

La chimie des défauts, un outil pour le stockage de l'énergie

Les cristaux sont constitués d'un grand nombre de particules (ions, atomes, molécules) qui sont localisées en des points précis de l'espace. En théorie, l'arrangement spatial de ces particules – on prendra ici le cas des atomes – est strictement périodique : le cristal est dit « parfait ». En pratique, l'agencement de la matière fait très souvent apparaître des imperfections, appelées défauts. Ces derniers sont à l'origine de très nombreuses propriétés que l'homme peut utiliser à des fins pratiques. Depuis toujours, la chimie du solide s'est intéressée à la compréhension et à la manipulation des structures atomiques afin de transformer le solide en matériaux de plus en plus performants. La demande croissante en stockage électrochimique de l'énergie a véritablement mis au défi tous les aspects de la chimie du solide, de la synthèse à la description des mécanismes électrochimiques. Dans le but de chercher de nouvelles alternatives aux batteries lithium-ion [1], une nouvelle chimie d'intercalation basée sur des ions multivalents tels que le magnésium, le calcium ou encore l'aluminium est à l'étude.

Les défauts dans le solide cristallisé

La présence de défauts dans un solide cristallin est inévitable. Prenons l'exemple d'un composé synthétisé à partir de précurseurs solides chauffés à haute température. Pour minimiser la présence d'impuretés qui engendre la formation de défauts dans la structure atomique, il est nécessaire d'utiliser des précurseurs de très haute pureté. Même en partant de précurseurs d'une pureté de 99,9999999 %, il en résulte un composé contenant de l'ordre de 10^{14} atomes par mole d'impuretés.

La présence d'hétéroatomes dans la structure peut engendrer différents types de défauts qui représentent des zones du réseau dans lesquelles des atomes sont entourés par des proches voisins localisés dans des positions différentes de celles observées dans un cristal parfait. On distingue les défauts ponctuels des défauts linéaires, autrement appelés dislocations.

Les défauts ponctuels induisent des perturbations locales au sein du réseau cristallin qui sont de plusieurs natures et comprennent :

- la lacune, qui se traduit par l'absence d'un atome sur un site normalement occupé ;
- les atomes interstitiels, qui décrivent des atomes placés sur des sites normalement vides ;
- le défaut substitutionnel, qui est défini comme un atome occupant un site normalement occupé par un atome de nature chimique différente (hétéroatome).

Pour conserver l'électroneutralité du réseau, la présence d'hétéroatomes en défauts substitutionnels ou interstitiels peut engendrer la présence de lacunes. Ainsi, plusieurs types de défauts peuvent être présents dans le cristal.

La diffraction des rayons X est la technique de choix permettant de remonter à l'arrangement périodique des atomes dans un cristal [2]. Cette technique, basée sur l'interaction de rayons X avec la matière, permet de connaître les dimensions de la maille cristalline et la position moyenne des atomes. Autrement dit, cela permet de connaître la structure moyenne

des atomes dans le cristal. Or la présence de défauts induit des variations locales de la structure que l'analyse par diffraction des rayons X ne peut sonder [3]. Pour comprendre comment les défauts impactent localement la structure, il est nécessaire d'utiliser des sondes plus locales telles que la microscopie électronique, la résonance magnétique nucléaire (RMN), la spectroscopie d'absorption X, etc. Des calculs de simulation numérique permettent aussi de mieux comprendre les modifications de la structure atomique et électronique générées par la présence des défauts.

Une des activités développées au sein de l'équipe « Electrochimie et liquides ioniques » du laboratoire PHENIX (Sorbonne Université) est l'utilisation de défauts de structures dans des matériaux d'électrodes pour augmenter les propriétés d'intercalation, en particulier vis-à-vis d'ions multivalents. Un exemple est présenté ici.

Les mécanismes d'insertion

Au sein d'une batterie, un flux d'électrons est produit par réaction d'oxydo-réduction. Au niveau de l'électrode négative (anode) se déroule une réaction d'oxydation qui libère les électrons qui vont ensuite être captés (réaction de réduction) du côté de l'électrode positive (cathode). En parallèle de ces transferts électroniques, des ions sont échangés. Ces mécanismes mettent en jeu des réactions d'insertion d'ions mobiles, tels que le lithium, dans la structure des matériaux d'électrodes. À l'échelle atomique, l'ion chargé est inséré dans des sites vacants, ou sites interstitiels, de la structure. La charge positive est alors compensée par la réduction du cation. Un exemple de mécanisme d'insertion dans une structure hôte de type TiO_2 (anatase) est présenté *figure 1*. Dans une batterie, les ions chargés doivent pouvoir diffuser dans l'ensemble de la structure. Or le développement de batteries à ions multivalents se heurte, entre autres des problèmes liés aux électrolytes, à la diffusion de ces ions qui, du fait de leurs charges élevées, interagissent fortement avec le sous-réseau anionique, diminuant ainsi leur nombre et leur mobilité.

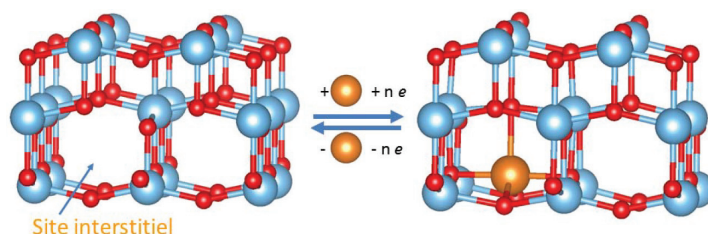


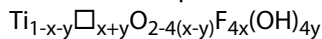
Figure 1 - Représentation schématique des mécanismes d'insertion opérant dans une structure hôte. La structure représentée correspond à celle d'un oxyde de titane (TiO_2) de type anatase où les sphères rouges et bleues représentent respectivement les atomes d'oxygène et de titane. Les sphères orange représentent un ion chargé tel que le lithium (Li^+).

La stabilisation de lacunes cationiques

Une approche permettant d'augmenter les propriétés d'insertion des matériaux d'électrodes vis-à-vis d'ions multivalents est la stabilisation de lacunes cationiques. Ces défauts peuvent agir comme des sites hôtes permettant d'accueillir de manière sélective et réversible les ions multivalents. De plus,

à un taux de lacunes élevées, ces défauts permettent de créer un réseau de sites inoccupés qui favorise la diffusion de ces ions.

La stabilisation de lacunes cationiques peut s'effectuer par des mécanismes substitutionnels, soit du réseau anionique, soit du réseau cationique. Prenons l'exemple de la structure anatase présentée ci-dessus ; il est possible de stabiliser un grand nombre de lacunes cationiques par la substitution partielle des ions oxyde O^{2-} par des ions monovalents tels que les ions fluorure F^- et hydroxyde OH^- . La relation reliant le taux de lacunes et le taux de substitutions des ions O^{2-} et la quantité d'ions monovalents est donnée par :



, où le symbole \square représente une lacune cationique.

Ainsi, le déficit de charges négatives associé à la substitution de quatre ions oxyde par quatre ions monovalents induit la formation d'une lacune de titane. La *figure 2a* présente le mécanisme de substitution. Lorsque le taux de lacunes augmente, la probabilité de trouver deux lacunes adjacentes devient non nulle et la structure présente des paires de lacunes comme représentées sur la *figure 2b*.

Expérimentalement, nous avons mis au point une méthode de synthèse basée sur le procédé sol-gel effectué en présence d'un agent fluorant [4]. Lors de la synthèse, le précurseur de titane (un alkoxyde) subit à la fois des réactions d'hydrolyse mais aussi de fluoration. Les précurseurs moléculaires ainsi formés vont condenser, formant des cristaux d'une taille d'une dizaine de nanomètres. En faisant varier la température du milieu réactionnel, nous avons pu contrôler la concentration des lacunes cationiques. En particulier, nous avons isolé un composé ayant jusqu'à 22 % de lacunes cationiques avec la composition suivante : $Ti_{0,78} \square_{0,22} O_{1,22} F_{0,40} (OH)_{0,48}$. Bien que cette composition soit très différente d'une composition de type TiO_2 , le diagramme de rayons X de ce composé est similaire à celui de l'anatase TiO_2 . Une analyse structurale par diffraction synchrotron a permis de quantifier le taux de lacunes. Pour décrire plus finement l'arrangement structural du composé, nous avons combiné un ensemble de techniques de caractérisation dont la RMN du noyau ^{19}F qui nous a permis à la fois de mesurer la quantité de fluor mais aussi de sonder les différents environnements de cet atome. En particulier, nous avons mis en évidence une localisation préférentielle des ions fluorure autour des lacunes de titane. Ces résultats ont été confirmés par des calculs DFT, qui ont montré que la structure atomique était plus stable lorsque les ions fluorure étaient localisés près des lacunes comme illustré sur la *figure 2*. Dans un premier temps, nous avons étudié les propriétés d'insertion de ce composé vis-à-vis du lithium, c'est-à-dire que le composé est utilisé comme matériau d'électrodes dans une batterie comprenant une électrode négative de lithium. Nous avons alors montré que la présence de lacunes permettait non seulement de modifier le mécanisme d'insertion, mais aussi de favoriser la diffusion des ions Li^+ permettant d'obtenir des cinétiques électrochimiques rapides. Le composé lacunaire peut en effet insérer et désinsérer des ions lithium à des régimes de charge/décharge de l'ordre de la minute. Nous avons alors étendu nos recherches à d'autres chimies

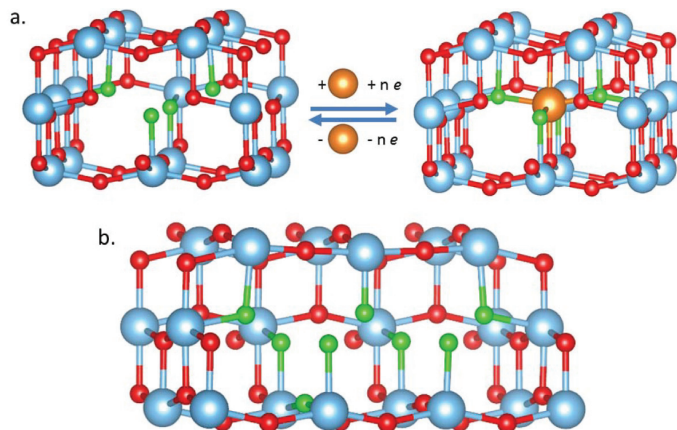


Figure 2 - a) Représentation schématique des mécanismes d'insertion opérant dans une structure de type anatase contenant une lacune capable d'insérer de manière réversible des ions multivalents tels que Mg^{2+} ou Al^{3+} (sphères orange). b) Représentation schématique d'une structure de type anatase contenant deux lacunes adjacentes. Les sphères rouges et bleues représentent respectivement les atomes d'oxygène et de titane. Les sphères vertes représentent des atomes de fluor permettant de stabiliser des lacunes de titane dans le réseau.

d'intercalation utilisant des ions multivalents, à savoir le magnésium (Mg^{2+}) et l'aluminium (Al^{3+}), des ions qui ne peuvent pas être insérés dans un composé de type TiO_2 [5]. La présence de lacunes permet d'augmenter de manière significative la quantité d'ions stockés de manière réversible. Dans le cas du magnésium, les réactions d'insertion se font spécifiquement dans les lacunes (*figure 2a*) et la quantité d'ions stockés est directement liée à la concentration en lacunes.

Ces travaux montrent que la chimie des défauts est un outil particulièrement intéressant pour augmenter les propriétés d'un matériau. La manipulation de la structure atomique offre de nombreuses opportunités sans avoir à stabiliser de nouveaux composés. Le développement de cette approche requiert néanmoins une approche pluridisciplinaire intégrant la synthèse chimique, la physico-chimie du solide, ainsi qu'une approche théorique pour mieux comprendre comment les défauts impactent la structure locale et électronique du solide [6]. Outre le développement de nouveaux matériaux d'électrodes, l'utilisation de défauts permet de moduler les propriétés des matériaux dans de nombreux domaines tels que la catalyse, l'optique, le photovoltaïque (craquage de l'eau), etc.

[1] Grimaud A., Tarascon J.-M., Les batteries : évolution et vision, *L'Act. Chim.*, **2016**, 408-409, p. 24 (www.lactualitechimique.org/Les-batteries-evolution-et-vision).

[2] Aronica C., La diffraction des rayons X : principes et applications d'une méthode de caractérisation des arrangements atomiques dans les solides cristallisés, *L'Act. Chim.*, **2010**, 346, p. 24 (www.lactualitechimique.org/La-diffraction-des-rayons-X-principes-et-applications-d-une-methode-de-caracterisation-des).

[3] Hervieu M., Martin C., Maignan A., « Le pire des défauts... » ou « voir » la matière dans tous ses états, *L'Act. Chim.*, **2014**, 387-389, p. 131 (www.lactualitechimique.org/Le-pire-des-defauts-ou-voir-la-matiere-dans-tous-ses-etats).

[4] Li W., Corradini, D., Body M., Legein C., Salanne M., Ma J., Chapman K.W., Chupas P.J., Rollet A.-L., Julien C. *et al.*, High substitution rate in TiO_2 anatase nanoparticles with cationic vacancies for fast lithium storage, *Chem. Mater.*, **2015**, 27, p. 5014.

[5] Koketsu T., Ma J., Morgan B.J., Body M., Legein C., Dachraoui W., Giannini M., Demortière A., Salanne M., Dardoize F. *et al.*, Reversible magnesium and aluminium ions insertion in cation-deficient anatase TiO_2 , *Nat. Mater.*, **2017**, 16, p. 1142.

[6] Walsh A., Zunger A., Instilling defect tolerance in new compounds, *Nat. Mat.*, **2017**, 16, p. 964.

Cette fiche a été réalisée par **Damien Dambournet**, maître de conférences, Sorbonne Université, CNRS, Physico-Chimie des Électrolytes et Nanosystèmes Interfaciaux, Paris, et Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Énergie (RS2E), FR CNRS 3459, Amiens (damien.dambournet@sorbonne-universite.fr).

Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par un comité éditorial mené par Jean-Pierre Foulon (contact : jpfoulon@wanadoo.fr). Elles sont regroupées et en téléchargement libre sur www.lactualitechimique.org/spip.php?rubrique11.