

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^e 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⁽¹⁾) 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 CO₂ 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_xCo_yMn_z]O₂, 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.

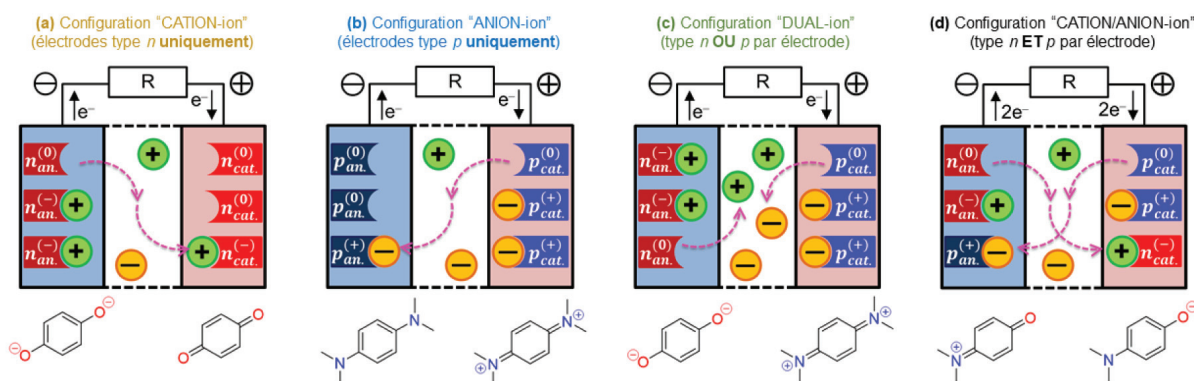
L'apport de la chimie redox « organique » pour le stockage électrochimique

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^e 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*) :

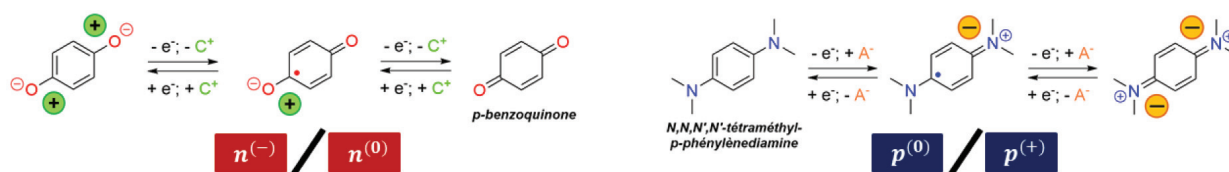


Figure 1 - Représentation schématique des configurations de cellules accessibles par l'usage de composés d'électrodes organiques de types *n* et *p* utilisés séparément (a-c) ou combinés à l'échelle moléculaire (d) dans le cas de composés électroactifs solides fonctionnant en milieu aqueux ou non. La *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 g/cm³, 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 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 Li₂CO₃, notamment). Ainsi, Chen *et coll.* ont obtenu des performances intéressantes sur près de 500 cycles à partir d'une cellule symétrique à base de Li₄C₈H₂O₆ 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 LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄ [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 (≈ 260 mAh/g_{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_{polymère} 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.

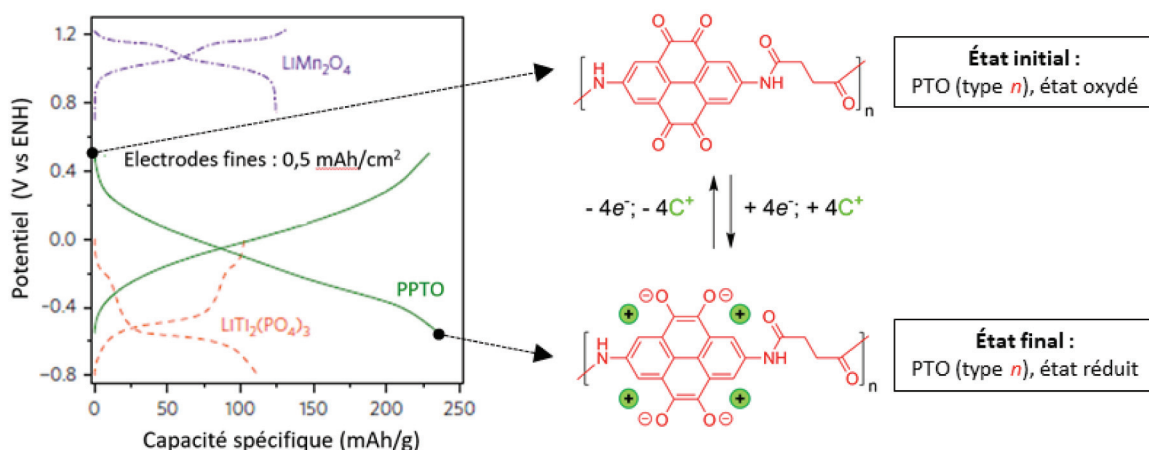
Une dernière propriété remarquable de cet oligomère di-bloc est sa faible résistance au transport des électrons. En effet, faute d'une faible conductivité électronique, la très grande majorité des matériaux organiques utilisés pour les batteries requièrent l'ajout d'une quantité significative de carbone 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 »

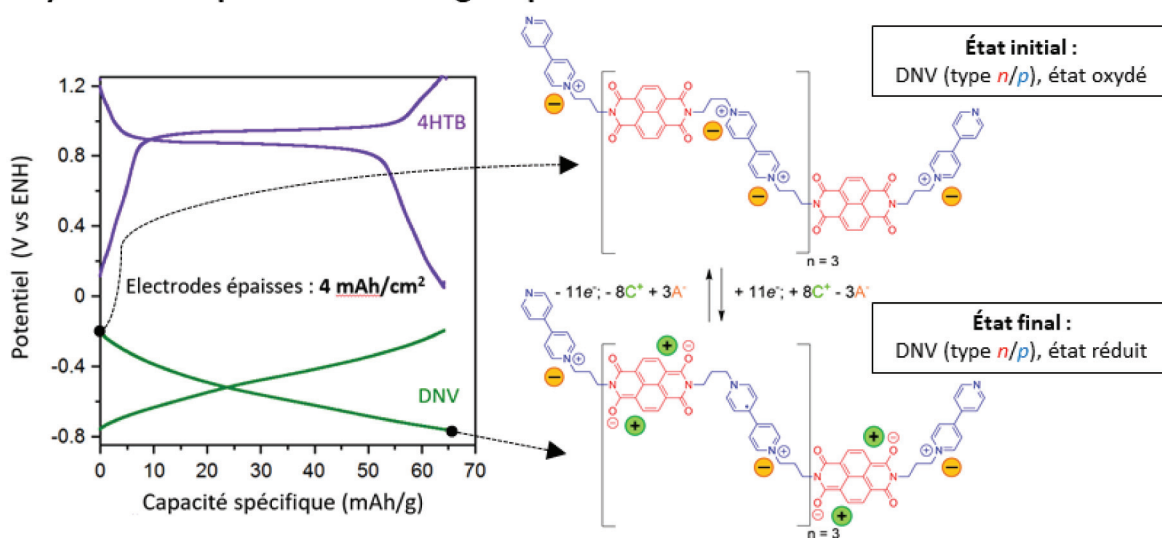


Figure 2 - Propriétés électrochimiques de batteries aqueuses à pH neutre.

a) Le matériau de l'électrode positive, inorganique (LiMn_2O_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 = Na^+ ; anion majoritaire en solution = 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/cm²) 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

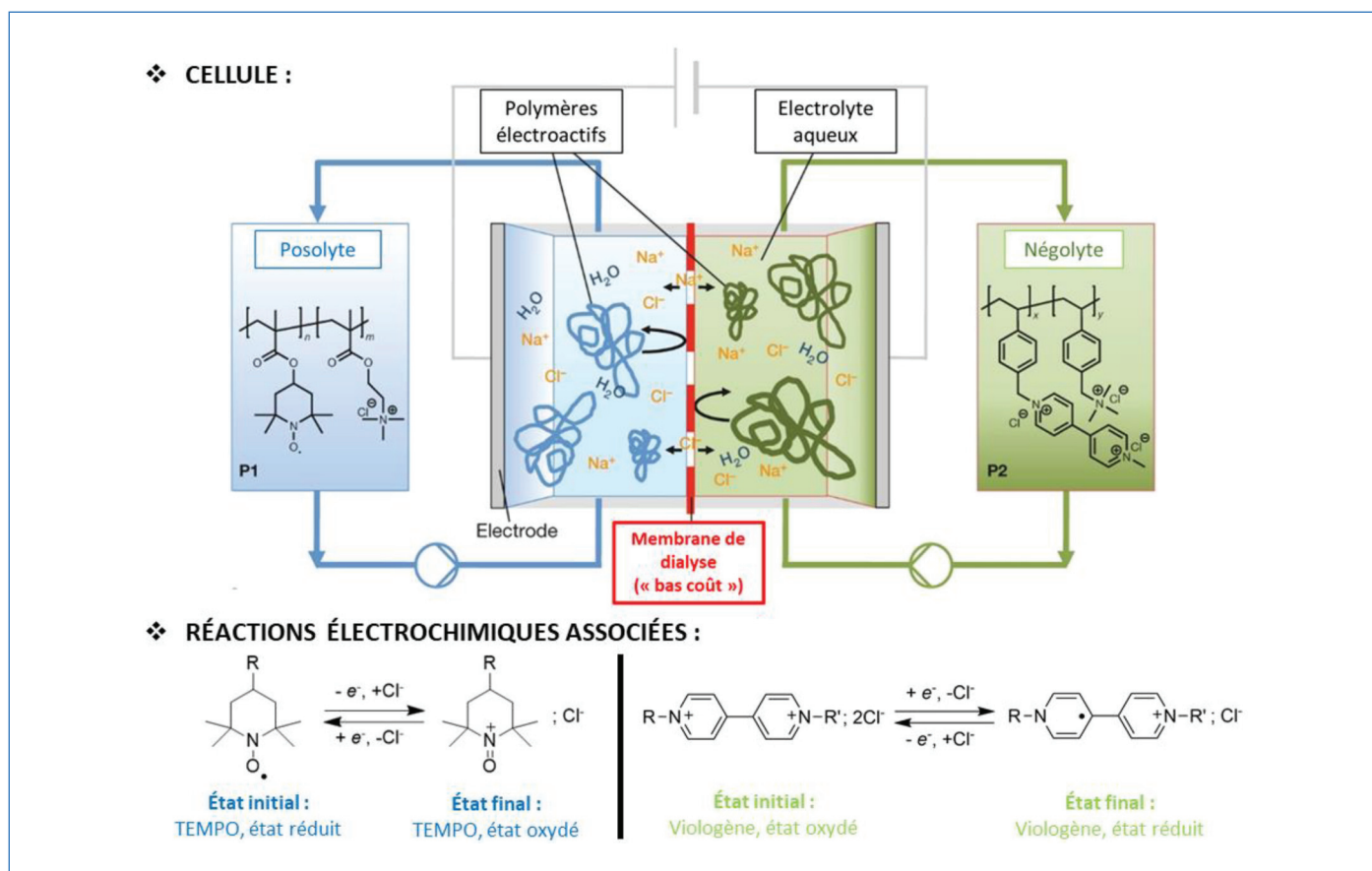


Figure 3 - Représentation schématique d'une RFB à base d'oligomères électroactifs solubles et systèmes électrochimiques associés, dans le cas d'un électrolyte aqueux. Ces derniers sont séparés par une membrane bon marché de dialyse semi-perméable à base de cellulose à exclusion stérique dite « bas coût » 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/cm². 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 LiFePO₄ [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 (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-CO₂ 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. Shajjumon, 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. Perticarari *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. Perticarari *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/cm² 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/ambition-du-vision-avtr> (consulté le 20/01/21).

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

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

² 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.