

Les atouts de la chimie redox organique

Premiers pas vers des accumulateurs à plus faible empreinte environnementale ?

Philippe Poizot et Franck Dolhem

Résumé Pour promouvoir des accumulateurs moins polluants, une voie de recherche consiste à développer des matériaux d'électrode organiques. Constitués d'éléments naturellement abondants (C, H, O, N, voire S), les composés organiques peuvent être préparés au moyen d'une chimie de synthèse faiblement énergivore intégrant potentiellement des réactifs biosourcés. Leur schéma de recyclage peut être aussi grandement simplifié et ne consister qu'en une simple destruction par combustion. Ainsi ces dernières années, les recherches menées dans ce domaine se sont accrues et ont permis d'établir que la réalisation de batteries « tout organique » est concevable.

Mots-clés Batterie organique, matériaux d'électrode organiques, écoconception, accumulateurs, quinones, ingénierie moléculaire.

Abstract **The advantages of organic redox chemistry: first steps towards sustainable batteries?**

In order to promote less polluting batteries, an alternative concept consists in switching from inorganic to organic matter-based electrodes. Different arguments can be put forward in favor of organic batteries. Basically, organic compounds are composed of quite naturally abundant chemical elements (C, H, N, O, S, in particular) and if properly designed, they could be generated from renewable resources (biomass). A simplified recycling management is also possible since organics are typical fuels that can be easily consumed by combustion. Consequently, these last few years exciting progress has been made demonstrating that the development of all-organic rechargeable battery is conceivable.

Keywords Organic battery, organic electrode materials, ecodesign, quinones, molecular design.

Plus de deux siècles après la découverte par Gaston Planté du premier accumulateur électrochimique (le système plomb-acide, toujours très largement répandu) et malgré d'importantes avancées, nous ne disposons toujours pas aujourd'hui d'une technologie universelle pour le stockage électrochimique capable de répondre pleinement à l'ensemble des attentes applicatives. Certes, l'étendue des domaines visés est plutôt vaste et les exigences à la fois techniques et économiques se voient sans cesse revues à la hausse. En effet, outre les besoins pour l'alimentation de l'électronique nomade s'ajoute la demande du secteur des véhicules électriques ou encore celle de la gestion des futurs réseaux électriques intelligents interconnectés à des sources intermittentes d'énergie renouvelable.

Mais en prenant un peu de hauteur quant à cette perspective d'un déploiement massif des accumulateurs, il convient également de s'interroger sur leur impact environnemental propre. Autrement dit, peut-on les vanter d'être à « zéro émission » ? À y regarder de près, on se rend compte que les technologies actuellement commercialisées ont comme point commun l'usage de matériaux d'électrode exclusivement « inorganiques », le plus souvent à base d'éléments métalliques, dont l'origine est évidemment géologique et donc non renouvelable. À elle seule, la technologie Li-ion

représente une production de plusieurs milliards de cellules par an [1] dont le coût énergétique de la fabrication jusqu'au démantèlement n'est pas neutre [2]. Pour un pack de batteries constitué de cellules LiMn_2O_4 /graphite, Notter *et coll.* ont estimé une consommation énergétique de l'ordre de 250 kWh par kWh d'électricité stocké, pour un rejet en équivalent de CO_2 (potentiel de réchauffement global) d'environ 50 kg [3]. Notons que l'Europe a mis en place une directive qui fixe désormais des objectifs en termes de recyclage (50 % en masse pour la filière Li-ion par exemple), de collecte (45 % d'ici 2016) et incite à « écoconcevoir » les accumulateurs du futur [4]. La prise en compte de ces nouveaux éléments d'appréciation complique donc encore les problématiques scientifiques et technologiques du stockage électrochimique mais force, en retour, à l'innovation écopositive.

Parmi les différentes actions envisageables pour diminuer l'empreinte environnementale des accumulateurs, on pense évidemment à l'amélioration des procédés de recyclage de batteries en général [5], ou encore à la recherche de matériaux et de procédés plus éco-efficaces [6]. Une autre action consiste à revisiter les systèmes redox organiques [2, 7]. Constitués d'éléments naturellement abondants (C, H, O, N, voire S), les matériaux organiques s'élaborent au moyen

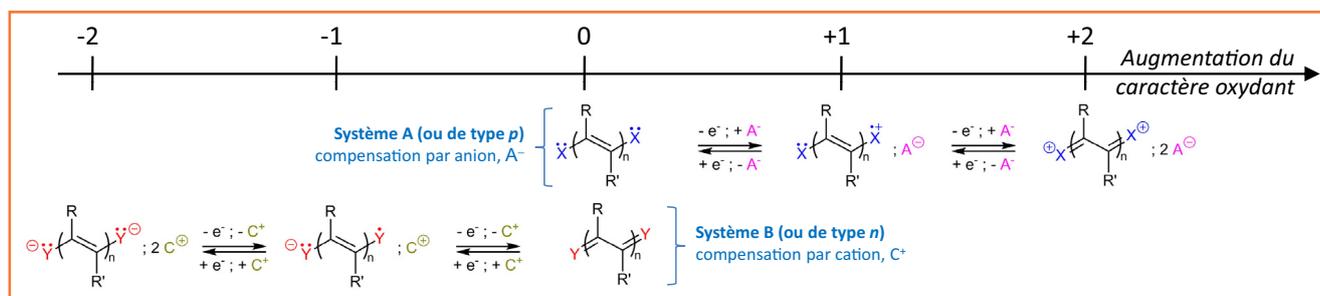


Figure 1 - Écriture générale des principaux systèmes redox réversibles en chimie organique d'après la classification de Hünig [8].

X/Y : groupements fonctionnels à base de N, O, S, P ou d'autres groupements π -conjugués ; R et R' étant potentiellement fusionnés dans un système cyclique unique ; n = 0, 1, 2, ... ; A⁻ : BF₄⁻, ClO₄⁻, ... ; C⁺ : H⁺, Li⁺, Na⁺, ...

Principales structures électroactives organiques d'intérêt pour le stockage électrochimique « organique ».

Famille	Mécanisme électrochimique	Exemple	Réaction d'électrode
I Polymères conducteurs conjugués	Système A (type p)	Polyaniline (PAni)	$\left[\text{C}_6\text{H}_4\text{-NH-C}_6\text{H}_4\text{-NH} \right]_n + 2n \text{A}^- \xrightleftharpoons[\text{Décharge}]{\text{Charge}} \left[\text{C}_6\text{H}_4\text{-NH}^+\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}^+ \right]_n$ <p style="text-align: center;">PAni (forme Émeraude)</p>
II Polymère à groupement redox pendant (structures radicalaires stables)	Système A (type p)	Poly(2,2,6,6-tétraméthylpipéridinyloxy-4-yl méthacrylate) (PTMA)	$\text{PTMA} + n \text{A}^- \xrightleftharpoons[\text{Décharge}]{\text{Charge}} \text{PTMA}^+$
III Structures organiques sulfurées	Système B (type n)	Organodisulfure : Poly-2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole (PolyDMcT)	$\text{PolyDMcT} + 2n \text{Li}^+ \xrightleftharpoons[\text{Charge}]{\text{Décharge}} \left[\text{Li}^+ \text{S} \text{S} \text{S} \text{Li}^+ \right]_n$
	ou Système A (type p)	Sulfure : Poly[3,4-(éthylène)dithio]thiophène (PEDTT)	$\text{PEDTT} + 2n \text{A}^- \xrightleftharpoons[\text{Décharge}]{\text{Charge}} \text{PEDTT}^+$
IV Carbonyles conjugués	Système B (type n)	p-benzoquinone	$\text{p-benzoquinone} + \text{Li}^+ \xrightleftharpoons[\text{Charge}]{\text{Décharge}} \text{Semi-quinone} + \text{Li}^+ \xrightleftharpoons[\text{Charge}]{\text{Décharge}} \text{Di-anion du 1,4-dihydroxybenzène}$

d'une chimie de synthèse faiblement énergivore et peuvent être potentiellement biosourcés. Une modularité exceptionnelle dans l'assemblage moléculaire et supramoléculaire permet également de concevoir des matériaux organiques électroactifs (MOE) doués d'un potentiel redox presque « sur mesure », d'abord par la possibilité d'intégrer soit des enchaînements redox de type *n* ou *p* (figure 1), mais aussi par le jeu bien connu des effets de substituants (nature donneur ou accepteur des groupements R/R').

Enfin, sur le plan de leur recyclage, les composés organiques offrent aussi une possibilité de destruction améliorée *via* leur combustion, notamment. Les premières tentatives d'utilisation des MOE en accumulateur datent de la fin des

années 1970 suite à la découverte des polymères conjugués conducteurs qui étaient à la fois électroactifs et suffisamment insolubles vis-à-vis des électrolytes utilisés [9]. Ce dernier point est essentiel car l'architecture courante des accumulateurs exige la non-diffusion des matériaux électroactifs d'un pôle à l'autre de la cellule sous peine d'autodécharge spontanée. Ainsi, début des années 1990, un premier accumulateur « organique/inorganique » de type polyaniline (PAni)/Li-Al a été commercialisé un temps au Japon [10]. La PAni est un polymère de type *p* (voir tableau, famille (I)) et suivant le taux de dopage (*n*), sa capacité massique peut dépasser 250 mAh/g_{PAni} pour un potentiel de fonctionnement moyen ~ 3,65 V vs Li⁺/Li.

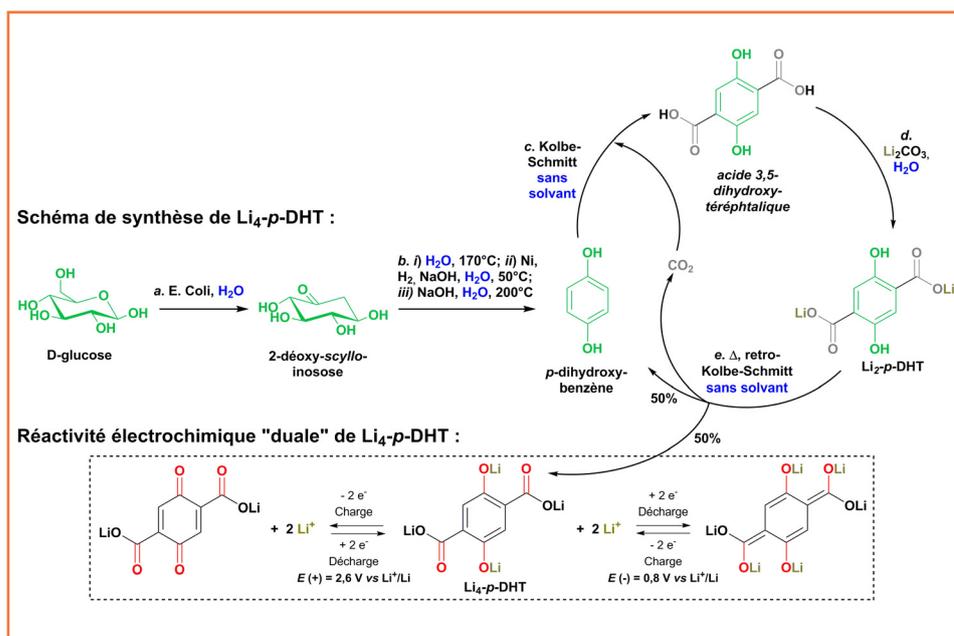


Figure 2 - Voie de synthèse éco-compatible du $\text{Li}_4\text{-}p\text{-DHT}$ et réactivité électrochimique en tant que matériau d'électrode positive et de négative (adapté de [15-16]).

carbonylées ont également été évaluées vis-à-vis du sodium (naturellement plus abondant) dans le but ultime de diminuer encore plus le coût potentiel de tels accumulateurs organiques. Signalons enfin qu'elles sont aussi envisagées pour un usage en phase liquide dans des cellules à circulation (« redox flow battery », RFB).

Pour conclure ce rapide tour d'horizon, il semble que les MOE constituent un champ d'investigation riche et prometteur, en particulier pour aider au déploiement massif des systèmes électrochimiques de stockage et répondre potentiellement à certains enjeux scientifiques, technologiques, mais aussi environnementaux du domaine. Cependant, il faut s'attendre à une phase de développement encore longue car ces composés organiques présentent aussi certaines faiblesses, notamment au niveau de leur stabilité dans le temps ou de leur densité d'énergie, encore trop faible, expliquant pourquoi ils ne sont pas encore commercialisés.

Cependant, l'avènement dans la même période des accumulateurs de type Li-ion à base de matériaux d'électrode inorganiques à insertion a conduit à étouffer largement les recherches dédiées aux MOE. Ce n'est qu'au début des années 2000 qu'un nouveau regain d'intérêt s'est manifesté suite aux performances électrochimiques atteintes, notamment en puissance, par des batteries organiques radicalaires (*tableau*, famille (III)) [11-12]. Des MOE à base de soufre ont aussi été rapportés dans la littérature (*tableau*, famille (III)), ils peuvent réagir suivant un mécanisme de type *p* ou *n* selon leur structure [7], mais leurs performances à ce jour restent limitées.

La réduction d'un groupement carbonyle contenu dans une structure conjuguée est un phénomène souvent réversible et connu depuis longtemps en électrochimie moléculaire (en solution). Appliquée aux MOE, cette réactivité de type *n*, illustrée dans le *tableau*, famille (IV), est compatible avec un fonctionnement dans une configuration de type Li-ion. Ainsi, l'utilisation de ces systèmes de type quinonique, que l'on retrouve par ailleurs classiquement dans nombre de processus biologiques nécessitant le transfert d'électrons, a même ouvert la voie à la possibilité de concevoir des MOE biosourcés [2, 13], voire bio-inspirés [14]. Aussi, l'élaboration de tels matériaux d'électrode organiques a-t-elle permis de démontrer qu'une transposition vers une technologie Li-ion « tout organique » et plus durable était concevable [2]. La *figure 2* donne l'exemple du (2,5-dilithium-oxy)-téréphthalate de dilithium ($\text{Li}_4\text{-}p\text{-DHT}$) que l'on peut préparer à partir du *para*-dihydroxybenzène, accessible *via* le D-glucose, et une étape de séquestration chimique de CO_2 .

Ce matériau, d'une capacité théorique de 240 mAh/g, a la faculté de faire fonction à la fois d'électrode positive et de négative suivant un processus à deux électrons [15-16]. Cet accumulateur organique symétrique et de type Li-ion permet de délivrer une tension de sortie de 1,8 V pour une densité d'énergie de 130 Wh/kg dans le cadre d'une cellule de laboratoire. Récemment, plusieurs de ces structures organiques

Références

- [1] Scrosati B., Garche J., *J. Power Sources*, **2010**, 195(9), p. 2419.
- [2] Poizot P., Dolhem F., *Energy Environ. Sci.*, **2011**, 4(6), p. 2003.
- [3] Notter D.A. et al., *Environ. Sci. Technol.*, **2010**, 44(17), p. 6550.
- [4] www.ec.europa.eu/environment/waste/batteries (Directive européenne 2006/66/EC), consulté le 12 février 2015.
- [5] Chagnes A., Pospiech B., *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **2013**, 88(7), p. 1191.
- [6] Larcher D., Tarascon J.-M., *Nat. Chem.*, **2015**, 7(1), p. 19.
- [7] Song Z., Zhou H., *Energy Environ. Sci.*, **2013**, 6(8), p. 2280.
- [8] Deuchert K., Hünig S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1978**, 17(12), p. 875.
- [9] Novák P., Müller K., Santhanam K.S.V., Haas O., *Chem. Rev.*, **1997**, 97, p. 207.
- [10] Matsunaga T., Daifuku H., Nakajima T., Kawagoe T., *Polym. Adv. Technol.*, **1990**, 1(1), p. 33.
- [11] Nishide H., Oyaizu K., *Science*, **2008**, 319(5864), p. 737.
- [12] Nakahara K. et al., *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, 359(5-6), p. 351.
- [13] Reddy A.L.M. et al., *Sci. Rep.*, **2012**, 2(960), p. 1.
- [14] Lee M. et al., *Ang. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52(32), p. 8322.
- [15] Renault S., Gottis S., Barrès A.-L., Courty M., Chauvet O., Dolhem F., Poizot P., *Energy Environ. Sci.*, **2013**, 6(7), p. 2124.
- [16] Wang S. et al., *Nano Lett.*, **2013**, 13(9), p. 4404.



P. Poizot

Philippe Poizot (auteur correspondant)¹⁻²

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

Franck Dolhem

est maître de conférences au Laboratoire de Glycochimie, des Antimicrobiens et des Agrossources (LG2A), Université de Picardie Jules Verne³.



F. Dolhem

- [1] IMN, UMR CNRS 6502, Université de Nantes, 2 rue de la Houssinière, BP 32229, F-44322 Nantes Cedex 3.
- [2] Institut Universitaire de France (IUF), 103 bd Saint-Michel, F-75005 Paris Cedex 05.
Courriel : philippe.poizot@cnrs-imn.fr
- [3] LG2A, FRE CNRS 3517, Université de Picardie Jules Verne, 33 rue Saint-Leu, F-80039 Amiens Cedex.
Courriel : franck.dolhem@u-picardie.fr