet accumulateur permet d'augmenter de 50 % l'énergie spécifique de la batterie Ni-MH. Aux États-Unis, le remplacement de l'électrolyte alcalin aqueux par des liquides ioniques a été proposé [41]. Le but est d'élargir la fenêtre électrochimique de l'eau pour augmenter la densité d'énergie de la batterie en utilisant des cathodes à haute potentiel. Des mélanges liquides ioniques/acide acétique (LI-AA) ont été employés pour augmenter la conductivité protonique de l'électrolyte. La faisabilité de cette approche a été démontrée pour des cellules Ni(OH)<sub>2</sub> | LI-AA | AB<sub>5</sub>.

Toutes ces recherches offrent de larges possibilités de progression des systèmes alcalins qui gardent aujourd'hui une place prépondérante dans le domaine du stockage électrochimique stationnaire et embarqué.

- [1] E.W. Jungner, Elektriskt primär- eller sekundärelément, FI1071 (A), 1899. [https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?DB=EPDOC&I=14&ND=3&adjacent=true&locale=en\\_EP&FT=D&date=18991019&CC=FI&NR=1071A&KC=A#](https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?DB=EPDOC&I=14&ND=3&adjacent=true&locale=en_EP&FT=D&date=18991019&CC=FI&NR=1071A&KC=A#)
- [2] J.H.N. Van Vucht, F.A. Kuijpers, H. C.A.M. Bruning, Reversible room-temperature absorption of large quantities of hydrogen by intermetallic compounds, *Philips Res. Rep. Suppl.*, 1970, 25, p. 133-140.
- [3] H.H. Ewe, E.W. Justi, K. Stephan, Elektrochemische Speicherung und Oxidation von Wasserstoff mit der intermetallischen Verbindung LaNi<sub>5</sub>, *Energy Convers.*, 1973, 13, p. 109-113.
- [4] F.G. Will, Hermetically sealed secondary battery with lanthanum nickel anode, US3874928 (A), 1975.
- [5] A. Percheron Guégan, J.-C. Achard, J. Loriers, M. Bonnemay, G. Bronoël, J. Sarradin, L. Schlapbach, Electrode materials based on lanthanum and nickel, and electrochemical uses of such materials, US4107405 (A), 1978, [https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/originalDocument?CC=US&NR=4107405A&KC=A&FT=D&ND=3&date=19780815&DB=EPDOC&locale=en\\_EP](https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/originalDocument?CC=US&NR=4107405A&KC=A&FT=D&ND=3&date=19780815&DB=EPDOC&locale=en_EP)
- [6] A. Percheron-Guégan, J.-C. Achard, J. Sarradin, G. Bronoël, Hydrogen electrochemical storage by substituted LaNi<sub>5</sub> compounds, in *Hybrides for energy storage - Proc. int. symp. Geilo Nor. 14-19 Aug. 1977*, A.F. Andersen, A.J. Maeland (eds.), Pergamon Press, 1978, p. 485-490.
- [7] J.J.G. Willems, Investigation of a new type of rechargeable battery, the nickel-hydride cell, *Philips Tech. Rev.*, 1986, 43, p. 22-34.
- [8] R.J. Gilliam, J.W. Graydon, D.W. Kirk, S.J. Thorpe, A review of specific conductivities of potassium hydroxide solutions for various concentrations and temperatures, *Fuel Cells*, 2007, 32, p. 359-364.
- [9] S.G. Bratsch, Standard electrode potentials and temperature coefficients in water at 298.15K, *J. Phys. Chem. Ref Data*, 1989, 18, p. 1-21.
- [10] K. Spahiu, J. Bruno, A selected thermodynamic database for REE to be used in HLNW performance assessment exercises, MBT Tecnologia Ambiental, Cerdanyola (Esp.), 1995.
- [11] E.W. Justi, H.H. Ewe, A.W. Kalberlah, N.M. Saridakis, M.H. Schaefer, Electrocatalysis in the nickel-titanium system, *Energy Convers.*, 1970, 10, p. 183-187.



- [12] F. Cuevas, J.-M. Joubert, M. Latroche, A. Percheron-Guégan, Intermetallic compounds as negative electrodes of Ni/MH batteries, *Appl. Phys. A.*, **2001**, 72, p. 225-238.
- [13] J.-C. Achard, A. Percheron-Guégan, H. Diaz, F. Briaucourt, F. Demany, Rare earth ternary hydrides. Hydrogen storage applications, 2<sup>nd</sup> Int. Congr. Hydrog. Met., **1977**, 1E12.
- [14] C.E. Lundin, F.E. Lynch, C.B. Magee, A correlation between the interstitial hole sizes in intermetallic compounds and the thermodynamic properties of the hydrides formed from those compounds, *J. Common Met.*, **1977**, 56, p. 19-37.
- [15] F. Leardini, F. Cuevas, J.F. Fernández, H/D isotope effects in LaNi<sub>4.5</sub>Mn<sub>0.5</sub> electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, **2007**, 154, p. A507-A514.
- [16] J.J.G. Willems, Metal hydride electrodes stability of LaNi<sub>5</sub>-related compounds, *Philips J. Res.*, **1984**, 39, p. 1-94.
- [17] M. Latroche, Y. Chabre, A. Percheron-Guegan, O. Isnard, B. Knosp, Influence of stoichiometry and composition on the structural and electrochemical properties of AB<sub>5+y</sub>-based alloys used as negative electrode materials in Ni-MH batteries, *J. Alloys Compd.*, **2002**, 330-332, p. 787-791.
- [18] K. Kadir, N. Kuriyama, T. Sakai, I. Uehara, L. Eriksson, Structural investigation and hydrogen capacity of CaMg<sub>2</sub>Ni<sub>9</sub>: a new phase in the AB<sub>2</sub>C<sub>9</sub> system isostructural with LaMg<sub>2</sub>Ni<sub>9</sub>, *J. Alloys Compd.*, **1999**, 284, p. 145-154.
- [19] T. Kohno, H. Yoshida, F. Kawashima, T. Inaba *et al.*, Hydrogen storage properties of new ternary system alloys: La<sub>2</sub>MgNi<sub>9</sub>, La<sub>5</sub>Mg<sub>2</sub>Ni<sub>23</sub>, La<sub>3</sub>MgNi<sub>14</sub>, *J. Alloys Compd.*, **2000**, 311, L5-L7.
- [20] Y. Khan, The crystal structure of R<sub>5</sub>Co<sub>19</sub>, *Acta Crystallogr. B.*, **1974**, 30, p. 1533-1537.
- [21] J.-C. Crivello, J. Zhang, M. Latroche, Structural stability of AB<sub>y</sub> phases in the (La,Mg)-Ni system obtained by density functional theory calculations, *J. Phys. Chem. C.*, **2011**, 115, p. 25470-478.
- [22] Y. Li, Z. Liu, G. Zhang, Y. Zhang, H. Ren, Novel A7B23-type La-Mg-Ni-Co compound for application on Ni-MH battery, *J. Power Sources*, **2019**, 441, 126667.
- [23] P.H.L. Notten, M. Latroche, Secondary batteries – Nickel systems | Nickel-metal hydride: metal hydrides, in *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, J. Garche *et al.* (eds), Elsevier, **2009**, p. 502-521.
- [24] C. Tan, L. Ouyang, H. Wang, D. Min, C. Liao, F. Xiao, R. Tang, M. Zhu, Effect of Y substitution on the high rate dischargeability of AB<sub>4.6</sub> alloys as an electrode material for nickel metal hydride batteries, *J. Alloys Compd.*, **2020**, 849, 156641.
- [25] J. Zhang, B. Villeroy, B. Knosp, P. Bernard, M. Latroche, Structural and chemical analyses of the new ternary La<sub>5</sub>MgNi<sub>24</sub> phase synthesized by Spark plasma sintering and used as negative electrode material for Ni-MH batteries, *Int. J. Hydrog. Energy*, **2012**, 37, p. 5225-33.
- [26] L. Zhang, J. Zhang, S. Han, Y. Li, S. Yang, J. Liu, Phase transformation and electrochemical properties of La<sub>0.70</sub>Mg<sub>0.30</sub>Ni<sub>3-3</sub> super-stacking metal hydride alloy, *Intermetallics*, **2015**, 58, p. 65-70.
- [27] D. Hall, D. Lockwood, C. Bock, B. MacDougall, Nickel hydroxides and related materials: a review of their structures, synthesis and properties, *Proc. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.*, **2015**, 471, p. 1-65.
- [28] H. Bode, K. Dehmelt, J. Witte, Zur Kenntnis der Nickelhydroxidelektrode. II. Über die Oxydationsprodukte von Nickel(II)-hydroxiden, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.*, **1969**, 366, p. 1-21.
- [29] H. Bode, K. Dehmelt, J. Witte, Zur Kenntnis der nickelhydroxidelektrode - I. Über das nickel (II)-hydroxidhydrat, *Electrochim. Acta*, **1966**, 11, p. 1079-87.
- [30] H.J. Bergveld, W.S. Kruijt, P.H.L. Notten, *Battery Management Systems Design by Modelling*, Kluwer Academic Publishers, **2002**.
- [31] M. Hirscher, V.A. Yartys, M. Baricco, J. Bellosta von Colbe, D. Blanchard, F. Cuevas, M. Latroche *et al.*, Materials for hydrogen-based energy storage – Past, recent progress and future outlook, *J. Alloys Compd.*, **2020**, 827, p. 153548.
- [32] K. Nishimura, T. Takasaki, T. Sakai, Introduction of large-sized nickel-metal hydride battery Gigacell® for industrial applications, *J. Alloys Compd.*, SI MH2012, **2013**, 580, p. S353-S358.
- [33] K. Korkmaz, M. Alemrajabi, A. Rasmuson, K. Forsberg, Recoveries of valuable metals from spent nickel metal hydride vehicle batteries via sulfation, selective roasting, and water leaching, *J. Sustain. Metall.*, **2018**, 4, p. 313-325.
- [34] A. El Kharbachi, O. Zavorotynska, M. Latroche, F. Cuevas, V. Yartys, M. Fichtner, Exploits, advances and challenges benefiting beyond Li-ion battery technologies, *J. Alloys Compd.*, **2020**, 817, 153261.
- [35] J. Liu, S. Zhu, X. Chen, J. Xu, L. Zhang *et al.*, Superior electrochemical performance of La-Mg-Ni-based alloys with novel A<sub>2</sub>B<sub>7</sub>-A<sub>7</sub>B<sub>23</sub> biphasic superlattice structure, *J. Mater. Sci. Technol.*, **2021**, 80, p. 128-138.
- [36] Y. Shen, D. Noréus, S. Starborg, Increasing NiMH battery cycle life with oxygen, 2<sup>nd</sup> Int. Symp. Mater. Energy Storage Convers. (MESC-IS2017), *Int. J. Hydrog. Energy*, **2018**, 43, p. 18626-631.
- [37] M. Latroche, D. Blanchard, F. Cuevas, A. El Kharbachi, B.C. Hauback *et al.*, Full-cell hydride-based solid-state Li batteries for energy storage, Spec. Issue Hydrog.-based energy storage, *Int. J. Hydrog. Energy*, **2019**, 44, p. 7875-87.
- [38] Y. Oumellal, A. Rougier, G.A. Nazri, J.-M. Tarascon, L. Aymard, Metal hydrides for lithium-ion batteries, *Nat. Mater.*, **2008**, 7, p. 916-921.
- [39] W.-K. Hu, D. Noréus, Lab-size rechargeable metal hydride-air cells, *J. Power Sources*, **2010**, 195, p. 5810-13.
- [40] H. Uesato, H. Miyaoka, T. Ichikawa, Y. Kojima, Hybrid nickel-metal hydride/hydrogen battery, *Int. J. Hydrog. Energy*, **2019**, 44, p. 4263-70.
- [41] T. Meng, K.-H. Young, D.F. Wong, J. Nei, Ionic liquid-based non-aqueous electrolytes for nickel/metal hydride batteries, *Batteries*, **2017**, 3(1), 4.

**Judith MONNIER**, maitre de conférences, **Junxian ZHANG**, ingénieure de recherche, **Fermín CUEVAS**, directeur de recherche, et **Michel LATROCHE\***, directeur de recherche, Université Paris Est Créteil, CNRS, ICMPE, UMR 7182, Thiais.

\* michel.latroche@cnsr.fr



## Les batteries « tout solide »

**Résumé** Simple effet d'annonce ou réelle rupture technologique, force est de constater que les batteries « tout solide » semblent devoir révolutionner le stockage électrochimique de l'énergie. À partir de la description de la technologie « Li-métal tout solide », les contraintes en termes de matériaux et surtout d'interfaces électrochimiques contrôlant les transferts de charges entre les différents constituants sont présentées dans cet article. Le résumé des principaux résultats obtenus par une approche sciences des matériaux combinant aspect scientifiques et technologiques permet de justifier les différentes familles de matériaux utilisés et d'identifier leurs avantages et inconvénients. La dynamique autour de la thématique et les avancées déjà réalisées permettent de rester optimiste quant à l'arrivée prochaine de cette technologie sur le marché.

**Mots-clés** **Énergie, stockage électrochimique, batteries tout solide, électrolytes solides, interfaces électrochimiques.**

**Abstract** **All-solid-state batteries**

Whether it is an announcement or a real breakthrough, it is clear that all-solid-state lithium batteries are claimed to revolutionize the electrochemical storage of energy. In this article, the description of the technology is used to identify bottlenecks in terms of materials and electrochemical interfaces which govern charge carrier transfers between all components of the cell. The summary of main results obtained following a typical material sciences approach combining scientific and technologic aspects justifies selected materials and allows identifying pros and cons. The worldwide interest for this technology and recent advances allow being confident in the near future commercialization of all-solid-state batteries.

**Keywords** **Energy, electrochemical storage, all-solid-state batteries, solid electrolytes, electrochemical interfaces.**

Le contexte actuel autour du réchauffement climatique a incité la plupart des pays à développer des solutions permettant la production « décarbonée » de l'énergie. Si les pistes pour répondre à cette demande sont nombreuses, celles concernant l'électricité nécessitent de trouver des solutions permettant son stockage. À l'heure actuelle, les accumulateurs Li-ion (schématisés *figure 1a*) apparaissent comme la solution la plus adaptée pour répondre à la diversité des utilisations envisagées telles que le stockage stationnaire ou les véhicules électriques. S'ils présentent effectivement le meilleur compromis entre densité d'énergie (autonomie) et puissance (accélération ou vitesse de charge), ils utilisent un électrolyte liquide organique qui, inflammable, est à l'origine de problèmes de sécurité. Les exemples d'explosion de smartphone ou d'incendie de véhicules électriques, s'ils sont heureusement rares, illustrent les risques liés à l'utilisation des accumulateurs Li-ion à électrolyte liquide et sont à l'origine de restrictions drastiques tant dans leur stockage après production que dans leur acheminement vers les utilisateurs. L'optimisation des conditions de fonctionnement de ces accumulateurs a permis de limiter les risques mais entraîne des contraintes d'utilisation – régulation thermique, restriction de la vitesse de charge ou de la puissance délivrée par exemple – sans toutefois les supprimer.

Afin de répondre à la demande de systèmes permettant de fortes capacités de stockage pour des utilisations grand public et résoudre ces problèmes de sécurité, le remplacement de l'électrolyte liquide organique par un électrolyte solide ininflammable stable thermiquement apparaît comme la seule solution. Cette nouvelle technologie, dite « tout solide » (*figure 1b*), présente des avantages englobant, outre la résolution des problèmes de sécurité, l'augmentation de la gamme de températures de fonctionnement (aucune nécessité de refroidissement) et l'absence de risque de fuite [1]. Connue depuis des décennies, elle est longtemps restée

dans l'ombre suite aux difficultés scientifiques et verrous technologiques. C'est la découverte récente d'électrolytes solides présentant des conductivités proches de celles des liquides (*figure 1c*) qui a relancé l'intérêt pour cette technologie. Les progrès réalisés ont depuis été relayés par les industriels, principalement du secteur automobile, promettant la commercialisation imminente des premiers véhicules équipés de batteries tout solide supplantant les systèmes actuels. Si de réelles avancées ont été faites, la prudence reste de mise. L'émergence de nouveaux problèmes, notamment en matière d'interfaces et de leur tenue, lors de l'assemblage puis au cours du fonctionnement, montre que remplacer l'électrolyte liquide par un électrolyte solide implique de repenser dans son ensemble la constitution de la cellule, les techniques d'assemblage et la gestion des nouvelles contraintes lors du fonctionnement. Si les défis sont nombreux, le récent regain d'intérêt pour répondre à la demande de plus en plus pressante a permis de voir émerger des solutions dans chacun de ces domaines.

### Les matériaux

Si l'argument « sécurité » est primordial, le développement des accumulateurs « tout solide » ne pourra être viable économiquement que s'il s'accompagne d'une maîtrise des coûts de fabrication (coût matière et procédés d'élaboration) et s'il permet un niveau de performances au moins équivalent à celui des accumulateurs Li-ion actuels. La comparaison des densités d'énergie des cellules complètes « tout solide » et conventionnelles montre ainsi la nécessité d'abandonner la configuration Li-ion et de remplacer l'électrode négative en graphite par du lithium métallique (*figure 1*). Le gain de capacité spécifique (de  $372 \text{ mAh.g}^{-1}$  pour le graphite à  $3860 \text{ mAh.g}^{-1}$  pour Li) permet de réduire d'autant l'encombrement de la négative et d'augmenter de 19 et 8 %

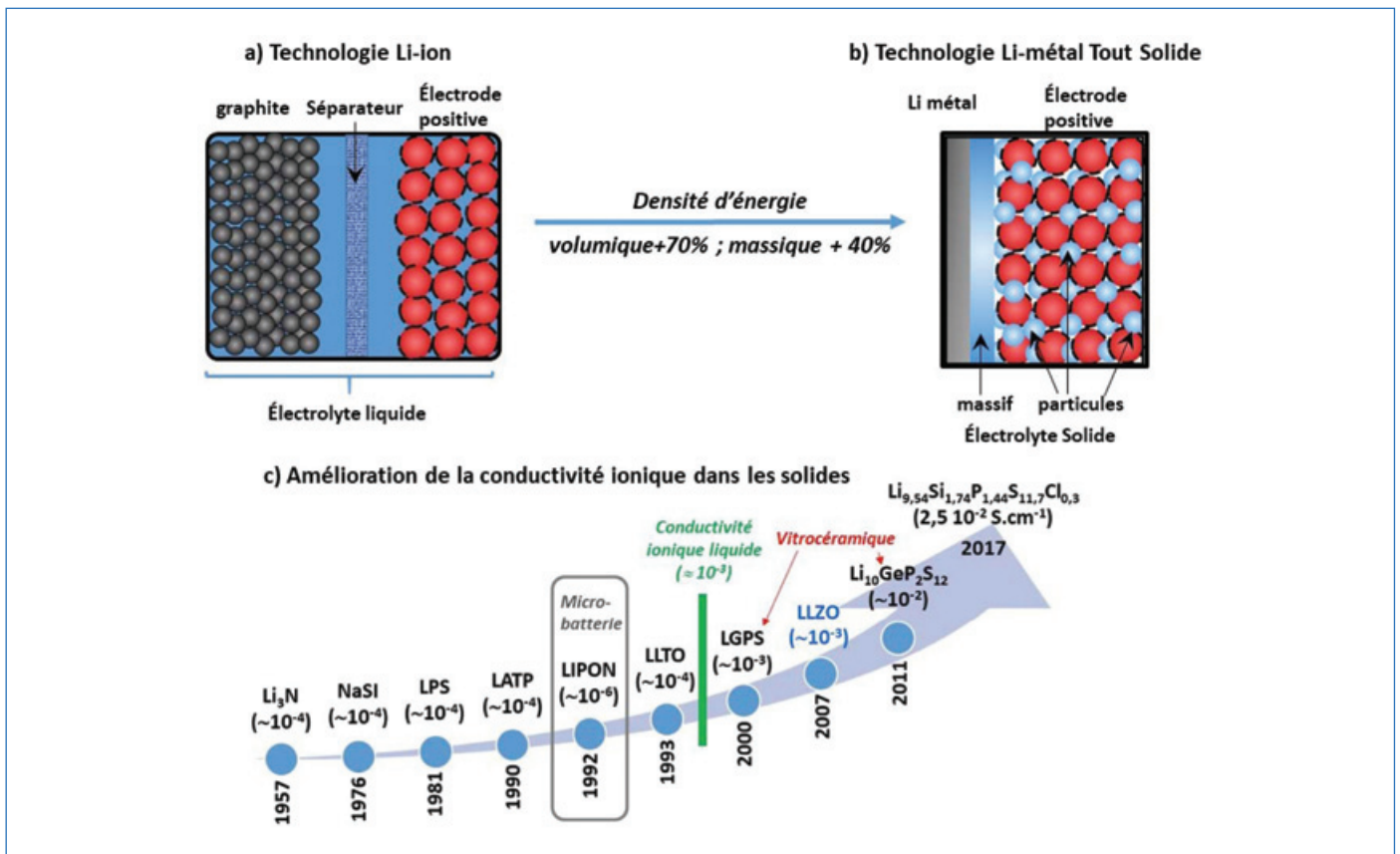


Figure 1 - Comparaison schématique des technologies Li-ion (a) et Li-métal tout solide (b). D'un point de vue performance (densité d'énergie volumique et massique), la configuration tout solide n'a de sens que si une électrode négative en Li-métal est utilisée. Pour supprimer les risques de courts-circuits internes dus à la croissance dendritique du lithium, à l'origine de l'abandon de la technologie Li-métal au profit de la technologie Li-ion, un massif d'électrolyte solide assurant un rôle de barrière mécanique est nécessaire. Le remplacement de l'électrolyte liquide (imprégnant l'ensemble de la cellule) par un électrolyte solide n'assurant aucune imprégnation, les interfaces sont limitées aux seuls contacts solide-solide. c) Historique de l'amélioration de la conductivité ionique des solides. Les verres et vitrocéramiques à base de soufre sont sélectionnés pour la technologie tout solide car présentant, à l'heure actuelle, les meilleures conductivités. Les composés de type grenat  $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$  (LLZO), bien que moins conducteurs que leurs homologues vitreux, sont sélectionnés en raison de leur grande stabilité (électro)chimique.

respectivement les densités volumique et massique [1]. Du côté de l'électrode positive, l'adaptation aux contraintes du « tout solide » des matériaux actifs développés et optimisés depuis des décennies pour les systèmes Li-ion (tels que les lamellaires LCO ou NMC) est privilégiée, au moins dans une première étape permettant de valoriser les filières de fabrication actuelle. Dans une seconde étape, afin d'accroître la densité d'énergie, et grâce à la stabilité électrochimique des électrolytes solides, le recours à des matériaux fonctionnant à des potentiels élevés comme le spinelle  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  sera envisagé. Dans le domaine des matériaux, c'est donc bien l'électrolyte qui, depuis des décennies, a été le point bloquant au développement de la technologie tout solide. Les progrès dans le domaine de la conduction ionique des solides ont ainsi gouverné les avancées de cette technologie (figure 1c) jusqu'à la découverte de matériaux présentant des conceptions proches de celles des liquides. Ces progrès ne seront pas détaillés ici et seuls les électrolytes optimisés et présélectionnés comme candidats à la réalisation des accumulateurs « tout solide », à savoir oxydes cristallisés et verres ou vitrocéramiques à base de soufre, sont présentés.

### Électrolytes oxydes

Concernant les oxydes cristallisés, si des matériaux présentant des conceptions ioniques satisfaisantes ou une bonne stabilité vis-à-vis du lithium ont été rapportés depuis des décennies (figure 1c), ce n'est que récemment que des compromis entre stabilité et conductivité ont été découverts. Ainsi, bien que les

composés à structure type  $\text{LiSiCON}$  ( $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  (LATP) ou vitrocéramiques oxydes de type  $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$  (LAGP) présentent une conductivité ionique de l'ordre de 0,1 mS/cm, ils sont facilement réduits au contact du lithium métallique et ne peuvent donc pas être utilisés. À l'inverse, le LIPON ( $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ ) est stable vis-à-vis du lithium et a donc été utilisé dans des systèmes tout solide commercialisés, mais sa faible conductivité intrinsèque ( $10^{-6} \text{ S/cm}$ ) a restreint son utilisation au domaine des micro-batteries qui, caractérisées par un assemblage de couches minces pour une épaisseur totale ne dépassant pas quelques dizaines de micromètres, permettent de compenser la faible conductivité ionique. Si ces caractéristiques peuvent être considérées comme un avantage pour certaines applications, les capacités (surfaciées) délivrées sont extrêmement limitées (100 à 200  $\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) et en tout cas bien éloignées des valeurs nécessaires pour les applications telles que véhicules électriques ou stockage stationnaire.

C'est finalement récemment qu'un compromis a été trouvé avec les composés à structure de type grenat de la famille  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ . La variété cubique classiquement stabilisée à haute température présente en effet des chemins de diffusion des ions  $\text{Li}^+$  permettant d'atteindre des conductivités élevées [2]. Type structural commun à beaucoup de systèmes chimiques, le choix d'éléments non actifs permet d'assurer la stabilité vis-à-vis du lithium, mais aussi de stabiliser à température ambiante la variété cubique conductrice. Les études reportées montrent qu'un optimum est



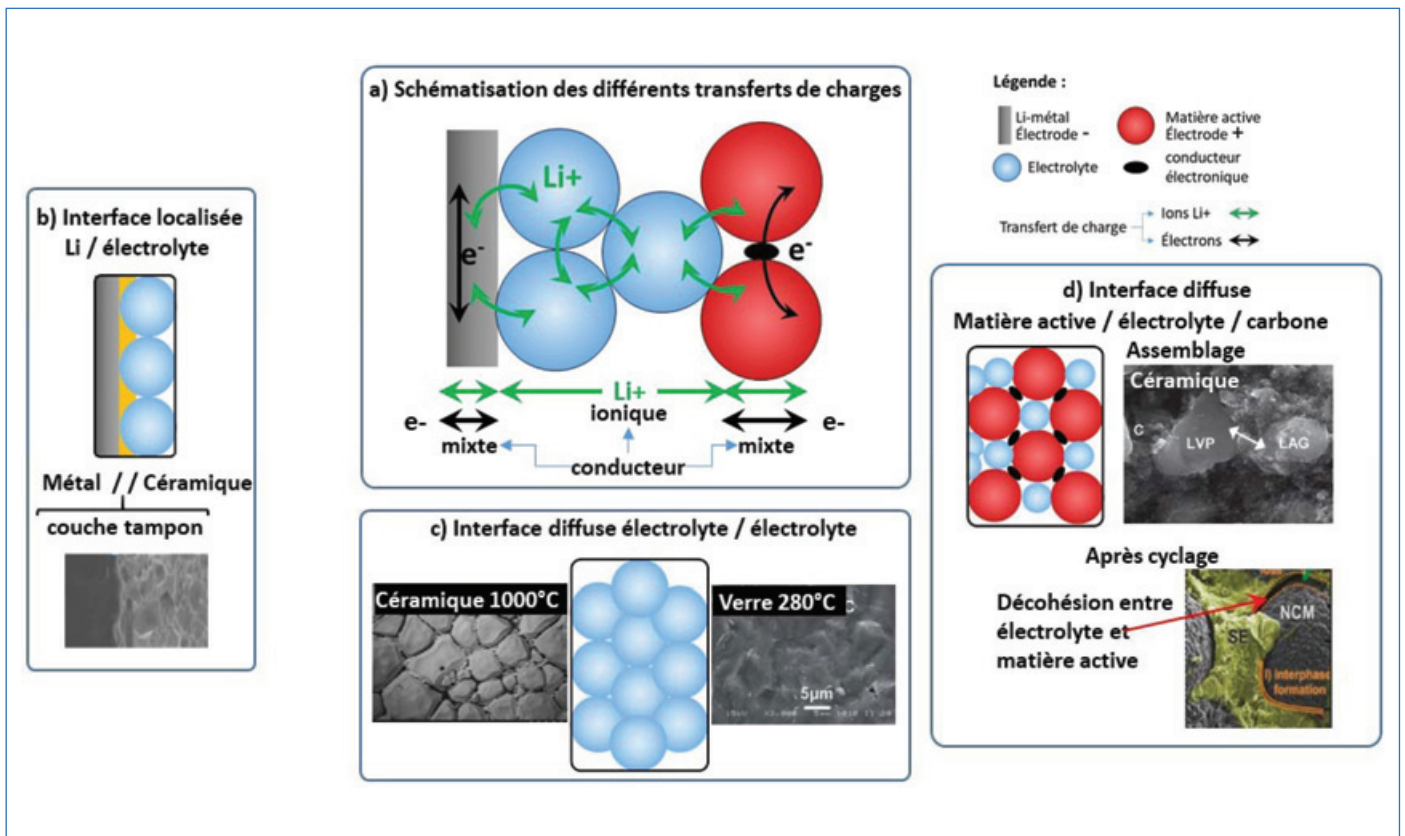


Figure 2 - a) Représentation schématique des différents types de transfert de charge à optimiser pour assurer le fonctionnement de la cellule. Les électrodes doivent présenter une conductivité mixte ionique électronique. L'électrolyte doit être très bon conducteur ionique mais aussi très bon isolant électronique. Les matériaux actifs d'électrode positive étant généralement faiblement conducteurs, des additifs conducteurs électroniques (carbone) et ionique (électrolyte) sont nécessaires. L'électrode positive est ainsi un composite de trois solides. Représentation schématique et illustration par microscopie électronique à balayage des différents types d'interfaces à considérer. b) Afin d'assurer une interface homogène et/ou stable entre le Li-métal et l'électrolyte, l'ajout d'une couche tampon est nécessaire. c) La nature (céramique/verre) de l'électrolyte conditionne les températures nécessaires à l'obtention d'un massif dense assurant la fonction de barrière mécanique. d) Les interfaces au sein du composite d'électrode positive doivent permettre le transfert des ions et des électrons et être stables vis-à-vis des variations mécaniques induites au cours du fonctionnement de la cellule.

obtenu pour la composition  $\text{Li}_{6,5}\text{La}_3\text{Zr}_{1,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{12}$  (LLZTO) [3] qui, hélas, s'avère aussi extrêmement réactive avec l'atmosphère ambiante (essentiellement  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$ ). Ces réactions parasites provoquent, par simple exposition de ces matériaux à l'air, la formation en surface de grains de dépôts plus ou moins épais de carbonate et/ou hydroxyde de lithium et de zirconates qui, isolants, induisent une dégradation des performances. Ainsi il n'est pas rare de voir reporté que si la conductivité intrinsèque du composé est de l'ordre de  $1 \text{ mS/cm}$ , celle du massif obtenu n'est plus que de  $10^{-6} \text{ mS/cm}$ , obligeant alors à optimiser les épaisseurs pour limiter la résistance interne de la cellule.

Afin de minimiser ces phénomènes, l'électrolyte peut être manipulé en atmosphère contrôlée, mais en compliquant les processus d'élaboration, ou bien des traitements particuliers permettant d'éliminer les phases secondaires peuvent être développés. Par exemple, il est montré qu'un traitement thermique sous argon sec permet d'éliminer  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , ou encore que l'ajout de  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  permet après réaction avec  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  d'obtenir une phase de type  $\text{Li}_{3-x}\text{B}_{1-x}\text{C}_x\text{O}_3$  qui, fondant vers  $700^\circ\text{C}$ , favorise le frittage et présente en plus de bonnes propriétés de conduction ionique [4]. Une autre solution est de limiter les durées de traitements thermiques nécessaires à l'obtention du matériau massif en utilisant notamment des techniques de frittage spécifiques parmi lesquelles le frittage flash (encore appelé « spark plasma sintering »). L'utilisation de cette technique, détaillée ultérieurement, permet

d'obtenir un massif dense (figure c) par traitement de quelques minutes à  $1000^\circ\text{C}$  à opposer aux 16 à 24 heures à  $1200^\circ\text{C}$  nécessaires par les techniques conventionnelles [5].

### Électrolytes à base de soufre

Parmi les électrolytes à base de soufre potentiellement intéressants, certains appartiennent à la famille des verres et vitrocéramiques, impliquant que l'obtention d'un massif dense et conducteur relève d'une problématique différente des composés cristallisés. Généralement obtenus par refroidissement rapide d'un liquide, ils forment spontanément un solide homogène (sans joint de grain) et ce sans limite de forme. Ainsi, une densification maximale est obtenue par simple pressage à froid, sans altérer les propriétés de conduction ionique. Les massifs obtenus (figure 2c) présentent une conductivité ionique aussi élevée que celle des liquides, expliquant qu'à l'heure actuelle les verres et vitrocéramiques à base de soufre représentent l'option retenue pour assurer un développement rapide des accumulateurs tout solide. Ces électrolytes sont principalement issus des verres  $x\text{Li}_2\text{S} (100-x)\text{P}_2\text{S}_5$  ou  $x\text{Li}_2\text{S} (100-x)\text{SiS}_2$  (où  $\text{P}_2\text{S}_5$  et  $\text{SiS}_2$  sont les formateurs de réseaux vitreux) et présentent des conductivités de l'ordre de  $1 \text{ mS/cm}$  [6]. L'étude des composés de type argyrodite  $\text{Li}_7\text{PS}_6$  et notamment l'addition d'halogénures aux thiophosphates pour donner la famille de formule  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$  (X : Cl, Br, I) a permis d'atteindre des conductivités de l'ordre de  $10^{-3} \text{ S/cm}^{-1}$ , bien supérieures à celle de l'argyrodite

« parent » [7]. Pour terminer, la découverte en 2011 du composé  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  (LGPS) présentant une conductivité ionique de  $1,2 \times 10^{-2} \text{ S/cm}^{-1}$ , dix fois supérieure à celle reportée pour tous les autres électrolytes solides [8], a relancé l'étude des composés cristallisés de type sulfure et, par substitution à la fois sur les réseaux cationique et anionique, a permis d'obtenir le composé  $\text{Li}_{9,54}\text{Si}_{1,74}\text{P}_{1,44}\text{S}_{11,7}\text{Cl}_{0,3}$  présentant une conductivité record de  $2,5 \times 10^{-2} \text{ S/cm}^{-1}$  [9].

Que ce soit dans le domaine des composés oxydes ou à base de soufre, le verrou « historique » lié à la conduction ionique dans les solides est ainsi maintenant levé. Cependant, il a fait apparaître d'autres verrous liés cette fois aux contraintes de stabilité de ces composés vis-à-vis des matériaux d'électrode au cours de l'assemblage, puis du fonctionnement de l'accumulateur, qui peuvent tous se résumer à des problèmes d'interface.

## Interfaces et stabilité

C'est bien dans le domaine du contrôle des interfaces et de leur stabilité au cours de l'assemblage puis du fonctionnement que réside la majorité des verrous technologiques freinant le développement des accumulateurs tout solide. Ces interfaces doivent permettre les échanges des ions  $\text{Li}^+$  et des électrons sur l'ensemble du volume des électrodes, et seulement des ions  $\text{Li}^+$  sur le volume de l'électrolyte et entre électrolyte et électrode (figure 2a). Le fonctionnement de l'accumulateur tout solide ne sera alors possible que si la surface d'échange est optimisée et stable, et si aucune phase isolante n'est formée lors de la mise en contact des différents matériaux ni au cours du fonctionnement. Les électrodes différant par leur nature, leurs spécificités de mise en forme mais aussi leur comportement au cours des cyclages, les contraintes liées à la création et optimisation des interfaces ainsi qu'à leur stabilité au cours du fonctionnement doivent être abordées séparément.

### Li-électrolyte

L'électrolyte solide oxyde dérivé des composés  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ , (LLZO), à structure de type grenat est sélectionné en raison, outre une conductivité ionique élevée, de sa très grande stabilité vis-à-vis du lithium métallique. Ainsi, l'assemblage électrolyte/électrode négative ne pose *a priori* aucun problème et est simplement réalisé par dépôt de lithium métallique fondu ( $T_{\text{fusion}} = 380 \text{ }^\circ\text{C}$ ) sur un disque d'électrolyte. En revanche, les électrolytes à base de soufre réagissent tous avec le lithium métallique pour former une zone de réaction interfaciale constituée essentiellement de  $\text{Li}_2\text{S}$  et  $\text{Li}_3\text{P}$  [10] qui, instable et résistive, entraîne une diminution des performances. De plus et ce dans les deux cas (oxyde, soufre), au cours des cycles de charges et décharges, la dissolution et le dépôt du lithium à l'interface Li-électrolyte se produisent de façon hétérogène provoquant l'existence de points chauds à l'origine de la croissance dendritique du lithium. Ces dendrites se propageant au travers du massif d'électrolyte, notamment par l'intermédiaire des joints de grain, entraînent sa destruction progressive au cours des cycles. L'origine de ce problème a été identifiée comme liée principalement à la rugosité de l'interface et résolue par dépôt préalable d'une couche intermédiaire tampon, par exemple de type  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pour les oxydes [11] ou  $\text{LiF}$  pour les sulfures [12]. Cette couche augmente la mouillabilité du lithium à la surface de l'électrolyte et rend homogène l'interface, supprimant la présence de points chauds et donc

la croissance de dendrites (figure 2b). De plus, dans le cas des électrolytes à base de soufre, la présence de la couche tampon stable (électro)chimiquement, à la fois vis-à-vis du lithium et de l'électrolyte, suffit à empêcher toute réaction de décomposition. Ces couches intermédiaires n'étant pas cependant de très bons conducteurs ioniques, il est nécessaire de contrôler l'épaisseur du dépôt de façon à optimiser l'effet stabilisant, tout en minimisant l'augmentation de la résistance à l'interface. Ce dépôt d'une très faible épaisseur (quelques nanomètres) est de ce fait généralement réalisé par la technique de dépôt par couche atomique (« atomic layer deposition », ALD).

### Au sein de l'électrode positive

Concernant l'électrode positive, la problématique est tout autre et n'est pas encore à l'heure actuelle entièrement résolue. Si la gestion de l'interface séparateur électrolytique/composite d'électrode ne pose pas de problèmes spécifiques, celle des interfaces entre les différents constituants du composite d'électrode est beaucoup plus complexe à appréhender.

Malgré leur rôle essentiel comme réservoir à électrons et ions lithium, tous les matériaux actifs d'électrode positive présentent de faibles conductivités ioniques et électroniques. De ce fait, pour augmenter la quantité de matière réellement active et donc la quantité d'énergie stockée dans l'accumulateur, il est nécessaire d'ajouter des agents dits de percolation ionique et électronique, dont le rôle est d'assurer un transport de charge optimisé entre grains de matière active sans pénaliser les autres caractéristiques des accumulateurs. Traditionnellement, le carbone est utilisé comme agent de percolation électronique et, afin d'assurer une certaine continuité, l'électrolyte est choisi comme agent de percolation ionique. Ces additifs nécessaires sont la source d'interfaces complexes matériaux actifs/carbone/électrolyte dont la gestion lors de l'assemblage et/ou du fonctionnement est difficile (figure 2d). Dans le cas des systèmes oxydes, l'électrolyte et le matériau actif sont assemblés par frittage à hautes températures pour optimiser les interfaces et la tenue mécanique. L'électrolyte LLZO sélectionné est reporté comme présentant une bonne stabilité (électro)chimique face aux matériaux actifs de type LCO ou NMC mais uniquement jusqu'à  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ , température au-delà de laquelle une réaction chimique intervient. Pour pallier ce problème, différents additifs d'aide au frittage ont été proposés comme  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  qui réagissent avec  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , obtenu comme phase parasite de LLZO, pour former des composés ( $\text{LiAlO}_2$ , ou  $\text{Li}_{3-x}\text{B}_{1-x}\text{C}_x\text{O}_3$ ) qui favorisent le frittage ( $T_{\text{fusion}} = 700 \text{ }^\circ\text{C}$ ), sans pénaliser la conduction ionique [4]. Si le problème de stabilité chimique avec l'électrolyte peut ainsi être contourné, il n'en est pas de même concernant la présence du carbone nécessaire comme agent de percolation électronique. En effet, le carbone est un élément bien connu pour son pouvoir réducteur, notamment à haute température (carbo-réduction), qui se traduit lors des tentatives de mise en forme de l'électrode positive par la réduction du matériau actif (par exemple obtention de  $\text{CoO}$  à partir de  $\text{LiCoO}_2$ ). À l'heure actuelle, aucune solution n'a été trouvée à ce problème.

Dans le cas des systèmes à base de soufre, la problématique est inversée. La possibilité d'assembler par pressage à froid l'électrode positive inhibe tout risque de réaction chimique, que ce soit entre le matériau actif et l'agent de percolation électronique ou ionique. Mais cette fois, c'est la faible stabilité électrochimique (entre  $\approx 1,7$  et  $2,2 \text{ V}$ ) qui est incompatible

avec la tension de fonctionnement élevée des matériaux de cathodes ( $\geq 4,2$  V). Pour des tensions supérieures à 4,0 V, tous les électrolytes à base de soufre s'oxydent et une couche de passivation se forme [13]. Cette couche, très souvent elle-même instable, ne parvient pas à générer un effet de passivation et aboutit à la consommation totale de l'électrolyte. Il est cependant montré qu'interposer une couche d'oxyde conducteur ionique mais isolant électronique (par exemple  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{LiNbO}_3$  ou  $\text{LiAlO}_2$ ) permet de supprimer ou limiter ces phénomènes en créant des interfaces cathode/couche d'oxyde et couche d'oxyde/électrolyte à des potentiels chimiques égaux [14].

Ainsi, si quelques verrous persistent, notamment concernant les systèmes oxydes, des solutions peuvent être proposées pour assembler des cellules tout solide respectant le cahier des charges. Cependant, l'évolution des interfaces au cours du fonctionnement, problème commun aux systèmes oxydes ou à base de soufre, reste à être analysée.

### En fonctionnement

Les cycles de charges et décharges correspondent à l'oxydation/réduction du lithium métal et entraînent un décollement progressif de l'électrode lié à l'accumulation des lacunes en des points particuliers de l'interface Li/électrolyte. Au niveau de l'électrode positive, les variations de volume des matériaux actifs lors des cycles d'insertion/désinsertion du lithium provoquent des contraintes mécaniques aboutissant à la perte irréversible du contact physique intergranulaire, réduisant rapidement la quantité de matière réellement active (figure 2d). Afin de limiter ces pertes de contact, des solutions au niveau des matériaux composant l'électrode, telles que l'ajout de polymères jouant un rôle tampon ou l'ajustement de la taille des particules du mélange d'électrode positive, ont été proposées sans pour autant donner de résultats suffisamment convaincants. D'autres solutions, cette fois technologiques, ont été proposées comme le maintien d'une pression constante sur l'ensemble de la cellule. Toutefois, ici encore, aucune n'apparaît actuellement suffisamment mature, principalement pour des raisons liées à l'encombrement à la fois volumique et massique du système assurant le maintien de la pression. Même si ces problèmes ne sont pas encore résolus, il n'en demeure pas moins que des solutions intégrant les différentes techniques proposées pour l'assemblage des accumulateurs tout solide sont actuellement à l'étude.

### Techniques d'assemblage

De par leurs propriétés mécaniques intrinsèques, les techniques de mise en forme des batteries ne seront pas les mêmes que l'on utilise un électrolyte solide de type sulfure ou de type céramique. En effet, les sulfures sont des matériaux relativement mous, obtenus le plus souvent par mécanosynthèse ou synthèse en solution, alors que les électrolytes solides céramiques sont des matériaux durs, obtenus généralement par voie céramique (traitement thermique à haute température). Ainsi, les batteries sulfures sont assemblées pour la plupart par pressage à froid en empilant l'électrode composite positive, l'électrode composite négative et, au milieu, la couche électrolytique qui sert de séparateur (figure 3a). Le dispositif assure ensuite le maintien d'une pression constante au cours du fonctionnement, permettant à la fois l'optimisation des interfaces physiques et la stabilité mécanique.

À l'inverse, l'assemblage par traitement thermique (frittage) des batteries tout solide céramiques permet d'atteindre des interfaces physiques optimisées et de bonne tenue mécanique ne nécessitant pas le maintien d'une pression au cours du fonctionnement. Pour optimiser ces batteries dites autosupportées, différentes techniques de frittage ont été étudiées parmi lesquelles la technique dite de frittage flash semble parmi les plus prometteuses (figure 3b). Technique de frittage sous pression et par application de pulses de courant de forte intensité, elle permet un frittage très rapide – quelques minutes, contrairement aux heures nécessaires par voie conventionnelle – à des températures plus basses que celles des frittages conventionnels, limitant ainsi les réactions parasites et la décomposition de matériaux. Un avantage supplémentaire est l'obtention de bons contacts entre les grains et des interfaces très bien définies (sans interd-diffusion d'éléments, figure 3b) entre les différentes couches de la batterie [15-17].

Ces deux techniques d'assemblage actuellement privilégiées en laboratoire de recherche seront cependant certainement difficiles à transposer pour la production à l'échelle industrielle. Pour pallier ce problème, des études visant le transfert des techniques développées et utilisées pour la production des batteries Li-ion conventionnelles comme le procédé de type coulée et laminage en continu (« roll to roll ») (figure 3c) sont également actuellement mises en œuvre. Si l'intérêt est évident en permettant d'utiliser les chaînes de production actuelles, de nombreuses optimisations, notamment de la synthèse en solution des électrolytes solides ou bien la maîtrise de l'imprégnation des électrodes par l'électrolyte solide, seront néanmoins nécessaires.

Quelle que soit la technique d'assemblage, de nombreux verrous restent encore à lever sur le maintien des caractéristiques en fonctionnement de ces batteries, le plus compliqué restant la gestion de l'expansion volumique de la matière active au cours des processus d'insertion/extraction du lithium.

### Quel avenir pour les batteries « tout solide » ?

Plus sûres, plus denses en énergie, les batteries tout solide sont présentées comme la solution du futur et intéressent les acteurs du véhicule électrique, du stockage stationnaire et de l'aéronautique. Cette technologie fait l'objet actuellement d'une recherche conséquente dans le monde académique comme industriel, que ce soit du domaine des batteries, des fournisseurs de matériaux ou dans le cadre de consortiums internationaux. L'Europe souhaite ainsi se positionner sur le marché des batteries et, à travers un consortium associant dix-sept industriels et sept États membres, a lancé un vaste projet de production européenne de batteries, l'European Battery Alliance (EBA) [18] – souvent nommé l'Airbus des batteries –, dans lequel le groupe français de production de batteries SAFT a intégré le développement de la technologie « tout solide ».

L'enjeu est tel que les annonces se multiplient, tant du côté des détracteurs martelant qu'il est illusoire de trouver une solution à chaque problème rencontré, que du côté des optimistes annonçant le démarrage de la production. Sans donner de détails sur les technologies qu'ils utilisent (tant du choix des matériaux que des techniques d'assemblages), TerraWatt, filiale du constructeur sino-américain SF Motors, annonce un prototype présentant une densité d'énergie de 432 Wh/kg,



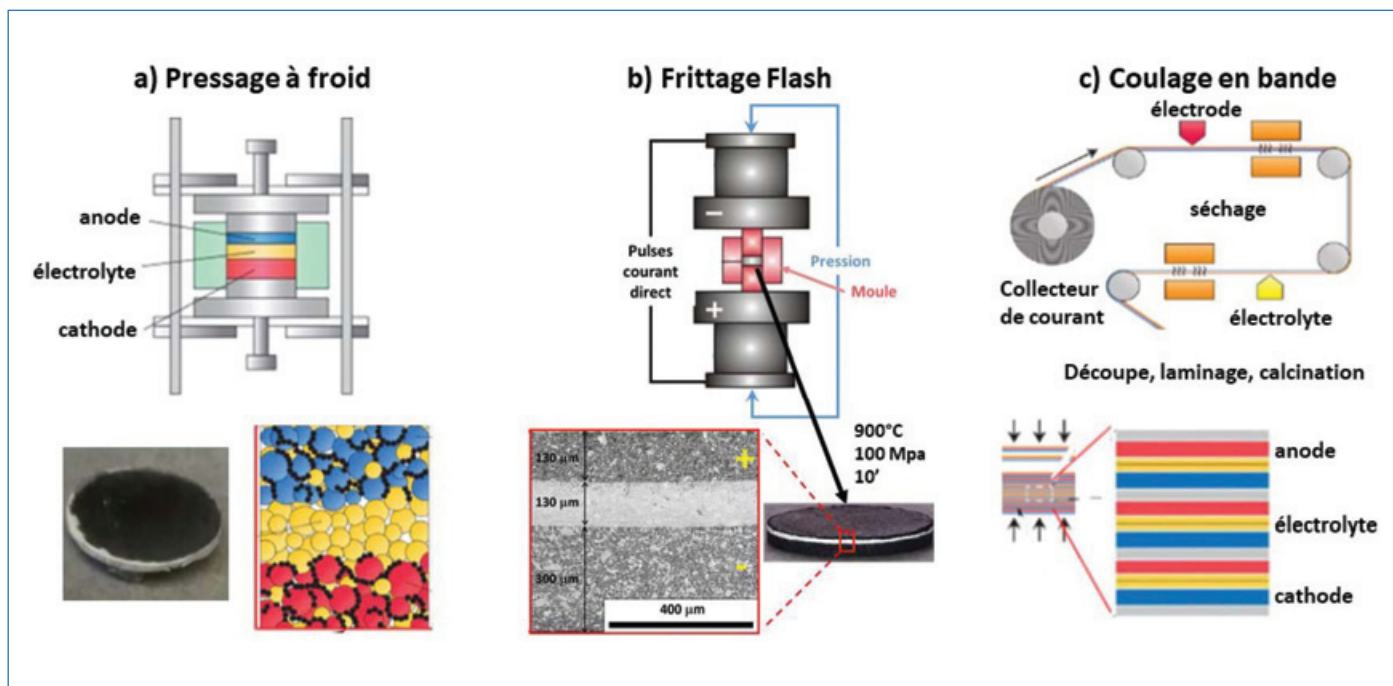


Figure 3 - Techniques de mise en forme des batteries « tout solide ». **a)** Pressage à froid : technique adaptée pour les systèmes verres et vitrocéramiques à base de soufre ne pouvant pas être frittés à haute température. La préservation des contacts et interfaces au cours du fonctionnement nécessite un dispositif assurant le maintien de la pression au cours des cycles. **b)** Frittage flash : technique adaptée aux systèmes céramiques. Les spécificités de cette technique permettent de densifier l'ensemble de la cellule en des temps très courts évitant la croissance granulaire et les réactions aux interfaces. Les cellules sont autosupportées et ne nécessitent aucun dispositif externe lors de l'utilisation. Toutefois, la technique est difficilement transposable pour la production à l'échelle industrielle. **c)** Coulage en bande : adaptée aux contraintes industrielles. Éprouvée pour la technologie Li-ion conventionnelle, elle nécessite d'être adaptée pour répondre aux exigences des systèmes tout solide et notamment la prise en compte des propriétés de résistances mécaniques imposées par le rôle barrière mécanique du massif d'électrolyte. Son développement permettrait la production à grande échelle d'empilement de séries de cellules élémentaires sans problème de court-circuit.

contre 250 Wh/kg pour les batteries lithium-ion conventionnelles. La société Qing Tao Energy Development (Chine) a annoncé avoir lancé la première ligne de production (densité d'énergie annoncée de 400 Wh/kg), même s'ils reconnaissent que la cadence de fabrication ne permet pas de diffuser cette technologie massivement. Simples effets d'annonces visant à décourager les concurrents ou réels progrès, l'absence de données détaillées ne permet pas de juger. Force est cependant de constater qu'en se basant sur la littérature scientifique, à ce jour, si peu de solutions pérennes et viables industriellement sont reportées dans le domaine du strictement tout solide, des versions « hybrides », véritables passerelles entre les technologies « liquide » et « tout solide », voient progressivement le jour. Associant une membrane assurant la fonction barrière mécanique et maintenant une faible quantité d'électrolyte liquide de nouvelle génération, les gains en termes de sécurité apparaissent corrects tout en maintenant un niveau de performance suffisant pour que ces solutions puissent être envisagées comme solution transitoire.

- [8] N. Kamaya *et al.*, A lithium superionic conductor, *Nat. Mater.*, **2011**, *10*, p. 682-686.  
 [9] Y. Kato *et al.*, High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors, *Nat. Energy*, **2016**, *1*, art. 16030.  
 [10] D.A.W. Sebastian Wenzel *et al.*, Interphase formation and degradation of charge transfer kinetics between a lithium metal anode and highly crystalline  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  solid electrolyte, *Solid State Ionics*, **2016**, *286*, p. 24-33.  
 [11] K. Fu *et al.*, Toward garnet electrolyte-based Li metal batteries: an ultrathin, highly effective, artificial solid-state electrolyte/metallic Li interface, *Sci. Adv.*, **2017**, *3*(4), e1601659.  
 [12] X. Fan *et al.*, Fluorinated solid electrolyte interphase enables highly reversible solid-state Li metal battery, *Sci. Adv.*, **2018**, *4*, EAAU9245.  
 [13] J. Auvergniot *et al.*, Interface stability of argyrodite  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  toward  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ , and  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  in bulk all-solid-state batteries, *Chem. Mater.*, **2017**, *29*, p. 3883-90.  
 [14] K. Takada, Interfacial nanoarchitectonics for solid-state lithium batteries, *Langmuir*, **2013**, *29*, p. 7538-41.  
 [15] A. Aboulaich *et al.*, A new approach to develop safe all-inorganic monolithic Li-ion batteries, *Adv. Energy Mater.*, **2011**, *1*, p. 179-183.  
 [16] G. Delaizir *et al.*, The stone age revisited: building a monolithic inorganic lithium-ion battery, *Adv. Funct. Mater.*, **2012**, *22*, p. 2140-47.  
 [17] F. Lalère *et al.*, An all solid state Nasicon sodium battery operating at 200°C., *J. Power Sources*, **2014**, *247*, p. 975-980.  
 [18] [https://ec.europa.eu/growth/industry/policy/european-battery-alliance\\_en](https://ec.europa.eu/growth/industry/policy/european-battery-alliance_en)

- [1] A. Ulvestad, A brief review of current lithium ion battery technology and potential solid state battery technologies, **2018**, <https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1803/1803.04317.pdf> (consulté le 31 janv. 2020).  
 [2] H. Buschmann *et al.*, Structure and dynamics of the fast lithium ion conductor " $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, *13*, p. 19378-392.  
 [3] V. Thangadurai *et al.*, Lithium ion conduction in garnet-type  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$  ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ), *J. Am. Ceram. Soc.*, **2003**, *86*, p. 437-440.  
 [4] H. Fudong *et al.*, Interphase engineering enabled all-ceramic lithium battery, *Joule*, **2018**, *2*, p. 497-508.  
 [5] S.-W. Baek *et al.*, Garnet related lithium ion conductor processed by spark plasma sintering for all solid state batteries, *J. Power Sources*, **2014**, *249*, p. 197-206.  
 [6] M. Tatsumisago *et al.*, Superionic glasses and glass-ceramics in the  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  system for all-solid-state lithium secondary batteries, *Solid State Ionics*, **2012**, *225*, p. 342.  
 [7] H.-J. Deiseroth *et al.*,  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ : a class of crystalline Li-rich solids with an unusually high  $\text{Li}^+$  mobility, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, p. 755-758.

**Patrick ROZIER\***,

Maitre de conférences, Centre Inter-universitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux de Toulouse (CIRIMAT), UMR CNRS 5085, Université Toulouse III Paul Sabatier, membre du Réseau sur le stockage électrochimique de l'énergie (RS2E) et de l'Institut Européen de Recherche ALISTORE-ERI.

**Vincent SEZNEC et Virginie VIALLET,**

Maitres de conférences, Laboratoire de Réactivité et Chimie des solides (LRCS), Université Picardie Jules Verne, Amiens, membres du RS2E et de l'Institut Européen de Recherche ALISTORE-ERI.

\* rozier@chimie.ups-tlse.fr

## Chimie du solide et micro-électronique : les micro-batteries 3D à ions lithium

**Résumé** Que ce soit pour contrôler la pression à l'intérieur d'un œil atteint d'un glaucome ou pour suivre en temps réel la migration des papillons monarques au Mexique, il convient d'avoir des capteurs de taille de plus en plus réduite. Pour être fonctionnels, ces capteurs ont besoin d'une source d'énergie, de taille extrêmement réduite, mais suffisamment puissante pour permettre de mesurer l'information et la transmettre. Mais miniaturiser la source d'énergie diminue considérablement la quantité d'énergie des dispositifs ; il faut alors déployer des technologies de pointe (et des astuces) pour augmenter la quantité de matériaux actifs et la densité d'énergie, tout en gardant la taille de ces dispositifs en dessous du millimètre. Cet article dévoile la fabrication des micro-batteries 3D Li-ion et leurs possibles applications.

**Mots-clés** Micro-batteries, Li-ion, micro-électronique, miniaturisation.

**Abstract** Solid state chemistry and micro-electronics: 3D lithium-ion micro-batteries

Whether to monitor the pressure inside an eye suffering from glaucoma or to follow in real time the migration of monarch butterflies in Mexico, it is necessary to have sensors of increasingly reduced size. To be functional, these sensors need an energy source, extremely small, but above all powerful enough to measure the information and transmit it. But miniaturizing the power source greatly decreases the amount of power in the devices; so it is then necessary to deploy advanced technologies (and tricks) to increase the amount of active materials and thus the energy density, while keeping the size of these devices below a millimeter. This article reveals the manufacture of 3D Li-ion micro-batteries and their possible applications.

**Keywords** Micro-batteries, Li-ion, microelectronics, miniaturization.

### Pourquoi des micro-batteries à ions lithium ?

La miniaturisation de l'électronique a été à l'origine d'une grande partie des progrès technologiques réalisés au cours des cinquante dernières années, menant à ce qu'il est convenu maintenant d'appeler la micro-électronique. Non seulement des composants habituels tels que les radios, les micros, les circuits logiques, les mémoires ou bien de nombreux types de capteurs (pression, température, vision) ont tous été développés à des dimensions considérablement réduites, mais en plus, dans bien des cas, leurs performances ont été largement améliorées. De nos jours, suite au succès retentissant des appareils mobiles tels que les ordinateurs portables, les smartphones ou autres montres connectées, des efforts

considérables sont désormais déployés pour fournir des appareils encore plus petits, notamment des dispositifs portables et des capteurs sans fil, qui constituent un élément de ce qu'on appelle depuis quelque temps l'Internet des objets (IdO, ou IoT pour « (the) Internet of things »). L'IdO est défini comme la mise en réseau d'objets connectés qui dialoguent entre eux dans des lieux et des environnements physiques bien définis (figure 1).

L'IdO désigne des objets connectés aux usages variés, dans des domaines allant de la e-santé, la surveillance de l'environnement, l'automatisation des bâtiments, la robotique, la domotique, jusqu'au « soin de soi ». Des études considèrent qu'un être humain serait en interaction avec 1 000 à 5 000 objets au cours d'une journée normale, et on estime qu'à

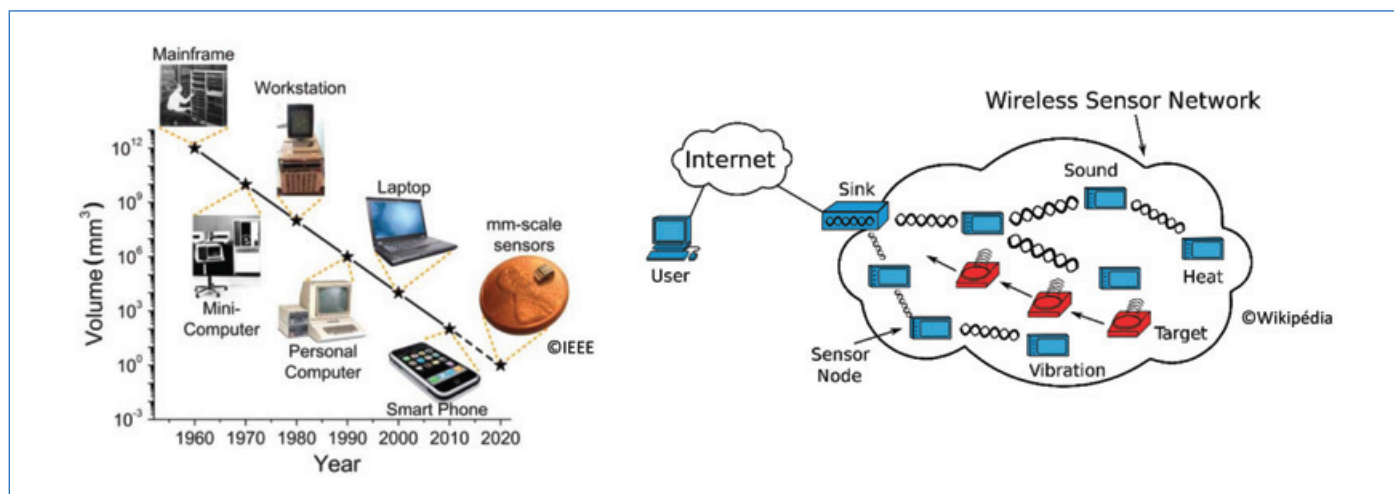


Figure 1 - Illustration de la loi de Bell [1] sur la taille des ordinateurs (dérivant de la loi de Moore). Les micro-batteries au lithium trouvent leur place dans l'alimentation des capteurs micrométriques. À droite : schéma d'un réseau de capteurs connectés formant l'Internet des objets.

maturité le marché des objets connectés pourrait s'établir entre quelques dizaines de milliards et jusqu'à plusieurs milliers de milliards d'unités. Pour nombre de ces applications, les dispositifs connectés à Internet fonctionneront hors réseau électrique, ce qui nécessitera une méthode de stockage de l'énergie comparable, en taille et en forme, à celle de l'électronique qu'ils alimentent. Par exemple, des études récentes en ophtalmologie ont proposé un capteur de pression autonome qui permettrait de suivre en temps réel la variation de la pression intraoculaire d'un patient atteint d'un glaucome. Ce capteur, et toute l'électronique associée, inséré dans l'œil du patient, ne doit donc pas faire plus d'un mm<sup>3</sup> de volume pour ne pas obscurcir son champ visuel.

### Comment fabriquer des micro-batteries Li-ion performantes ?

Malheureusement, si la miniaturisation des principaux composants est maintenant maîtrisée, les batteries miniatures actuelles à ions lithium (taille : quelques centaines de mm<sup>2</sup>) – aussi appelées « micro-batteries Li-métal » ou « Li-ion » –, ne disposent pas à l'heure actuelle des performances nécessaires pour répondre à la demande d'autonomie énergétique de capteurs connectés à l'IdO, actuels et futurs. De nouvelles avancées dans les matériaux, la fabrication et la conception sont donc nécessaires pour améliorer les performances de ces micro-batteries. Comme la fabrication de celles-ci se fait sur des substrats planaires (en général des plaques de silicium monocristallin) où la surface domine les coûts de fabrication, l'énergie stockée par unité de surface est une mesure plus appropriée pour les micro-batteries au lithium.

Des micro-batteries en couches minces sont déjà disponibles dans le commerce. Elles sont constituées, a minima, de couches empilées d'anode, d'électrolyte et de cathode prises en sandwich entre deux collecteurs de courant métalliques. Ces micro-batteries au lithium ont de fait une épaisseur très faible (quelques dizaines de microns au total) et leur densité d'énergie surfacique n'est que de 0,5 mWh.cm<sup>-2</sup>. Les moyens d'augmenter celle-ci sont soit d'augmenter la tension – mais au-delà de 5 V les matériaux restent encore à découvrir –, soit d'augmenter la capacité de stockage via une augmentation de l'épaisseur – qui est aussi limitée, notamment par des soucis de tenue mécanique lors des cycles d'insertion/désinsertion menant à une délamination des couches. La dernière solution consiste à structurer le substrat pour créer des architectures 3D qui augmentent la quantité de matériau actif des électrodes de la micro-batterie au lithium par unité de surface, tout en maintenant une empreinte surfacique faible. Nous avons développé une approche où le wafer de silicium est « usiné » pour fabriquer une structure tridimensionnelle, robuste, à base de piliers, de tubes, simples ou doubles (figure 2) qui serviront d'ancrage aux matériaux actifs de la micro-batterie 3D Li-ion tout solide [2-3]. Cette gravure profonde permet d'atteindre un gain de surface proche de 100, sans dénaturer son empreinte surfacique : une micro-batterie 3D de type Li-ion présentant une empreinte surfacique de 1 mm<sup>2</sup> développera donc l'équivalent d'une surface de 100 mm<sup>2</sup>.

Un défi majeur pour atteindre une densité d'énergie surfacique élevée est l'intégration des matériaux des batteries conventionnelles dans la conception d'électrodes 3D. En effet, les propriétés chimiques et le traitement à haute température

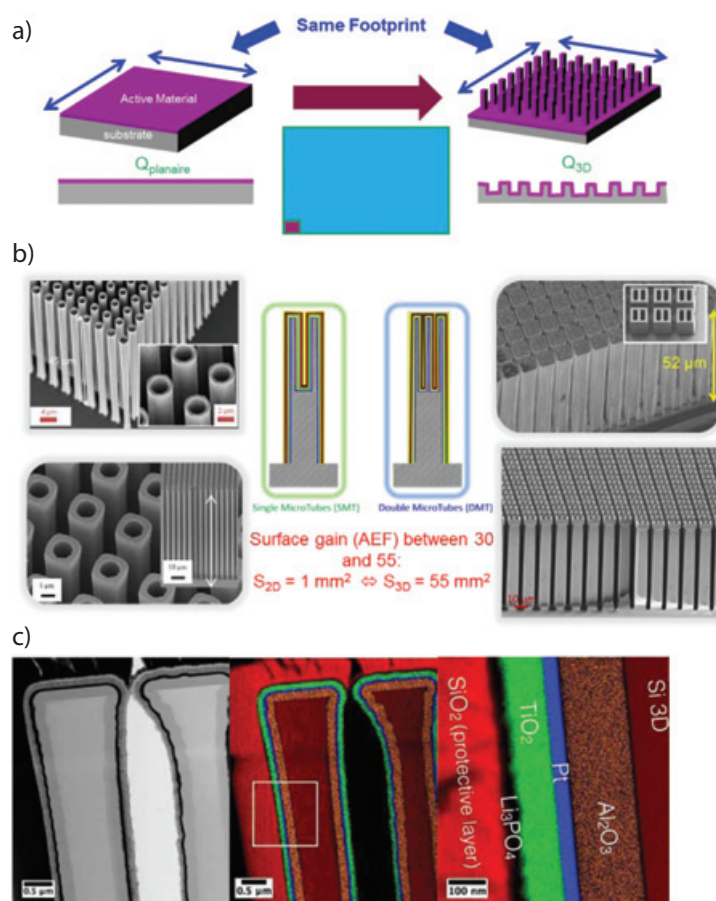


Figure 2 - a) Micro-batteries Li-ion en configuration « standard » 2D (à gauche) et 3D (à droite) ayant la même empreinte surfacique, mais présentant un gain de surface de 50 pour la 3D. b) Image MEB de quelques exemples types d'architecture 3D gravables dans un substrat de silicium (des tubes de sections circulaires, carrées, des doubles tubes). c) Image par microscopie électronique en transmission d'un double microtube et micro-cartographie chimique montrant les différentes couches de l'empilement (zone zoomée à droite).

des batteries conventionnelles sont souvent incompatibles avec l'électronique qui partage le même support (le substrat de silicium lui-même) que la micro-batterie Li-ion [4-5]. Le principal défi technologique consiste à déposer les différents matériaux en couches minces qui composent la micro-batterie rechargeable sur ces structures 3D, de façon uniforme et conforme. Grâce à la technologie de dépôt de couches atomiques (ALD) [6], les matériaux ont parfaitement pris la forme 3D du modèle, sans se toucher ou boucher les tubes utilisés pour démultiplier la surface active. Le principe de base de l'ALD consiste à exposer une surface, tour à tour à différents précurseurs chimiques, afin d'obtenir des couches ultra-minces. L'énorme avantage de cette technique est de pouvoir déposer des couches très fines sur des surfaces présentant un très fort rapport d'aspect (des creux et des bosses), telles que nos micro-tubes 3D usinés dans du silicium. Après optimisation des paramètres de dépôt sur des substrats 2D [7-8], plus simples, nous avons ainsi déposé sur notre squelette en silicium plusieurs couches fonctionnelles (figure 2) [4] : un film mince isolant (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en orange), un collecteur de courant (Pt, en bleu), une électrode négative (TiO<sub>2</sub>, en vert) et un électrolyte solide (Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, en noir). C'est à cette étape que les techniques avancées de caractérisation, habituelles en chimie du solide – plus rares en micro-électronique –, entrent en jeu. Nous avons ainsi utilisé et adapté des mesures en microscopie électronique (balayage et transmission), en diffraction des rayons X, en tomographie X,



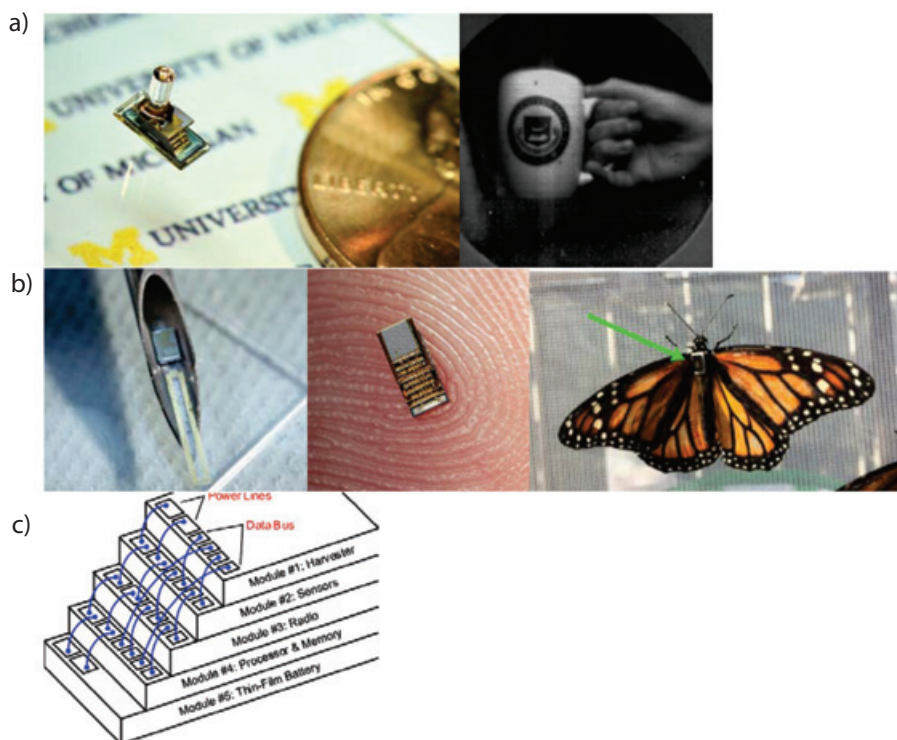


Figure 3 - Le Michigan Micro Mote ( $M^3$ ), le plus petit ordinateur autonome du monde : a) photographie du capteur à côté d'un penny et image prise par le capteur [10] ; b)  $M^3$  inséré dans une aiguille, prêt à être implanté, sur un doigt, et sur un papillon monarque ; c) vue schématique du capteur avec ses différents modules (la micro-batterie est en bas). © University of Michigan.

en XPS, en spectroscopie Raman, etc. Les différentes analyses et caractérisations montrent que les couches successives sont d'excellente qualité, montrant une conformité de près de 100 %. Les interfaces sont « propres » (pas d'interdiffusion entre les différents éléments chimiques), sans trous, fissures ou autres fentes qui entraîneraient des courts-circuits.

### Pour quelles applications ?

Ces micro-batteries 3D Li-ion qui délivrent maintenant suffisamment d'énergie peuvent ensuite être intégrées dans des dispositifs complets dont l'utilité est au-delà du « wow cool, c'est tout petit ! ». Ainsi à l'Université du Michigan, un ultramini-ordinateur, le Michigan Micro Mote ( $M^3$ ), de  $1,5 \text{ mm}^3$  de volume, a été annoncé [9-10]. Il embarque, en plus d'une micro-batterie planaire, une cellule photovoltaïque pour recharger la batterie, toute l'électronique nécessaire à mesurer et transmettre des informations de température, de pression ou des images (figure 3). Pour quelle utilité ? Premièrement, une fois ces micro-dispositifs encapsulés dans une matrice biocompatible, ils sont implantables dans le corps pour surveiller les maladies. Plus le capteur implanté est petit, plus le corps réagit bien à ce qui lui est implanté. Cela facilite également l'acte d'implantation – vous pouvez par exemple implanter avec une seringue plutôt que de devoir opérer [11] (figure 3b). La première version du  $M^3$  a été implantée dans des souris porteuses de tumeurs cancéreuses [12-13] ; les médecins utilisent le dispositif pour mesurer la réaction des tumeurs au traitement de chimiothérapie. Une autre maladie étudiée est le glaucome [14] ; pour le Pr Blaauw de l'Université de Michigan, le « papa » du Micro Mote : « Il y a un réel besoin de mesurer la pression à l'intérieur de l'œil pour la gestion du glaucome [...] et évidemment, pour qu'une chose soit implantée dans l'œil, elle doit être extrêmement petite – un millimètre

ou moins ». Le Micro Mote  $M^3$  est aussi utilisé dans diverses applications environnementales, notamment pour suivre la voie migratoire des papillons monarques ou pour mesurer les conditions des réservoirs de pétrole [15] (figure 3b).

Maintenant que des micro-batteries Li-ion performantes permettent de mesurer et transmettre des informations pertinentes, il ne reste plus qu'à inventer les applications futures de ces dispositifs ! C'est un gros travail pour quelque chose qu'on ne peut qu'à peine voir à l'œil nu...

[1] G. Bell, Bell's law for the birth and death of computer classes, *Communications of the ACM*, **2008**, 51(1), p. 86-94.

[2] E. Eustache, *Microsystèmes de stockage d'énergie sur substrat 3D*, Thèse de doctorat, Univ. Nantes, **2016**.

[3] E. Eustache, P. Tilmant *et al.*, Silicon-microtube scaffold decorated with anatase  $\text{TiO}_2$  as a negative electrode for a 3D lithium-ion microbattery, *Adv. Energy Mater.*, **2014**, 4(8), 1301612.

[4] M. Létiche, E. Eustache *et al.*, Atomic layer deposition of functional layers for on chip 3D Li-ion all solid state microbattery, *Adv. Energy Mater.*, **2017**, 7(2), 1601402.

[5] M. Létiche, *Elaboration de matériaux pour microbatterie 3D Li-ion par dépôt de couches minces atomiques (ALD) et caractérisations structurales operando*, Thèse de doctorat, Univ. Lille, **2016**.

[6] V. Cremers, R.L. Puurunen, J. Dendooven, Conformality in atomic layer deposition: current status overview of analysis and modelling

featured, *App. Phys. Rev.*, **2019**, 6, 21302.

[7] M. Létiche, M. Hallot *et al.*, Tuning the cation ordering with the deposition pressure in sputtered  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  thin film deposited on functional current collectors for Li-ion microbattery applications, *Chem. Mater.*, **2017**, 29(14), p. 6044-57.

[8] M. Hallot, A. Demortière, P. Roussel, C. Lethien, Sputtered  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  thin films for Li-ion micro-batteries with high energy and rate capabilities, *Energy Storage Mater.*, **2018**, 15, p. 396-406.

[9] S. Oh, D. Blaauw, D. Sylvester, The Internet of tiny things: recent advances of millimeter-scale computing, *IEEE Design and Test*, **2019**, 36(2), p. 65-72

[10] L. Kim, Y. Lee *et al.*, A millimeter-scale wireless imaging system with continuous motion detection and energy harvesting, *IEEE Symposium on VLSI Circuits, Digest of Technical Papers*, **2014**, 1, p. 1.

[11] S. Oh, Y. Lee *et al.*, A dual-slope capacitance-to-digital converter integrated in an implantable pressure-sensing system, *IEEE J. Solid-State Circuits*, **2015**, 50(7), p. 1581-91.

[12] I. Lee, Y. Kim *et al.*, Circuit techniques for miniaturized biomedical sensors, *Proceedings of the IEEE 2014 Custom Integrated Circuits Conference*, **2014**, p. 6946070.

[13] H. Rahmani, A. Babakhani, A 1.6mm3 wirelessly powered reconfigurable FDD radio with on-chip antennas achieving 4.7 pJ/b TX and 1 pJ/b RX energy efficiencies for medical implants, *Custom Integrated Circuits Conference (CICC)*, **2020**, IEEE, p. 1.

[14] K. Kim, J.O. Lee *et al.*, Real-time in vivo intraocular pressure monitoring using an optomechanical implant and an artificial neural network, *Sensors Journal IEEE*, **2017**, 17(22), p. 7394-404.

[15] <https://phys.org/news/2020-10-tracking-monarch-butterfly-migration-world.html>

#### Pascal ROUSSEL\*

Directeur de recherche au CNRS, Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS, UMR 8181 CNRS), Université de Lille, Centrale Lille.

#### Christophe LETHIEN,

Professeur à Polytech'Lille, chercheur à l'Institut d'Électronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN, UMR 8520 CNRS-Université de Lille), membre du RS2E (réseau français sur le stockage électrochimique de l'énergie).

\* pascal.rousseau@univ.lille.fr

## Solutions pour un stockage électrochimique innovant et éco-responsable

### Les molécules et matériaux organiques redox

**Résumé** Alors que le monde évolue vers une mobilité électrique accrue et la production d'électricité décarbonée, nous assistons également à une explosion du marché des équipements électroniques et des technologies digitales. En conséquence, la demande en batteries – en particulier de type Li-ion – s'intensifie et des questionnements apparaissent quant à leurs impacts au plan environnemental et à l'accessibilité des ressources. De fait, promouvoir des solutions de stockage électrochimique à base de composés organiques redox peut offrir certaines alternatives. Dans cet article, un aperçu des multiples configurations de cellules « organiques » accessibles est rapporté, couplé à une sélection de systèmes d'électrodes organiques fonctionnant à l'état solide ou en solution pour des électrolytes aqueux ou non.

**Mots-clés** Batterie organique, batterie à circulation, matériaux d'électrode organiques, éco-conception, ingénierie moléculaire.

**Abstract** **Innovative and eco-friendly electrochemical storage solutions: organic molecules and redox materials**  
As the world moves towards electromobility and the production of decarbonized electricity, our modern society is also marked by a boom of electronic devices and digital technologies. The battery market, especially based on Li-ion technology, is intensifying and questions about the supply of rare metals as well as the environmental load are raised. Hence, promoting electrochemical storage solutions based on redox-active organic compounds may offer some opportunities. In this article, an overview of organic cell configurations is reported coupled with a selection of organic electroactive materials operating either in solid state electrodes or in flowed solutions using aqueous or non-aqueous electrolytes.

**Keywords** Organic battery, redox-flow battery, organic electrode materials, eco-design, molecular design.

Début 1900, 38 % du parc automobile naissant aux États-Unis étaient constitués de véhicules électriques (VE), fruit du développement au milieu du XIX<sup>e</sup> siècle du moteur électrique à courant continu et de la première batterie électrique rechargeable plomb-acide. Mais rapidement, les véhicules thermiques se sont imposés, grâce à leurs performances (autonomie, flexibilité) et à une époque où le pétrole et ses dérivés devenaient largement disponibles et bon marché. Il faudra ensuite attendre près d'un siècle pour voir poindre la tentative d'une ré-inversion du marché sous l'impulsion de politiques incitatives nationales justifiées par des enjeux environnementaux car un VE reste en effet encore 30 % plus cher à l'achat pour une autonomie nettement plus faible. Aujourd'hui plus qu'hier, l'urgence climatique force à reconsidérer certaines logiques économiques, notamment en explorant les multiples atouts des batteries « organiques ».

### La chimie redox « inorganique » au cœur des piles et batteries électriques d'aujourd'hui

Galvani publiait en 1791 ce qu'il qualifiait d'« *électricité animale* » le phénomène de contraction du muscle d'une patte de grenouille lorsque son système nerveux était connecté à deux disques constitués de métaux différents. Peu de temps après, inspiré par cette découverte, Volta substitua à la patte de l'animal un feutre imbibé de saumure. Le premier générateur électrochimique était né, alors non rechargeable, avec la pile électrique voltaïque. Il s'en suivra de multiples variantes et améliorations au vu de la diversité des éléments

métalliques accessibles incluant la mise au point de systèmes rechargeables (accumulateurs<sup>(1)</sup>) comme la batterie plomb-acide dès 1849.

Depuis, piles et batteries de toutes sortes reposent sur l'exploitation de la réactivité redox de composés « inorganiques », principalement métalliques et à l'état solide. Le marché mondial des batteries est celui qui est en plus forte croissance ; il a doublé depuis 2000 pour atteindre plus de 500 GWh aujourd'hui. Le stockage de l'électricité est en effet un enjeu de taille pour plusieurs raisons. Il est maintenant associé à la cause environnementale avec l'intégration croissante des énergies renouvelables intermittentes dans les réseaux électriques et le déploiement de la mobilité électrique. Mais il reste sous-tendu à cette logique de croissance économique via les technologies de l'information et autres systèmes connectés qui se multiplient, tout comme le nombre d'utilisateurs qui en sont friands et dépendants. La part du marché détenue par les batteries plomb-acide reste, en termes d'énergie stockée, prépondérante à plus de deux tiers suivie par la technologie Li-ion, plus récente (première commercialisation en 1991) mais dont la densité d'énergie est largement supérieure. Bien qu'intrinsèquement plus coûteuse, les effets d'économies d'échelle (notamment) accroissent toujours plus son avantage sur les autres technologies, rendant plus difficile l'émergence d'une technologie concurrente à moyen terme. Leur prix a baissé de 85 % entre 2010 et 2018 (de 1 100 à 170 US\$/kWh) et certains pronostiquent un prix de 100 US\$/kWh d'ici quelques années. Bloomberg estime une demande en Li-ion atteignant 1 800 GWh d'ici 2030 du fait du développement de la mobilité électrique

à l'échelle mondiale, notamment en Chine [1]. Mais l'utilisation exclusive de la chimie redox inorganique peut poser quelques questionnements dans le cadre d'un déploiement massif et planétaire des batteries, en particulier Li-ion [2]. En effet, les éléments métalliques à la base des matériaux électroactifs inorganiques sont généralement issus de ressources naturelles rares, obtenus par des opérations minières destructrices et énergivores, avec des effets néfastes sur l'environnement, en particulier lorsque l'élément chimique est toxique. Plusieurs étapes de raffinage et des réactions de synthèse à haute température sont aussi nécessaires pour obtenir le matériau d'électrode final.

## Impact environnemental et réglementation

Des données récentes et pertinentes ont été fournies par Dehghani-Sanij et *coll.* dans un examen instructif et complet sur l'impact environnemental des batteries sur les personnes et la planète du fait de l'usage intensif de métaux [3]. Par ailleurs, une compilation d'analyses de cycle de vie (ACV) menées sur les batteries Li-ion [4] a montré qu'en moyenne une demande d'énergie cumulée de 328 kWh est nécessaire pour le stockage de 1 kWh, produisant des émissions de gaz à effet de serre (GES) de 110 kg d'équivalents CO<sub>2</sub> et sans pour autant inclure l'étape de recyclage dans les calculs !

Les sources de matières premières étant limitées sur Terre et leurs approvisionnements incertains ou difficiles en raison de complexités d'excavation et de tensions géopolitiques [2], on peut penser que la nécessité d'assurer leurs approvisionnements devrait logiquement et positivement inciter la collecte, le recyclage et le ré-emploi en seconde vie des batteries usagées. Malheureusement, la plupart des pays n'ont aucune réglementation spécifique concernant leur fin de vie. Le recyclage des batteries Li-ion est encore aujourd'hui limité à moins de 3 % du fait d'un défaut de réglementations internationales. Les investissements en R & D misent d'abord sur une amélioration des performances des batteries Li-ion tandis que leurs processus de recyclage restent encore essentiellement dictés par une logique de profits économiques. En effet, la composition chimique complexe des différentes batteries Li-ion (Co, Ni, Li, Mn, Fe, etc.) complique leur recyclage, expliquant pourquoi le lithium n'est même pas valorisé et que les procédés pyrométallurgiques (> 1 400 °C) sont actuellement privilégiés. De plus, la teneur en cobalt (l'élément de plus grande valeur marchande) est largement diminuée dans les nouvelles chimies d'électrodes positives à base d'oxydes lamellaires de type Li[Ni<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Mn<sub>z</sub>]O<sub>2</sub>, ce qui n'est pas en faveur de l'équation purement économique du recyclage. Dans l'Union européenne, les obligations réglementaires spécifiques concernant les batteries en fin de vie sont dictées par la directive 2006/66/CE [5], qui met en place une filière à responsabilité élargie du producteur, des objectifs de recyclage et pousse à une écoconception. Une révision de la directive batteries est d'ailleurs prévue pour 2022, mais c'est évidemment au niveau mondial que les actions devraient être harmonisées. Finalement, l'Agence internationale de l'énergie a souligné que les besoins en batteries Li-ion pour les VE sont tels que la matière première devra être fournie par l'extraction minière au moins jusqu'en 2030, indépendamment de la collecte et du recyclage des batteries usagées car leur durée de vie de l'ordre de dix ans maintiendra la plupart d'entre elles en service.

## L'apport de la chimie redox « organique » pour le stockage électrochimique

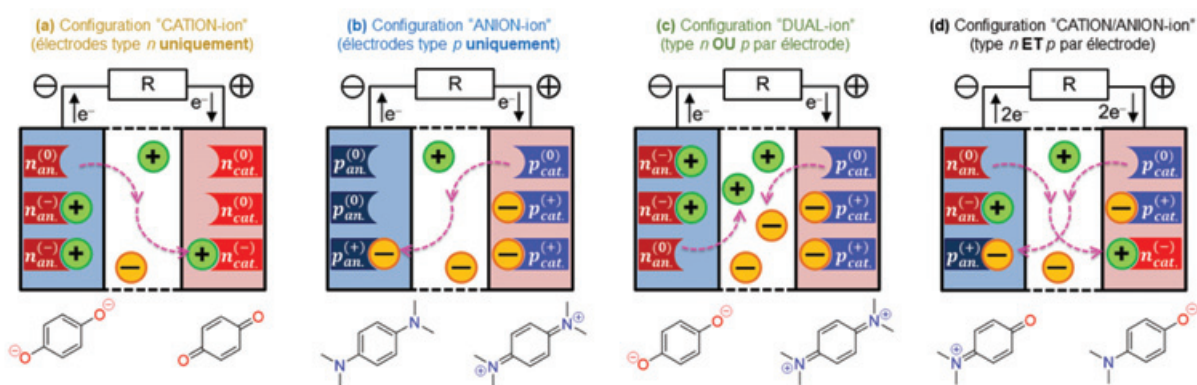
Face à ces nouveaux défis, il est naturel de s'interroger sur les potentialités que pourrait offrir l'autre domaine de la chimie, celui qui est qualifié d'organique et à la base du vivant. Si les pionniers de l'électricité « chimique » avaient mis le doigt sur la réactivité redox réversible des métaux, il faudra attendre le début du XX<sup>e</sup> siècle pour l'observer également en chimie organique ; la nécessité d'avoir un système multi-atomes avec délocalisation possible des électrons en est certainement la raison. Comme nous l'avons discuté dans un numéro précédent [6], concevoir des batteries rechargeables usant de systèmes organiques efficaces permettrait d'accéder à une nouvelle génération de solutions de stockage plus durables à l'échelle de la matière active même, tout en assurant une complémentarité aux batteries inorganiques conventionnelles.

Constitués d'éléments naturellement abondants (C, H, O, N, voire S), les matériaux organiques s'élaborent au moyen d'une chimie de synthèse faiblement énergivore et peuvent être potentiellement biosourcés [7]. Après usage, ils se détruisent facilement par combustion, voire se recyclent. L'ingénierie moléculaire organique donne aujourd'hui accès à une grande flexibilité au niveau de l'assemblage de ces éléments, permettant d'agir sur les effets électroniques intramoléculaires d'un centre redox d'intérêt et *in fine* sur la valeur de son potentiel redox ; ces effets électroniques pouvant même être amplifiés à l'état solide [8]. De plus, deux mécanismes de stockage électrochimique réversibles peuvent être utilisés individuellement ou combinés : les réactions d'électrode de « type *n* », qui impliquent après transfert de charge une compensation ionique au moyen de cations (comme le Li-ion conventionnel), et les réactions d'électrode de « type *p* », qui impliquent des anions (*figure 1*) ; ce second mécanisme étant quasiment inexistant dans les composés inorganiques. Enfin, ces composés offrent de nouvelles opportunités technologiques en termes d'applications, que ce soit en cellules conventionnelles à électrodes solides (batteries souples pour l'électronique embarquée, batteries biodégradables et/ou jetables pour le marché des emballages, etc.) ou dans des systèmes de stockage à circulation (« redox-flow batteries », RFB) en milieu électrolytique aqueux et non aqueux, comme nous le verrons ci-après.

Les atouts sont là mais le développement des batteries organiques en est clairement à ses débuts par rapport à plus de 150 ans de recherches intensives et d'innovations dédiées aux batteries conventionnelles inorganiques. Avant 2000, la littérature sur le sujet était clairement limitée et axée sur les polymères conducteurs suite à leur découverte à la fin des années 1970. C'est ainsi qu'une première tentative de commercialisation est apparue avec deux types de petites cellules dual-ion (*figure 1c*) métal-organique produites par Varta Corp. et Bridgestone Corp. [9], mais au moment où le Li-ion faisait son entrée sur le marché. Une nouvelle classe de polymères (non conjugués) à base de radicaux nitroxyle stabilisés (type *p*) a émergé au début des années 2000 grâce aux efforts conjoints de NEC Corp. et du groupe de Nishide au Japon [2, 10]. Ces études ont conduit au développement des batteries dites à radicaux organiques (ORB) qui se caractérisent par d'excellentes performances en puissance. Mais il est un fait avéré, les composés organiques ne pourront supplanter les matériaux inorganiques si on ne prend comme seul



## ❖ CONFIGURATIONS DE CELLULE :



## ❖ EXEMPLES DE RÉACTIVITÉ ÉLECTROCHIMIQUE (type *n* et type *p*) :

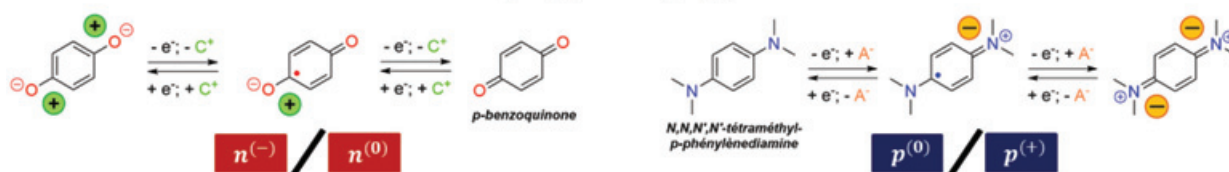


Figure 1 - Représentation schématique des configurations de cellules accessibles par l'usage de composés d'électrodes organiques de types *n* et *p* utilisés séparément (a-c) ou combinés à l'échelle moléculaire (d) dans le cas de composés électroactifs solides fonctionnant en milieu aqueux ou non. La *p*-benzoquinone et la *N,N,N',N'*-tétraméthyl-*p*-phénylènediamine sont prises comme exemples typiques de la réactivité électrochimique réversible, respectivement, d'un système *n* et d'un système *p*.

critère que la densité d'énergie volumique car leurs masses volumiques flirtent avec les  $1,5 \text{ g/cm}^3$ , soit 4 à 5 fois moins que les matériaux d'électrode inorganiques. Un autre inconvénient réside dans leur tendance à se solubiliser dans les électrolytes liquides (ce qui devient par contre un atout dans le cas des RFB), mais le recours à des électrolytes solides pourrait lever cette limitation.

En seulement dix ans, plus de 50 articles de revue ont été publiés en raison d'une nette intensification des recherches et des multiples combinaisons moléculaires couplées à plusieurs configurations de cellules accessibles (figure 1), y compris pour des RFB. Aujourd'hui, nous assistons à un développement important de petits prototypes de batteries « tout organique » ou hybrides (organique/inorganique) à l'échelle du laboratoire, mais aussi de démonstrateurs en ce qui concerne les RFB. Nous illustrons ici ces avancées récentes par la présentation de quelques exemples choisis (le lecteur trouvera une description complète et documentée du domaine dans une revue récente [2]).

## Exemples de matériaux organiques redox

### Pour des batteries non aqueuses à compensation cationique (type *n*)

Conceptuellement, il est possible de concevoir une batterie Li-ion (compensation cationique par  $\text{Li}^+$ ) organique sur la base de polymères ou de composés d'insertion organiques (figure 1a). Bien que du lithium soit encore présent dans cette configuration de cellule, il se récupère facilement par combustion (par formation de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , notamment). Ainsi, Chen *et coll.* ont obtenu des performances intéressantes sur près de 500 cycles à partir d'une cellule symétrique à base de  $\text{Li}_4\text{C}_8\text{H}_2\text{O}_6$  mais pour une tension encore limitée à 1,8 V, valeur à comparer aux 3,8 V du Li-ion commercial [11]. En système

Li-ion hybride, Ogihara *et coll.* ont utilisé un sel lithié de l'acide naphthalène-2,6-dicarboxylique comme matériau d'électrode négative face au matériau inorganique haut potentiel  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  [12]. Avec cette fois une tension de sortie de 3,9 V, la cellule résultante est capable de fournir 300 Wh/kg d'électrodes. En demi-cellule (Li métal à l'électrode négative), le matériau d'électrode positive n'a pas besoin de renfermer d'ions lithium si bien que de multiples systèmes électroactifs de la famille des quinones ont pu être testés car faciles à préparer. Par exemple, le simple polymère obtenu à partir de la 1,4-dichloroanthraquinone donne un film stable, utilisé tel quel en tant qu'électrode positive [13]. Ce polymère est capable de stocker réversiblement deux ions lithium par unité formulaire ( $\approx 260 \text{ mAh/g}_{\text{polymère}}$ ), avec une stabilité dans le temps remarquable puisque les performances de cet assemblage ont été rapportées pour 1 000 cycles de charge-décharge consécutifs.

En outre, un atout incomparable des matériaux organiques est leur relative flexibilité structurale (nombreuses liaisons faibles) permettant à un même matériau d'accommoder à l'état solide différents cations permettant d'exploiter aussi bien un cation lithium que sodium ou potassium, voire même des cations multivalents. Ainsi, Shaijumon *et coll.* ont rapporté une batterie Na-ion « tout organique » constituée à l'électrode positive d'un polyimide préparé à partir de l'acide pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique et du sel sodé de l'acide téréphtalique pour l'électrode négative [14]. La cellule est caractérisée par une tension de sortie de 1,35 V et une capacité initiale de 73 mAh par gramme de matériaux actifs contenus dans les deux électrodes. Une seconde illustration de cette grande flexibilité peut être aussi appréciée dans une configuration de batterie de type K-ion. Lee *et coll.* ont utilisé le même matériau d'électrode positive et le sel de dipotassium de l'acide téréphtalique comme électrode négative [15].

La cellule ainsi obtenue affiche un potentiel moyen de 1,75 V pour une capacité initiale d'environ 120 mAh par gramme de matériau d'électrode positive.

Néanmoins, tous ces alcalins (lithium, sodium, potassium) sont limités à l'échange d'un seul électron entre leur forme ionique et leur forme métallique. L'intérêt pour les batteries basées sur des métaux multivalents tels que le magnésium et l'aluminium est, outre leur abondance à la surface de la croûte terrestre et leur absence de toxicité, la potentialité d'obtenir des batteries à forte densité d'énergie volumique (si le fonctionnement de l'électrode négative implique le métal correspondant selon la demi-réaction  $M^{n+} + n e^- \rightleftharpoons M^0$ ). Toutefois, les développements récents des batteries au magnésium ont permis de montrer que lorsque l'électrolyte contient du chlore, le mécanisme électrochimique à l'électrode positive implique l'insertion de  $MgCl^+$  plutôt que  $Mg^{2+}$ , limitant *de facto* les échanges à un seul électron et réduisant ainsi les capacités atteignables. Grâce à un électrolyte non chloré (une solution de  $Mg(CB_{11}H_{12})_2$  dissous dans un mélange de 1,3-dioxolane et de 1,2-diméthoxyéthane), Yao *et coll.* ont pu réversiblement insérer  $Mg^{2+}$  dans la poly(1,4-anthraquinone) [16]. Cette cellule est caractérisée par une capacité d'environ 130 mAh/g<sub>polymère</sub> après 100 cycles. La situation est encore plus complexe dans le cas des batteries à l'aluminium, car selon les matériaux ou l'électrolyte utilisé, c'est  $AlCl_2^+$  ou  $AlCl_2^+$  qui peut être inséré à la place de  $Al^{3+}$  [2].

#### Pour des batteries aqueuses sécuritaires et bas coût

Le couplage entre matériaux d'électrode organiques et électrolyte aqueux permet d'envisager la fabrication de batteries intrinsèquement sécuritaires et bon marché ; on peut effectivement viser un prix de 4-6 US\$/kg de composé organique. Comme indiqué précédemment, les matériaux électroactifs organiques peuvent fonctionner avec de nombreux sels électrolytiques tout en offrant la possibilité de sélectionner diverses chimies de batteries aqueuses (notamment à différents pH). Ainsi Yao *et coll.* ont montré que le pyrène-4,5,9,10-tétraone (PTO) et sa forme polymérisée (PPTO) peuvent avantageusement remplacer l'électrode négative au Pb dans une batterie plomb-acide ou l'électrode positive de  $LiCoO_2$  dans une batterie Li-ion aqueuse à pH 13 [17]. En milieu neutre, une cellule intégrant PPTO, le polymère de PTO, et  $LiMn_2O_4$  peut effectuer plus de 3 000 cycles (3 500 heures), avec une densité d'énergie qui serait de l'ordre de 45 Wh/kg pour une batterie complète (soit environ 1,5 fois plus qu'une batterie plomb-acide). Une autre quinone, la calix[4]quinone, combinée à une électrode négative de zinc – dont la forte capacité, le potentiel, le prix de 2 US\$/kg et l'abondance en font une des électrodes négatives de batterie aqueuse les plus prometteuses – permet d'augmenter sensiblement la densité d'énergie à 80 Wh/kg sur environ 1 000 cycles [18]. La grande flexibilité de la chimie organique a par ailleurs permis d'élaborer un matériau caractérisé par l'association périodique de deux groupements chimiques électroactifs dans une structure oligomère di-bloc : une unité viologène (type *p*) et une unité naphthalène diimide (type *n*) (notée pour simplifier DNV sur la *figure 2*). Nous avons pu montrer que ces deux entités présentent des potentiels de fonctionnement proches, ce qui permet un échange simultané d'anions et de cations avec l'électrolyte (*figure 1d*) lors de la charge/décharge [19].

Une autre propriété intéressante est son fonctionnement possible avec une grande variété de cations et d'anions pour

assurer la compensation de charge. L'eau de mer par exemple est une déclinaison possible d'électrolyte. Cet oligomère a pu effectuer 3 000 cycles de charge-décharge (par rapport à une contre-électrode en carbone) dans l'eau de mer, permettant d'imaginer des applications associées à des batteries immergées dans l'océan ou fixées à des coques de bateau. Si l'eau de mer est substituée par un électrolyte plus concentré, le DNV peut réaliser près de 7 000 cycles de charge/décharge et plus de 1 600 cycles si on utilise un autre matériau organique à l'électrode positive (le 4-hydroxy TEMPO benzoate, noté 4HTB sur la *figure 2*; TEMPO = (2,2,6,6-tétraméthylpipéridin-1-yl)oxyl) [20]. Pour démontrer davantage la praticabilité du système, des électrodes millimétriques (c'est-à-dire environ 10 fois plus épaisses que celles des batteries au Li commercialisées) ont été évaluées dans des cellules poche avec des charges et décharges de 8 heures chacune. Ces dernières délivrent une densité d'énergie qui serait d'environ 20 Wh/kg (environ les deux tiers d'une batterie plomb-acide) en extrapolant à une batterie complète.

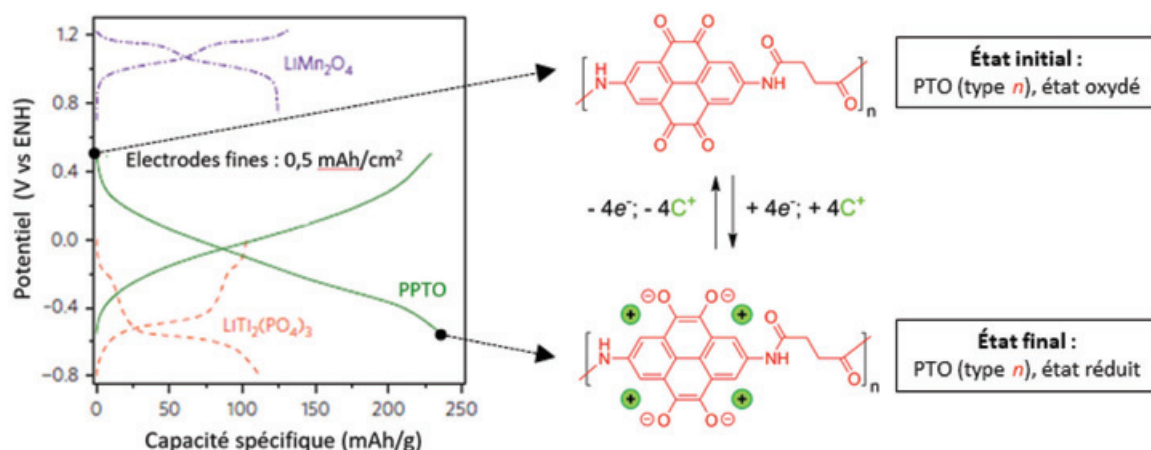
Une dernière propriété remarquable de cet oligomère di-bloc est sa faible résistance au transport des électrons. En effet, faute d'une faible conductivité électronique, la très grande majorité des matériaux organiques utilisés pour les batteries requièrent l'ajout d'une quantité significative de carbone conducteur dans l'électrode (15-30 % en masse) pour pouvoir fonctionner à une vitesse de charge/décharge raisonnable. En revanche, la conductivité électronique du DNV est suffisamment élevée pour qu'il puisse fonctionner à 55 % de ses performances maximales sans aucun ajout d'additif conducteur et à 100 % avec seulement 10 % de carbone.

### Les batteries organiques à circulation pour le stockage stationnaire : l'étape du démonstrateur atteinte

#### Spécificités de constitution des RFB

Bien que nous ayons déjà décrit les différents assemblages de batterie à électrodes solides (*figure 1*), certains détails complémentaires sont nécessaires pour mieux saisir les spécificités des RFB. Elles se composent de trois composants principaux : une cellule de conversion électrochimique intégrant les pôles (+) et (-), des réservoirs pour stocker les solutions électroactives (négolyte pour l'électrode négative et posolyte pour la positive) et des pompes pour permettre la circulation de ces solutions à travers la cellule (*figure 3*). Comparativement aux batteries à électrodes solides (*figure 1*), l'avantage des RFB réside dans leur capacité à pouvoir dissocier la puissance délivrée – qui dépend de la surface de l'électrode et du nombre de cellules intégrées – et l'énergie – qui dépend du volume des réservoirs. Si elle peut paraître simple, cette technologie se heurte cependant à un grand nombre de difficultés. Les composés électroactifs doivent être le plus soluble possible de façon à augmenter la quantité d'électrons échangés par volume de solution. Cette optimisation tend cependant à augmenter la viscosité des fluides électrolytiques, ce qui peut engendrer une chute de conductivité ionique et par conséquent du rendement énergétique. Enfin, le cœur de cellule requiert l'utilisation d'une membrane séparatrice conductrice d'ions. Cette dernière est en effet nécessaire pour éviter le mélange entre les matériaux électroactifs du négolyte et le posolyte (situation d'autodécharge). Cependant, le prix, la perméabilité relative et la durabilité de ces membranes dites « échangeuses d'ions » demeurent un des talons

### a) Batterie aqueuse « hybride inorganique (+) / organique (-) »



### b) Batterie aqueuse « tout organique »

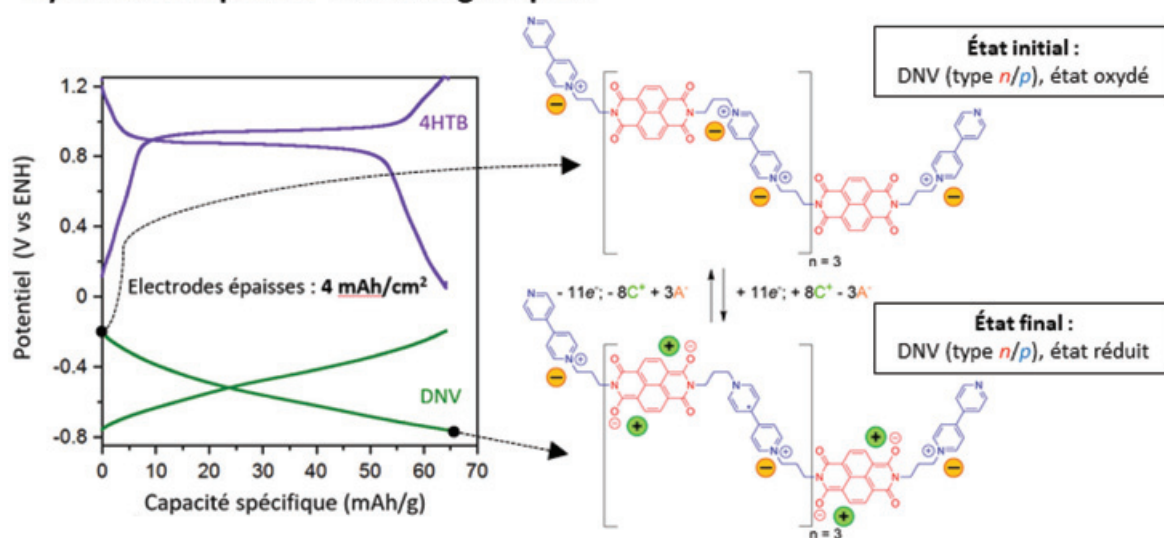


Figure 2 - Propriétés électrochimiques de batteries aqueuses à pH neutre.

a) Le matériau de l'électrode positive, inorganique ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ), est couplé à un matériau de négative organique (PPTO) ou inorganique ( $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ) [17]. Le PPTO permet de stocker une quantité de charges (capacité spécifique) plus de deux fois supérieure à  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  grâce à une réaction impliquant 4 électrons et 4 cations comme indiqué. b) La batterie contient cette fois deux matériaux électroactifs organiques, 4 HTB à la positive et DNV à la négative [20]. Cette cellule peut fonctionner dans l'eau de mer : cation majoritaire en solution =  $\text{Na}^+$  ; anion majoritaire en solution =  $\text{Cl}^-$ .

d'Achille des RFB dont la durée de vie doit être de l'ordre de 20 ans (> 10 000 cycles) pour des questions de rentabilité.

#### Exemples représentatifs de RFB organiques

À ce jour, les RFB commercialisées sont à électrolyte aqueux et contiennent également des composés électroactifs inorganiques solubles tels que le vanadium. Cependant, depuis cinq ans et pour les mêmes raisons que pour les batteries à électrodes solides, l'utilisation de chimies alternatives à base de composés électroactifs organiques solubles connaît un engouement tout particulier. L'étape du démonstrateur industriel est d'ailleurs atteinte pour cette technologie et nous pouvons citer celui de 20 kW annoncé par la startup française Kemiwatt. Cependant, comme les chimies utilisées sont rarement documentées par les industriels, nous avons choisi de résumer les avancées de trois groupes universitaires majeurs dans le domaine.

Aziz *et coll.* ont mené de nombreuses études sur l'utilisation de quinones dans le compartiment négolyte combiné à un posolyte contenant des dérivés de ferrocyanure seuls ou mélangés à du dibrome (RFB hybride) [21-22]. Ainsi, l'utilisation d'antraquinone sulfonée en milieu acide, ou hydroxylé en milieu basique, a permis d'atteindre des concentrations d'électrons supérieures à 1 M. La tension de la cellule de sortie obtenue avec le système complet (0,5 M DHAQ/0,4 M ferrocyanure) est d'environ 1,2 V avec un excellent rendement énergétique (> 80 % à 100 mA/cm<sup>2</sup>) sur 100 cycles. Schubert *et coll.* ont développé une approche combinant des dérivés de méthyl viologène (négolyte) et du nitroxyde à base de TEMPO (posolyte) [23]. L'électrochimie de ces composés est particulièrement réversible et présente une cinétique de transfert électronique très élevée. La tension de cellule, de l'ordre de 1,4 V, est compétitive et l'efficacité coulombique est supérieure à 70 %. De plus, cette équipe a été la première



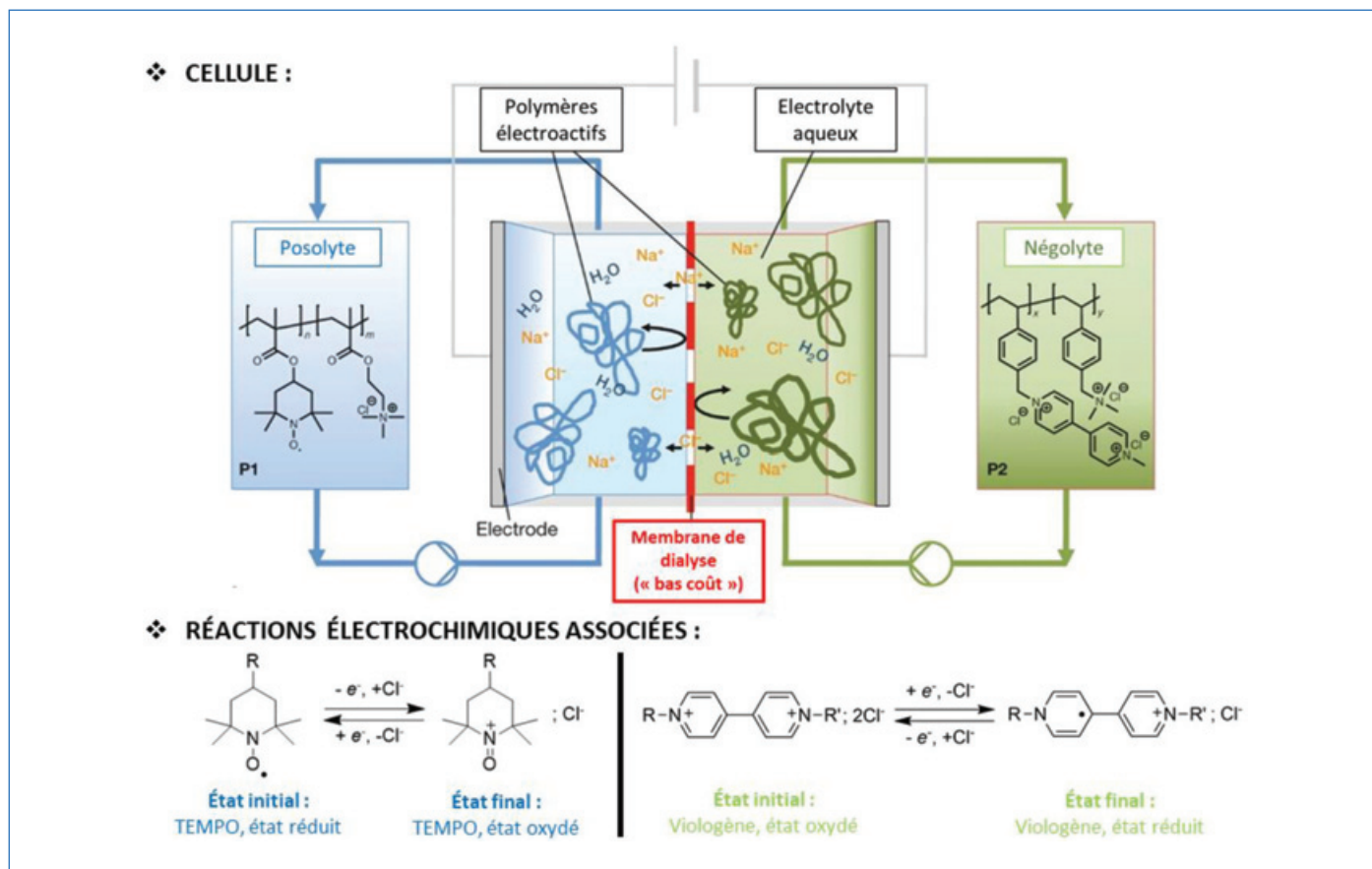


Figure 3 - Représentation schématique d'une RFB à base d'oligomères électroactifs solubles et systèmes électrochimiques associés, dans le cas d'un électrolyte aqueux. Ces derniers sont séparés par une membrane bon marché de dialyse semi-perméable à base de cellulose à exclusion stérique dite « bas coût » qui retient les polymères électroactifs tout en laissant passer les ions du sel électrolytique ; principe de l'exclusion stérique. (adaptée de [23]).

à remplacer la membrane échangeuse d'ions par une simple membrane de dialyse semi-perméable à base de cellulose beaucoup moins onéreuse (figure 3). Dans ce cas, le fonctionnement est rendu possible après polymérisation des molécules électroactives afin de former des objets de taille suffisamment importante pour qu'ils ne puissent pas passer au travers de cette membrane. Enfin, Liu *et coll.* ont investigué plusieurs types de chimie basés principalement sur des dérivés de viologène (négolyte) et des dérivés de ferrocène mélangé à du dibrome (posolyte) [24-25]. La tension de sortie de cette cellule est également d'environ 1,4 V, avec un rendement énergétique proche de 78 % à 40 mA/cm<sup>2</sup>. La stabilité en charge et décharge sur 50 cycles montre une perte de capacité acceptable de 0,11 % par cycle. Des tests complémentaires ont également montré que l'utilisation de nanotubes de carbone déposés à la surface des collecteurs de courant améliore les performances de la cellule, réduisant considérablement les problèmes de surtension et améliorant le rendement énergétique.

## Perspectives

En bref, la versatilité de la chimie organique redox ouvre de nouvelles perspectives d'innovation pour le stockage électrochimique de l'énergie électrique, mais aussi des solutions en termes d'éco-conception et de coût de fabrication. Nous avons ainsi montré la possibilité de réaliser des batteries non aqueuses au moyen de matériaux d'insertion organiques. Récemment, notre groupe a d'ailleurs découvert un matériau lithié organique biosourçable potentiellement

capable de rivaliser avec le composé d'insertion d'électrode positive LiFePO<sub>4</sub> [8]: un premier pas. Côté batteries organiques aqueuses, les potentialités des batteries à électrolyte neutre se sont grandement accrues ces cinq dernières années, tout particulièrement en termes de cyclabilité et de praticabilité. Cependant, à moins d'une rupture de technologie suffisante au plan de la densité d'énergie pour les rendre plus compétitives vis-à-vis des batteries Li-ion commercialement disponibles dont le prix ne cesse de chuter, ce type de batteries restera probablement dédié aux marchés de niche pour lesquels la sécurité est un critère décisif. À court terme, les batteries aqueuses à électrode négative de zinc fonctionnant à un pH neutre semblent les mieux positionnées pour concurrencer les batteries Li-ion, du fait de leur densité d'énergie élevée et de leur prix relativement bas. À plus long terme, l'extension de la fenêtre de potentiel de stabilité thermodynamique des électrolytes aqueux jusqu'à 4 V par utilisation d'électrolytes hyper concentrés paraît être une option intéressante, en particulier si elle peut être réalisée avec des sels supports peu onéreux. Les RFB aqueuses organiques constituent aussi une technologie à fortes potentialités pour le stockage stationnaire et il est vraisemblable qu'un retour commercial du redox organique se fasse via cette application importante.

Mais pour l'heure, les logiques d'investissements misent d'abord sur une amélioration des performances du Li-ion inorganique et la construction de « gigafactory » sans trop se soucier de l'impact environnemental, de la problématique du recyclage et de l'éco-conception. Au début de cet article, nous expliquions que c'est l'argument environnemental et non les

performances qui explique la pénétration du marché des véhicules électriques aujourd'hui. Peut-être qu'une orientation équivalente permettrait-elle de promouvoir l'émergence de solutions batteries « organiques » ? Fait intéressant, Mercedes-Benz a profité du Consumer Electronics Show en janvier 2020 pour présenter le concept-car de véhicule tout électrique VISION AVTR utilisant des batteries organiques compostables et donc entièrement recyclables [26].

(1) Au sens strict, un *accumulateur* est un générateur électrochimique rechargeable par opposition à une *pile*. On appelle *batterie d'accumulateurs*, ou plus communément *batterie*, un ensemble d'accumulateurs électriques reliés entre eux, en série et/ou en parallèle selon l'intensité ou la tension désirée.

[1] [www.bloomberg.com/news/articles/2018-11-19/evs-set-to-become-the-biggest-battery-users](http://www.bloomberg.com/news/articles/2018-11-19/evs-set-to-become-the-biggest-battery-users) (consulté le 20/06/20).

[2] Poizot P. *et al.*, Opportunities and challenges for organic electrodes in electrochemical energy storage, *Chem. Rev.*, **2020**, *120*, p. 6490-6557.

[3] A.R. Dehghani-Sanij, E. Tharumalingam, M.B. Dusseault, R. Fraser, Study of energy storage systems and environmental challenges of batteries, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2019**, *104*, p. 192-208.

[4] J.F. Peters, M. Baumann, B. Zimmermann, J. Braun, M. Weil, The environmental impact of Li-ion batteries and the role of key parameters – A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2017**, *67*, p. 491-506.

[5] <https://ec.europa.eu/environment/waste/batteries/> (consulté le 20/01/21).

[6] P. Poizot, F. Dolhem, Les atouts de la chimie redox organique. Premiers pas vers des accumulateurs à plus faible empreinte environnementale ?, *L'Ac. Chim.*, **2015**, *400-401*, p. 65-67.

[7] P. Poizot, F. Dolhem, Clean energy new deal for a sustainable world: from non-CO<sub>2</sub> generating energy sources to greener electrochemical storage devices, *Energy Environ. Sci.*, **2011**, *4*, p. 2003-2019.

[8] A. Jouhara *et al.*, Raising the redox potential in carboxyphenolatebased positive organic materials via cation substitution, *Nat. Commun.*, **2018**, *9*, 4401.

[9] J.S. Miller, Conducting polymers-materials of commerce, *Adv. Mater.*, **1993**, *5*, p. 671-676.

[10] K. Nakahara, K. Oyaizu, H. Nishide, Organic radical battery approaching practical use, *Chem. Lett.*, **2011**, *40*, p. 222-227.

[11] Q. Zhao, J. Wang, C. Chen, T. Ma, J. Chen, Nanostructured organic electrode materials grown on graphene with covalent-bond interaction for high-rate and ultra-long-life lithium-ion batteries, *Nano Res.*, **2017**, *10*, p. 4245-55.

[12] N. Ogihara *et al.*, Organic dicarboxylate negative electrode materials with remarkably small strain for high-voltage bipolar batteries, *Angew. Chem.*, **2014**, *126*, p. 11651-656.

[13] Z. Song *et al.*, Polyanthraquinone as a reliable organic electrode for stable and fast lithium storage, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, p. 13947-951.

[14] H. Banda, D. Damien, K. Nagarajan, M. Hariharan, M.M. Shaijumon, A polyimide based all-organic sodium ion battery, *J. Mater. Chem. A*, **2015**, *3*, p. 10453-458.

[15] Z. Tong *et al.*, Tailored redox kinetics, electronic structures and electrode/electrolyte interfaces for fast and high energy-density potassium-organic battery, *Adv. Funct. Mater.*, **2020**, *30*, art. 1907656.

[16] H. Dong *et al.*, Directing Mg-storage chemistry in organic polymers toward high-energy Mg batteries, *Joule*, **2019**, *3*, p. 782-793.

[17] Y. Liang *et al.*, Universal quinone electrodes for long cycle life aqueous rechargeable batteries, *Nat. Mater.*, **2017**, *16*, p. 841-848.

[18] Q. Zhao *et al.*, High-capacity aqueous zinc batteries using sustainable quinone electrodes, *Sci. Adv.*, **2018**, *4*, art. 1761.

[19] S. Peticarari *et al.*, Intermixed cation-anion aqueous battery based on an extremely fast and long-cycling di-block bipyridinium-naphthalene diimide oligomer, *Adv. Energy Mater.*, **2019**, *9*, art. 1803688.

[20] S. Peticarari *et al.*, Full organic aqueous battery based on TEMPO small molecule with millimeter-thick electrodes, *Chem. Mater.*, **2019**, *31*, p. 1869-80.

[21] K. Lin *et al.*, Alkaline quinone flow battery, *Science*, **2015**, *349*, p. 1529-32.

[22] Q. Chen, M.R. Gerhardt, L. Hartle, M.J. Aziz, A quinone-bromide flow battery with 1 W/cm<sup>2</sup> power density, *J. Electrochem. Soc.*, **2016**, *163*, p. A5010-013.

[23] T. Janoschka *et al.*, An aqueous, polymer-based redox-flow battery using non-corrosive, safe, and low-cost materials, *Nature*, **2015**, *527*, p. 78-81.

[24] B. Hu, C. DeBruler, Z. Rhodes, T.L. Liu, Long-cycling aqueous organic redox flow battery (AORFB) toward sustainable and safe energy storage, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, p. 1207-14.

[25] J. Luo *et al.*, A 1.51 V pH neutral redox flow battery towards scalable energy storage, *J. Mater. Chem. A*, **2019**, *7*, p. 9130-36.

[26] <https://media.mercedes-benz.be/lambition-du-vision-avtr> (consulté le 20/01/21).

**Philippe POIZOT**\*<sup>1</sup>, professeur, **Joël GAUBICHER**<sup>1</sup>, chargé de recherche, **Stéven RENAULT**<sup>1</sup>, maître de conférences, **Dominique GUYOMARD**<sup>1</sup>, directeur de recherche émérite, et **Franck DOLHEM**<sup>2</sup>, maître de conférences.

<sup>1</sup> Université de Nantes, CNRS (UMR 6502), Institut des Matériaux Jean Rouxel, IMN, Nantes.

<sup>2</sup> Laboratoire de Glycochimie, des Antimicrobiens et des Agroressources (LG2A), CNRS-UMR 7378, Université de Picardie Jules Verne, Institut de Chimie de Picardie (ICP), Amiens.

\* philippe.poizot@cnrs-imn.fr



VISION AVTR, le véhicule tout électrique de Mercedes-Benz (DR). Ses quatre batteries recyclables, proches des roues, sont rechargeables en moins de 15 minutes. Elles développent une capacité de 110 kWh pour une autonomie électrique supérieure à 700 kilomètres.

## Enseignement et formation

### Les 37<sup>e</sup> ONC, une édition exceptionnelle et féminine !



De gauche à droite : Romain, Jules et Jade. © ONC.

Les Olympiades nationales de la chimie (ONC) récompensent chaque année des lycéens pour susciter leur intérêt pour la chimie et faire connaître la contribution de cette discipline à l'évolution de la science et des techniques. Dans un

contexte sanitaire particulier, cette 37<sup>e</sup> édition a réussi à être maintenue, grâce à l'ensemble des acteurs impliqués durant cette année mouvementée : délégués académiques, correspondants industriels, UdPPC, enseignants, jurys... qui ont su s'adapter pour que cette finale nationale ait lieu.

Ainsi 33 lycéens parmi plus de 2 500 jeunes de toute la France et des lycées français de l'étranger ont participé aux épreuves finales du concours national à Paris les 26 et 27 mai dernier sur le thème « **Chimie dans la ville** », un thème qui met en lumière les solutions apportées par la chimie à la lutte contre le changement climatique et à la transition énergétique : recyclage des déchets, réduction de la consommation énergétique des véhicules, transition vers des énergies décarbonées, produits biosourcés pour une production et une consommation plus durables... Le concours « **Parlons Chimie** » s'est quant à lui déroulé le 25 mai par visioconférence où les huit groupes sélectionnés ont pu défendre leur projet devant le jury.

Le palmarès a été dévoilé le 27 mai au lycée d'Arsonval (Saint-Maur-des-Fossés) à l'issue des épreuves scientifiques :

- *Concours scientifique*

1<sup>er</sup> prix : **Jules Nicoud**, Terminale, LP Niepce-Balleure (Chalon-sur-Saône), Académie de Dijon.

2<sup>e</sup> prix : Romain Bothereau, Terminale, Lycée Louis Vincent (Metz), Académie de Nancy-Metz.

3<sup>e</sup> prix : Jade Ntsiegri, Terminale, Lycée Galilée (Franqueville Saint Pierre), Académie de Rouen.

- *Concours « Parlons chimie »*

1<sup>er</sup> prix : Lycée Pierre Mendès France de Tunis, Tunisie (Académie AEFÉ), représenté par Khalil Bibih et Amine Zghal (Première) pour « **Gel Daniels** ».

2<sup>e</sup> prix ex aequo: Lycée Blaise Pascal d'Abidjan, Sénégal (Académie AEFÉ), représenté par Marèse Burtz et Nicolas Dioubaté (Terminale) pour « **Le gel hydro cacaoïque** » ; Lycée Franco Hondurien, Tegucigalpa, Honduras (Académie AEFÉ), représenté par Flavia Antonella Arguelles et Vladimir Herrera Nativie (Première) pour « **Un trésor qui s'ignore** ».

Mention spéciale: « **Les algues au service de la santé** », présenté par Eloïse Menez et Laure-Anne Mocaer, élèves de Première STL au Lycée Charles de Foucauld de Brest (Académie de Rennes).

Parmi les 35 candidats sélectionnés pour la finale nationale (deux n'ont pu se déplacer), 63% étaient des filles – un pourcentage record –, ce qui fait de ces 37<sup>e</sup> Olympiades une édition exceptionnellement féminine, qui augure de belles choses pour la nouvelle thématique des deux concours qui sera « **Chimie et Cosmétique** », dès la rentrée scolaire 2021.

• [Palmarès complet et vidéos des trois projets primés du concours « Parlons Chimie » :](#)

[www.olympiades-chimie.fr/une37e-edition-exceptionnelle-et-feminine](http://www.olympiades-chimie.fr/une37e-edition-exceptionnelle-et-feminine)

### Du côté des Olympiades internationales de chimie...

Quatre étudiants français ont été sélectionnés pour participer en juillet aux IChO 2021 : Alexandre Bloquel, PCSI, Lycée Louis-le-Grand (Paris) ; Théodore Halley, PCSI, Lycée Saint-Louis (Paris) ; Théo Mignen, PCSI, Lycée Montaigne (Bordeaux) et Ruben Tapia, PCSI, Lycée Hoche (Versailles).

Organisé par le Japon, le concours se tiendra à distance en raison des conditions sanitaires.

• [www.olympiades-de-chimie.org](http://www.olympiades-de-chimie.org)

## Industrie

### Renault, Veolia et Solvay unis pour recycler les métaux des batteries en fin de vie

Alors que le nombre de véhicules électriques en circulation devrait passer de 10 millions en 2020 à plus de 100 millions d'ici 2030 dans le monde, un accès stable et responsable aux métaux des batteries constitue un enjeu crucial.

Le consortium créé en septembre 2020 entre Veolia, leader de la gestion des ressources, et Solvay se voit renforcé par l'engagement et l'expérience du groupe Renault en matière d'économie circulaire et de cycle de vie des batteries des véhicules électriques. Fort de l'expertise de Solvay dans l'extraction chimique des métaux de batteries et du savoir-faire acquis depuis dix ans par Veolia dans le démantèlement et le recyclage des batteries Li-ion via des procédés hydrométallurgiques, le partenariat vise la mise en place d'un écosystème circulaire des métaux issus des batteries en Europe.

Les trois partenaires ont pour objectif de constituer une source d'approvisionnement sûre et durable de métaux stratégiques pour les batteries (cobalt, nickel, lithium), en s'appuyant sur leur expertise respective – depuis la collecte des batteries en fin de vie en passant par le démantèlement puis l'extraction et la purification des métaux – et en améliorant les processus mécaniques et hydrométallurgiques existants. Grâce à la combinaison des technologies développées par Solvay et Veolia, les métaux stratégiques seront extraits et purifiés en matériaux de haute pureté prêts à être réutilisés dans la fabrication de nouvelles batteries; ils étaient auparavant récupérés sous une forme destinée à de seules applications métallurgiques. Ce nouveau procédé en boucle fermée contribuera à la réduction de l'empreinte environnementale des futures batteries de véhicules électriques.

Les trois partenaires sont déjà activement engagés dans une phase expérimentale, impliquant la mise en place d'une unité semi-industrielle, qui devrait aboutir à un premier déploiement industriel significatif d'ici trois à quatre ans.

• [Source : Solvay, 18/03/2021.](#)



# Agenda

18-22 juillet 2021

## ICCDU 2021

18<sup>th</sup> International conference  
on carbone dioxide utilization

Virtual event

<http://iccd2021.org>

19-23 juillet 2021

## ICNI 2021

2<sup>nd</sup> International conference  
on noncovalent interactions

Strasbourg

[www.euchems.eu/events/second-international-conference-on-noncovalent-interactions-2021-icni2021](http://www.euchems.eu/events/second-international-conference-on-noncovalent-interactions-2021-icni2021)

25-27 août 2021

## GECO 61

Grande d'études en chimie organique

Virtual event

<https://geco61.sciencesconf.org>

29 août-1<sup>er</sup> septembre 2021

## WiFo 2021

« Chemists create solutions »

Virtual event

[www.wifo2021.de](http://www.wifo2021.de)

30 août-13 septembre 2021

## International Ozone

Association world congress

Virtual event

<https://ioa-pag.org/2021-IOA-World-Congress>

4 septembre 2021

## 10<sup>e</sup> Colloque « De la recherche à l'enseignement »

Paris

Voir p. 70.

<https://urlz.fr/fH1O>

6-10 septembre 2021

## YEuCat better together

Young European Catalysis  
Network event

Ségovie (Espagne)

[www.youngcatalysis.net](http://www.youngcatalysis.net)

12-14 septembre 2021

## 100 years of macromolecular chemistry

Freiburg (Allemagne)

[https://veranstaltungen.gdch.de/tms/frontend/index.cfm?l=9162&sp\\_id=2](https://veranstaltungen.gdch.de/tms/frontend/index.cfm?l=9162&sp_id=2)

12-17 septembre 2021

## Chemreactor 24

International conference  
on chemical reactors

Virtual event

<http://conf.nsc.ru/CR-24>

14-16 septembre 2021

## Pharmatech Cosmetech

Chartres

[www.polepharma.com/blog/%C3%A9v%C3%A9nement/pharmatech-cosmetech-3e-edition](http://www.polepharma.com/blog/%C3%A9v%C3%A9nement/pharmatech-cosmetech-3e-edition)

16 septembre 2021

## Approches innovantes dans la lutte contre l'antibiorésistance

Romainville

<https://asso.adebiotech.org/approches-innovantes-dans-la-lutte-contre-lantibioresistance>

19-24 septembre 2021

## SECO 58

Semaine d'étude de chimie organique

Bussang

[www.congres-seco.fr](http://www.congres-seco.fr)

20-23 septembre 2021

## RCP 21

Rencontres SCF/SFP de chimie-physique

Sète

<https://rcp21.sciencesconf.org>

22-23 septembre 2021

## Salon Analyse industrielle

Paris la Défense

[www.analyse-industrielle.fr](http://www.analyse-industrielle.fr)

23 septembre 2021

## Congrès Goût et arômes

Paris

[www.congres-gout-aromes.fr](http://www.congres-gout-aromes.fr)

23-24 septembre 2021

## Journées de chimie de coordination

Paris

Voir p. 70.

<https://jcc2021.sciencesconf.org>

26-29 septembre 2021

## 5<sup>th</sup> EuGSC

European conference on green  
and sustainable chemistry

Virtual conference

<https://5eugsc.org>

28 septembre-1<sup>er</sup> octobre 2021

## CBSO 2021

28<sup>e</sup> colloque du Club Biocatalyse  
en Synthèse Organique

Lège-Cap-Ferret

<https://cbs2021.sciencesconf.org>

5 octobre 2021

## Quelles transitions pour l'eau face au changement climatique ?

Journée scientifique Toulouse 2021

Toulouse

<https://meteoetclimat.fr/nos-activites/journees-scientifiques/journee-scientifique-occitanie-2021>

5-7 octobre 2021

## Forum Labo Paris

Salon des fournisseurs de matériels  
et services pour le laboratoire

Paris

[www.forumlabo.com](http://www.forumlabo.com)

5-7 octobre 2021

## SEP 2021

Congrès francophone sur les sciences  
séparatives et les couplages de l'AfSep

Paris

[www.sep2021.fr](http://www.sep2021.fr)

11-14 octobre 2021

## Grands instruments pour la physico-chimie moléculaire

Atelier thématique

Asnelles-sur-mer

<https://atelier-gi-emie.sciencesconf.org>

En raison des mesures sanitaires liées au Covid-19, certaines manifestations peuvent être annulées et/ou reportées. Vous trouverez de nombreuses autres manifestations sur le site de la SCF : [www.societechimiquedefrance.fr](http://www.societechimiquedefrance.fr), rubrique Manifestations.

## En direct du Bureau

### Actions innovantes : nouvel appel d'offres

En anticipation de la reprise des activités à la rentrée, le Bureau a lancé un nouvel appel d'offres. L'objectif est d'encourager toutes les entités opérationnelles à étendre leurs actions en ciblant de nouveaux publics et à tisser de nouvelles interactions.

Les demandes de subventions, d'un montant pouvant aller jusqu'à 2 000 €, peuvent être déposées jusqu'au 31 juillet pour des événements programmés entre début septembre et fin décembre 2021.

• <https://new.societechimiquedefrance.fr/actions-innovantes-nouvel-appel-doffres>

## Manifestations

4 septembre 2021

### 10<sup>e</sup> Colloque « De la recherche à l'enseignement »

Paris

Le colloque se tiendra à l'Institut Pierre-Gilles de Gennes ou en distanciel. Au programme :

- Christine Carapito (Médaille de bronze du CNRS 2018): Spectrométrie de masse et analyse protéomique : quand la chimie analytique peut contribuer à comprendre des mécanismes biologiques.

- Thomas Ebbsen (Médaille d'or du CNRS 2019) : L'alchimie du vide.

- Ruxandra Gref (Médaille d'argent du CNRS 2019): Nanoparticules « cage » pour traiter cancer et infections.

- Maude Jimenez (membre junior de l'IUF 2019) : Élaboration de revêtements fonctionnels biomimétiques.

- Stéphane Quideau (membre sénior de l'IUF 2019): Comprendre les effets des polyphénols sur la santé. Une impulsion dionysiaque de la chimie de synthèse à la chémobiologie.

- Patrice Simon (prix Süe de la SCF 2019): Electrochimie à l'échelle nanométrique: application au stockage électrochimique de l'énergie.

• <https://urlz.fr/fH10>

23-24 septembre 2021

### Journées de chimie de coordination

Paris

Au programme :

- Kevin Bernot, prix Jeune chercheur 2020 (Rennes): Playing with lanthanide coordination chemistry to design molecular magnets.

- Vincent César (Toulouse): Synthesis and catalysis with laterally functionalized aromatic N-fused heterobicyclic carbenes.

- Pascale Delangle (Grenoble): Bioinorganic chemistry and peptide design as tools for deciphering metal binding in biology.

### Pierre Braunstein

#### Prix franco-chinois 2020



Le prix a été annoncé par la Chinese Chemical Society (CCS) lors de son 32<sup>e</sup> congrès\*.

Directeur de recherche émérite au CNRS (Université de Strasbourg), Pierre Braunstein est un spécialiste des organométalliques et de la chimie de coordination, avec un fort impact en chimie moléculaire, en catalyse et à l'interface des nanosciences.

Membre de l'Académie des sciences et de l'Académie nationale allemande des sciences Leopoldina, Pierre Braunstein a reçu plus d'une douzaine de prix nationaux et internationaux (Médaille d'argent du CNRS en 1989, Grand Prix Pierre Süe de la SCF En 2013).

«Distinguished Professor» dans quatre universités chinoises, il a accueilli une vingtaine de doctorants et postdoctorants chinois dans son laboratoire.

\*Créé en 2013 avec la CCS, le Prix binational franco-chinois est remis en France à un chimiste chinois chaque année paire, et en Chine à un chimiste français chaque année impaire.

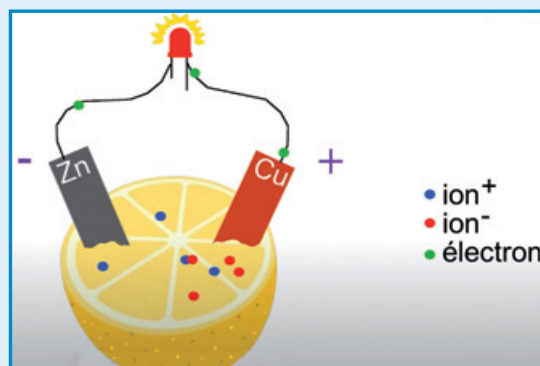
- Marine Desage-El Murr (Strasbourg): Nature is the cure: reactivity blueprints for bioinspired catalysis and chemistry.

- Jean-René Hamon, prix Chercheur confirmé 2020 (Rennes) : From organo-iron chemistry to transition metal schiff base functional materials.

- Aline Nonat (Strasbourg) : Bispidine: a privileged scaffold for metal-based imaging agents?

• <https://jcc2021.sciencesconf.org>

### Le courant passe... avec la pile au citron



À découvrir avec les étudiantes Natacha Kaminsky et Méline Parent, de Sorbonne Université.

• [www.youtube.com/watch?v=cuM6qkZ0XGO](https://www.youtube.com/watch?v=cuM6qkZ0XGO)

Pour retrouver tous les épisodes de la série :

[www.youtube.com/playlist?list=PL4-5RJd2olUwrvTe3DuxuikS14xa0iJpy](https://www.youtube.com/playlist?list=PL4-5RJd2olUwrvTe3DuxuikS14xa0iJpy)

## La géologie inspire la synthèse de nouveaux matériaux

Un grand nombre des matériaux inorganiques que nous utilisons sont fabriqués à hautes températures, au-delà de 800 °C, par les méthodes traditionnelles de la chimie du solide. Outre le fait que ces procédés de synthèse sont énergivores, ils limitent la diversité des matériaux accessibles puisqu'ils conduisent en général aux solides les plus stables. L'exemple de la chimie organique montre que des conditions de contrôle cinétique offrent une grande diversité de produits métastables, de stratégies de protection de groupes fonctionnels, etc. Ainsi, développer des méthodes de synthèse de solides et de matériaux sous contrôle cinétique peut ouvrir la voie à de nouveaux matériaux et à de nouvelles fonctionnalités. La recherche de procédés plus respectueux de l'environnement et de nouveaux matériaux sont ainsi les motivations premières de la chimie douce qui repose sur la synthèse de matériaux dans l'eau et à basse température, en tirant l'inspiration du vivant, notamment de la biominéralisation de la silice par des micro-organismes [1], à l'opposé du procédé classique de fabrication du verre à haute température.

Mais si le monde vivant est une formidable bibliothèque à disposition des chercheurs et ingénieurs qui ont développé les concepts de biomimétisme et bioinspiration pour l'élaboration de nouveaux matériaux, il n'est pas lié à tous les processus ayant lieu sur notre planète. Ainsi, beaucoup de phénomènes géologiques impliquent uniquement des processus physico-chimiques, qui peuvent aussi être mobilisés pour élaborer des matériaux dans des conditions de contrôle cinétique (figure 1). S'inspirer de la géologie peut donc ouvrir de nouvelles voies de recherche de matériaux. En particulier, la large gamme de températures en jeu dans les processus géologiques les rend parfaitement compatibles avec la synthèse de matériaux inorganiques de compositions inaccessibles dans des conditions bioinspirées. Réfléchir à des conditions géologiques pour la synthèse de matériaux est aussi une démarche fructueuse dans la recherche de procédés écoresponsables : les processus géologiques n'impliquent pas en général de solvants organiques, lesquels requièrent une attention particulière de la part de nos industries pour limiter leur impact environnemental. Ainsi, développer une chimie géoinspirée de synthèse de matériaux s'inscrit dans l'effort vers une chimie durable. Quelques exemples de processus en phase liquide sont présentés ici.

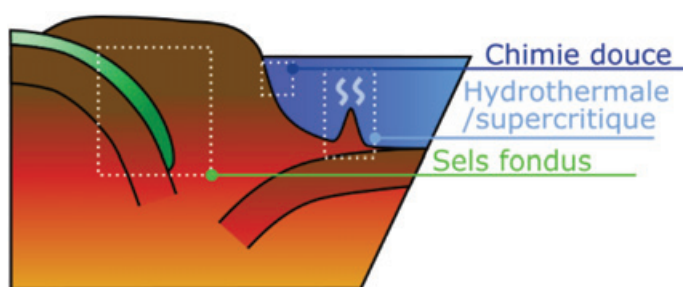


Figure 1 - Exemples de conditions géologiques en milieux liquides, sources d'inspiration pour la synthèse de matériaux : chimie douce, conditions hydrothermales et eau supercritique, sels fondus.

### Réinvestir la chimie douce : précipitation de nouveaux oxydes dans l'eau

Les conditions géologiques les plus proches des conditions bioinspirées sont celles de la précipitation d'oxydes métalliques dans l'eau par chimie douce [2] (figure 1), qui suppose un contrôle précis des

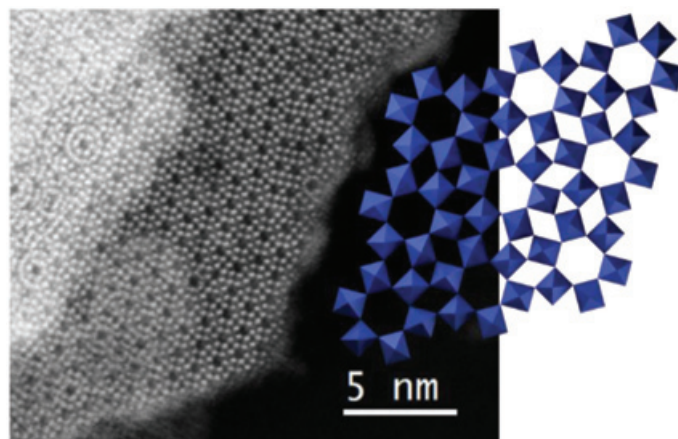


Figure 2 - Un nouveau solide précipité dans l'eau par chimie douce : nano-plaquettes électrochromes d'un trioxyde de tungstène. Le cliché de microscopie électronique en transmission (MET) montre une plaquette vue de dessus ; chaque point blanc est une colonne d'atomes de tungstène. Sur la structure correspondante, les unités bleues représentent des octaèdres  $WO_6$ , les cavités hexagonales peuvent accueillir divers cations [3].

paramètres de température, temps, pH, redox ou encore force ionique. Les températures inférieures à 100 °C sont propices à l'isolement de solides métastables. Afin de bloquer un solide précipité dans l'eau dans un état métastable, on peut limiter sa solubilité, et donc sa réorganisation par dissolution-recristallisation. C'est ce qui a été fait en fixant le pH au point de plus faible solubilité dans le cas de la précipitation d'oxydes de tungstène [3]. Un nouvel oxyde de tungstène  $WO_3$  avec une structure cristalline originale a été ainsi isolé sous forme de plaquettes d'une épaisseur de 5 nm (figure 2). Celle-ci présente beaucoup de tunnels capables d'échanger des cations, tandis que la forme en nano-plaquettes augmente la surface d'échange avec le milieu environnant. Cette combinaison dote le matériau de la capacité à accepter ou libérer des protons très rapidement et réversiblement par application d'un potentiel réducteur ou oxydant, respectivement. L'insertion des protons s'accompagne de la réduction d'une partie des cations  $W^{6+}$  en  $W^{5+}$ , conduisant à un oxyde mixte conducteur et de couleur bleu roi : le matériau est un électrochrome très rapide et performant.

### Synthèses dans l'eau supercritique

Au-delà de la chimie douce, il existe des conditions plus dures rencontrées dans les cheminées hydrothermales des dorsales océaniques (figure 1), à la sortie desquelles la température peut atteindre 400 °C et la pression dépasser 250 bar. L'eau est alors dans un état supercritique, ses propriétés de solvant sont très différentes de celles de l'eau liquide et il devient possible de solubiliser des espèces apolaires. Ces conditions peuvent être reproduites pour la synthèse en continu de matériaux variés comme des silicates de calcium ou du talc, avec des applications industrielles à la clé [4].

### Les sels fondus revisités comme milieux de synthèse pour les nanomatériaux

La genèse des pierres précieuses peut aussi être une source d'inspiration. Ainsi, les rubis que l'on trouve en Asie sont enchassés dans



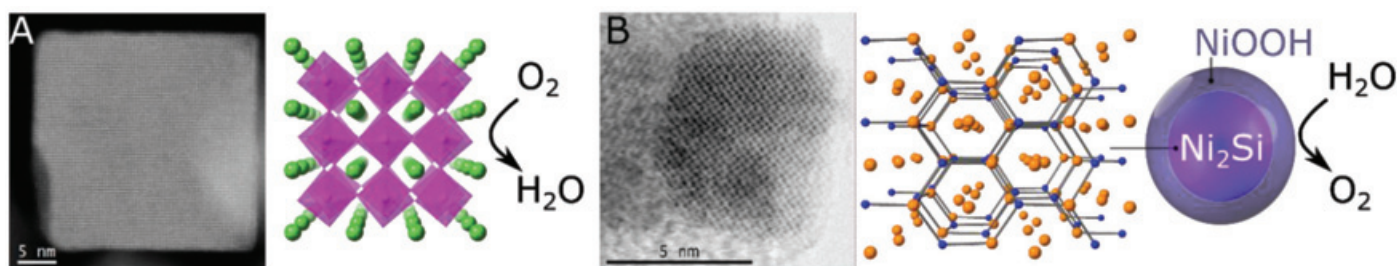


Figure 3 - Exemples de nanomatériaux obtenus en sels fondus. Clichés de microscopie électronique en transmission (MET) et structures cristallines de nanoparticules de (A) la pérovskite  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  (Sr/La et  $\text{MnO}_6$  respectivement en vert et mauve), catalyseur de la réduction du dioxygène dans des piles à combustible basse température ; (B)  $\text{Ni}_2\text{Si}$  (Ni et Si respectivement en jaune et bleu) avec le schéma de l'architecture cœur-coquille adoptée par la particule lors de l'oxydation de l'eau pour l'électrolyse appliquée à la production de  $\text{H}_2$ .

des roches issues de la précipitation de sels lors par exemple de l'évaporation de mers. La tectonique des plaques entraîne ces couches de sels en profondeur à environ  $600\text{ }^\circ\text{C}$  où le mélange de sels fond (figure 1) [5]. Ces sels fondus sont en contact avec des marbres contenant de l'aluminium et du chrome. Les sels dissolvent ces ions, jusqu'à la précipitation du corindon  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopé au chrome. La taille de ces cristaux est remarquable et illustre l'utilisation des sels fondus en laboratoire depuis des décennies comme milieux de synthèse de monocristaux de grande taille. Nous revisitons aujourd'hui le procédé pour la synthèse de nanomatériaux, métastables en comparaison de gros cristaux puisque leur surface importante déstabilise le solide. Comme milieux liquides, les sels fondus accélèrent la diffusion des réactifs par rapport aux réactions solide-solide typiquement utilisées en chimie du solide. Les réactions peuvent donc avoir lieu à plus basse température, ce qui permet de mieux contrôler leur cinétique et de les stopper pour isoler des solides métastables [6]. Les sels fondus sont très stables thermiquement et peuvent être utilisés à pression ambiante grâce à leur faible pression de vapeur saturante. Ils font ainsi le pont entre la chimie en solution usuelle en dessous de  $400\text{ }^\circ\text{C}$  et la chimie à l'état solide au-dessus de  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . Leurs températures d'utilisation recouvrent en partie celles de l'eau supercritique, mais les propriétés de solubilisation des deux types de milieux sont complémentaires. Grâce aux sels fondus, nous avons obtenu ces dernières années de nouveaux nanomatériaux à base de compositions multi-éléments ou de liaisons covalentes très fortes qui nécessitaient jusqu'alors des modes de synthèse au-delà de  $1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$  [6-7] (figure 3).

Parmi les fonctionnalités remarquables et originales que nous avons pu découvrir par cette approche, citons la catalyse de conversion du  $\text{CO}_2$  en méthane à partir de nanoparticules de borures de cobalt [6], la catalyse de la réduction du dioxygène dans les piles à combustible à basse température avec des nanocristaux de pérovskite  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  [6, 8], la catalyse d'oxydation de l'eau pour l'électrolyse appliquée à la production de  $\text{H}_2$  à partir de nanoparticules de siliciure de nickel [7], ou encore le rôle d'éponge joué par des nanofeuillets de nitrure de bore pour absorber le pétrole à la surface de l'eau lors de marées noires [6]. Ainsi, l'intérêt d'élargir la gamme de solides accessibles en tant qu'objets nanométriques grâce aux sels fondus est de provoquer l'émergence de nouvelles propriétés.

## Perspectives

L'exploration de conditions variées pour développer la « boîte à outils » des chimistes de synthèse est particulièrement pertinente à l'heure où les défis à relever pour décarboner nos industries et abaisser notre impact sur l'environnement sont immenses. Les exemples développés ci-dessus indiquent que les matériaux issus de procédés géoinspirés à faible impact écologique pourraient répondre à certaines de ces interrogations, par exemple pour la conversion d'énergie. Beaucoup de leurs propriétés sont associées à leur échelle nanométrique, qui est aujourd'hui un des fers de lance de la revisite et du développement de ces approches de synthèse géoinspirées. Remarquons néanmoins que la grande majorité de ces nanomatériaux correspond à des solides qui étaient déjà connus à l'échelle macroscopique. Les rares cas de solides totalement nouveaux et leurs propriétés uniques [3, 6] montrent qu'il est temps de faire un effort considérable vers la découverte de nouveaux matériaux et nanomatériaux. Les états solides métastables sont un terrain de jeu particulièrement riche dans ce contexte. La démarche géoinspirée que notre équipe développe est particulièrement bien adaptée à cette thématique de synthèse exploratoire.

- [1] J. Livage, Vers une chimie écologique, *Le Monde*, **1977**, 26.
- [2] J.-P. Jolivet, *De la Solution à l'Oxyde*, CNRS Éditions, **1994**.
- [3] J. Besnardiere, D. Portehault *et al.*, Structure and electrochromism of two-dimensional octahedral molecular sieve  $\text{h}'\text{-WO}_3$ , *Nat. Commun.*, **2019**, 10, art. 327
- [4] A. Dumas, M. Claverie, F. Martin, C. Aymonier *et al.*, Fast geomimicking using chemistry in supercritical water, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55, p. 9868-71.
- [5] V. Garnier, G. Giuliani *et al.*, Marble-hosted ruby deposits from central and Southeast Asia: towards a new genetic model, *Ore Geol. Rev.* **2008**, 34, p. 169-191.
- [6] D. Portehault, S. Delacroix, G. Gouget, R. Grosjean, T.-H.-C. Chan-Chang, Beyond the compositional threshold of nanoparticle-based materials, *Acc. Chem. Res.*, **2018**, 51, p. 930-939.
- [7] R. Kumar, D. Portehault *et al.*, Phase selective synthesis of nickel silicide nanocrystals in molten salts for electrocatalysis of the oxygen evolution reaction, *Nanoscale*, **2020**, 12, p. 15209-213.
- [8] F. Gonell, C.M. Sanchez-Sanchez, V. Vivier, C. Méthivier, C. Laberty-Robert, D. Portehault, Structure-activity relationship in manganese perovskite oxide nanocrystals from molten salts for efficient oxygen reduction reaction electrocatalysis, *Chem. Mater.*, **2020**, 32, p. 4241-47.

Cette fiche a été réalisée par **David PORTEHAULT**, chargé de recherche au CNRS, Laboratoire Chimie de la Matière Condensée de Paris, Sorbonne Université/CNRS (david.portehault@sorbonne-universite.fr).

Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par Jean-Pierre FOULON (jpfoulon@wanadoo.fr). Elles sont regroupées et en téléchargement libre sur [www.lactualitechimique.org](http://www.lactualitechimique.org).

Publication numérique mensuelle  
avec impression papier trimestrielle



Tous les *Bup* de 1907 à ce jour  
en téléchargement gratuit pour toute adhésion et abonnement

Consultation du *Bup* en ligne  
par articles et par numéro avec BupDoc

- ◆ Pour tous : 1907 → 2016
- ◆ Pour les abonnés : 2017 → 2021



Un congrès organisé chaque année  
par une académie différente



Guadeloupe



La Réunion



Martinique



Mayotte



Guyane



Le site : <http://www.udppc.asso.fr>

Adhésion et abonnement en ligne  
<http://www.udppc.asso.fr>

L'association	Publications	Collège
L'UdPPC ?	Le Bup	Actualités
Tarifs	Nous avons lu	Les journées...
Enquêtes	L'arpenteur du web	Sujets et corrigés (DNB)
Charte graphique	Parus au BO	Articles du <i>Bup</i>
Olympiades	Ressources	Ressources officielles
Partenaires		Ressources diverses

Lycée	Laboratoire
Réformes bac 2021	Documents statutaires
Les réformes	Gestion du laboratoire
Sujets et corrigés (bac)	Sécurité
Sujets et corrigés (CG)	TP chimie
Archives	TP physique





# "Made in Europe for the World" Oui, avec vos contributions !

**Analytical and  
Bioanalytical Chemistry**



**L'Actualité Chimique**



Société Chimique de France

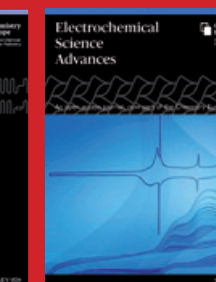
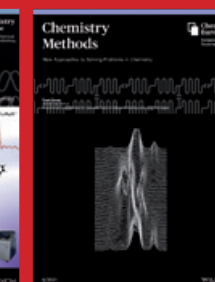
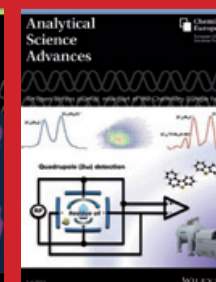
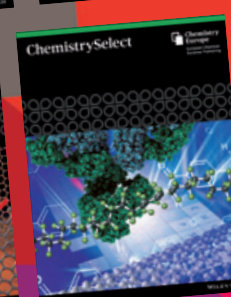
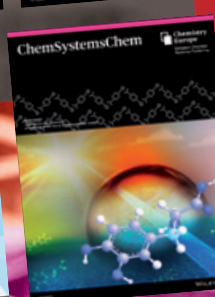
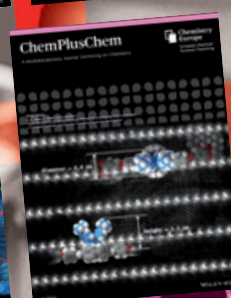
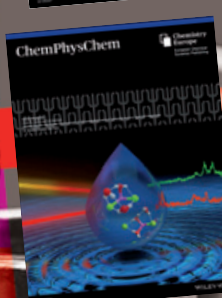
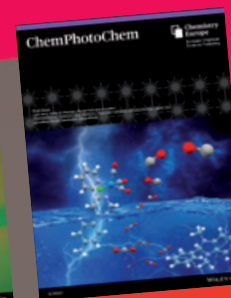
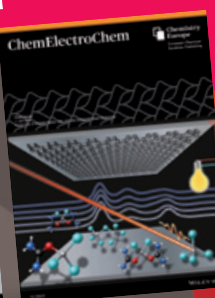
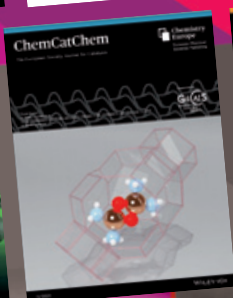
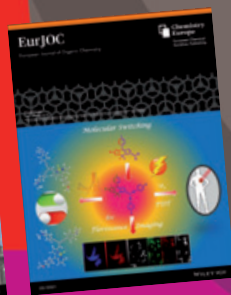
**Les journaux de Chemistry Europe\***

\*Chemistry Europe regroupe 16 sociétés de chimie européennes, dont la SCF

- Chemistry - A European Journal
- European Journal of Inorganic Chemistry (EurJIC)
- European Journal of Organic Chemistry (EurJOC)
- Analysis & Sensing
- Analytical Sciences Advances (ANSA)
- Batteries & Supercaps
- ChemBioChem
- ChemCatChem
- ChemElectroChem
- ChemMedChem
- ChemPhotoChem
- ChemPhysChem
- ChemPlusChem
- Electrochemical Science Advances (ELSA)
- ChemSusChem
- ChemSystemsChem
- Chemistry - Methods
- ChemistryOpen
- ChemistrySelect
- ChemViews



WILEY-VCH



**NOUVELLES REVUES**

**Pour montrer la vitalité de la chimie française,  
toutes ces revues attendent vos communications.**