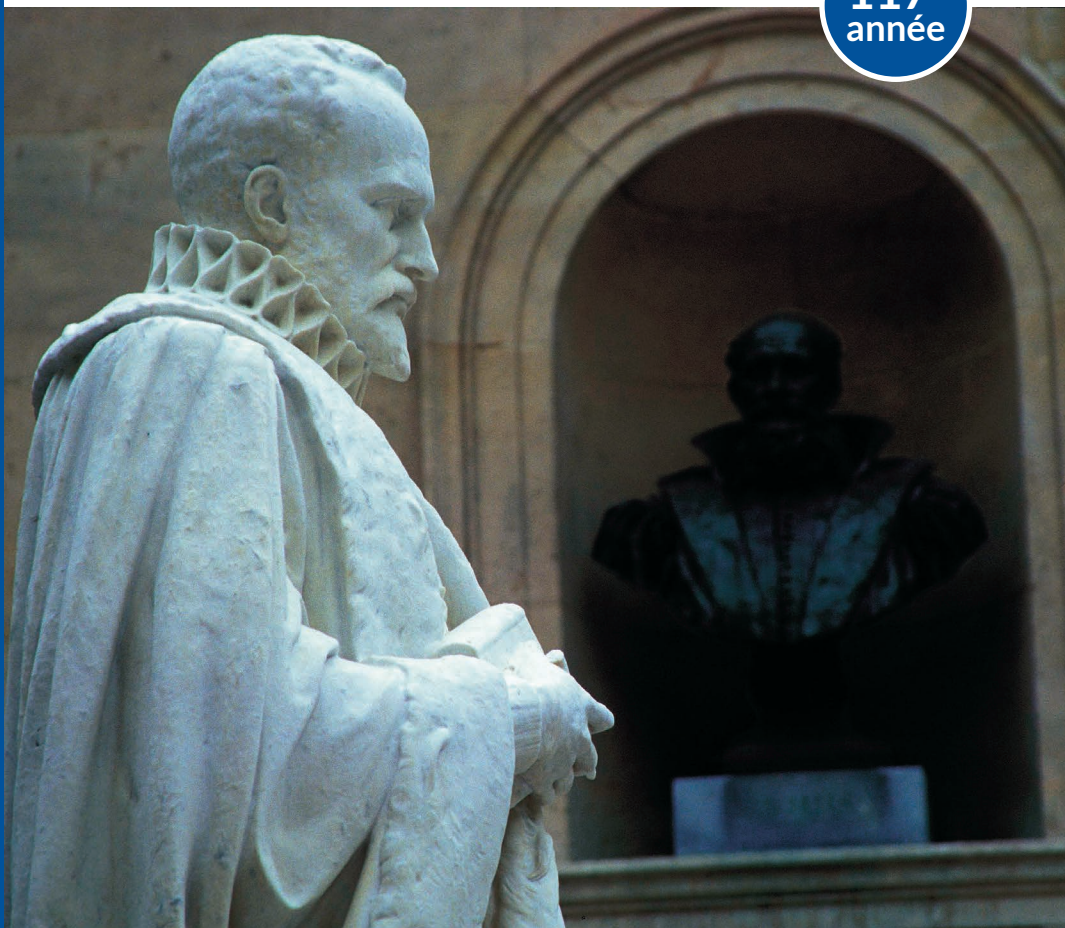


ANNUAIRE du **COLLÈGE DE FRANCE** 2016 - 2017

Résumé des cours et travaux

117^e
année



COLLÈGE
DE FRANCE
— 1530 —

CHIMIE DU SOLIDE ET ÉNERGIE

Jean-Marie TARASCON

Membre de l'Institut (Académie des sciences),
professeur au Collège de France

Mots-clés : chimie, solide, batteries, énergie, stockage, électrochimie

La série de cours et séminaires « Électrochimie appliquée : les différents systèmes de batteries » est disponible, en audio et/ou en vidéo, sur le site internet du Collège de France (<https://www.college-de-france.fr/site/jean-marie-tarascon/course-2016-2017.htm>).

ENSEIGNEMENT

COURS ET SÉMINAIRES – ÉLECTROCHIMIE APPLIQUÉE : LES DIFFÉRENTS SYSTÈMES DE BATTERIES

Les enjeux liés au stockage de l'énergie ont conduit, durant cette dernière décennie, à un foisonnement scientifique donnant naissance à des innovations spectaculaires au niveau des batteries. Celles-ci concernent l'élaboration de nouveaux matériaux, la mise à jour de nouveaux concepts et l'émergence de nouvelles technologies de batteries attractives. Ainsi la recherche dans ce domaine, souvent caricaturée dans le passé comme avançant à la vitesse d'un glacier, se trouve aujourd'hui dynamisée par un marché gigantesque animé par des investisseurs éclairés dont la devise est d'abaisser le coût du kWh stocké à 150 €/kWh en 2025. Dans ce domaine très médiatisé, quelles innovations et applications prometteuses en matière de performances, de coût, d'autonomie, de développement durable, de recyclage pouvons-nous espérer ? C'est ce à quoi ce cours a tenté de répondre. Les aspects fondamentaux de cette électrochimie ainsi que les avancées récemment réalisées sur la technologie à ions Li ont été rappelés. Une vision plus globale sur les recherches actuelles liées aux technologies en développement, telles Na-ion, Li-S et la batterie à flux circulant, voire les technologies moins matures telles Li(Na)-O₂ ou tout solide, ou bien encore les systèmes à ions multivalents, a été présentée. Enfin, les progrès effectués dans le suivi des batteries afin d'en établir le carnet de santé ont

été discutés. Le cours a été doublé par des séminaires visant à montrer la retombée de ces recherches pour l'industrie et l'économie de demain. Ils ont chacun été effectués par des experts venant de différents secteurs industriels tels que Total, Renault, Bolloré et EDF.

Cours 1 – Les éléments alcalins (Li, Na, etc.) pour les accumulateurs de demain : qu'en est-il de leur abondance et quelles propriétés physico-chimiques les rendent uniques ?

6 février 2017

La technologie à ions lithium, du fait de sa pénétration rapide dans le marché de l'industrie automobile ainsi que de l'intérêt qu'elle suscite pour les applications réseaux en raison de son coût, ne cesse de s'amplifier. Cela a bien sûr de nombreuses conséquences sur l'abondance des matériaux (Li, Co, etc.) constituant l'accumulateur. Le recyclage du Li ainsi que le développement de technologies alternatives à base de Na, K, Mg, voire de Ca, sont dans ce contexte des pistes intéressantes. Ce cours a passé en revue les différents alcalins et alcalino-terreux en matière d'abondance tout en précisant, outre leurs propriétés physico-chimiques, leur potentiel redox, qui dépend fortement de la solvataion de l'ion, ainsi que leur stabilité et réactivité chimique. On a souligné, sur la base de la règle de la diagonale, la similarité des ions $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Mg}^{2+}$ en matière de réactivité chimique. Étant très réactifs, les éléments alcalins n'existent pas à l'état natif dans le milieu naturel, mais uniquement sous forme de composés ioniques. Leur élaboration à partir de ces composés par électrocatalyse ou voie chimique a été illustrée tout autant que les domaines d'applications qui leur sont associés. On a souligné le rôle des alcalins dans le corps humain, notamment au niveau de l'influx nerveux. Une démarche identique, mais plus brève, a été utilisée pour décrire les alcalino-terreux (Mg, Ca). Enfin, le quid du recyclage dans un contexte général faisant état de la diversité croissante des métaux utilisés, qui va de pair avec le développement de nouvelles technologies de l'énergie, a été discuté. Cela entraîne une plus grande complexité dans les procédés de recyclage qui doivent être toujours moins onéreux. À titre démonstratif, on a présenté le recyclage des batteries à ions lithium selon deux procédés de pyrométallurgie et d'hydrométallurgie qui ont lieu à hautes ou basses températures, respectivement. Le dernier permet de recycler le Li alors que cela n'est pas possible par pyrométallurgie. Enfin, on a terminé sur des perspectives sur le recyclage en y mentionnant le besoin urgent de 1) développer de nouvelles approches de recyclage moins coûteuses et plus rapides, 2) d'encourager les fabricants de batteries à intégrer les contraintes du recyclage dans le « design » de nouvelles technologies d'accumulateurs et 3) d'alerter nos institutions gouvernementales sur le besoin d'afficher une politique de recyclage. Le quid de qui paie pour le recyclage quand il est économiquement non viable devra être solutionné.

Séminaire 1 – Les enjeux couplés de l'énergie et des matières premières

Olivier Vidal (directeur de recherche, CNRS ISTERre)

Les accords de Paris (COP21) prévoient d'atteindre la neutralité carbone au niveau mondial en 2050. Pour ce faire, nous devons bâtir de nouvelles infrastructures de production, stockage, transport et utilisation d'énergie qui nécessitent de nombreuses matières premières « de base » et des substances plus rares. Cette évolution doit se

faire dans un contexte de forte croissance de la demande pour d'autres applications liées à l'émergence rapide des pays en voie de développement, un taux d'urbanisation croissant et le développement des nouvelles technologies. La consommation de métaux a doublé depuis le début du siècle et, si la tendance se poursuit, nous devrons d'ici 2050 en produire plus que nous n'en avons produits depuis le début de l'humanité. C'est dans ce contexte tendu que se posent les enjeux de l'approvisionnement en matières premières et en énergie. Ces enjeux sont indissociables, car les métaux sont nécessaires pour produire, distribuer et utiliser l'énergie et car l'énergie est nécessaire pour produire les matières premières. Ces points ont été discutés pour différents scénarios énergétiques, et les besoins ont été mis en regard des productions futures primaires et du recyclage.

Cours 2 – La technologie à ion lithium. Son origine, son évolution, ses dernières avancées et son futur

13 février 2017

La batterie Li-ion (LIB) a été commercialisée pour la première fois par Sony en 1991. Au cours des vingt-cinq années qui se sont écoulées, la technologie Li-ion a changé le monde en permettant de nombreux progrès technologiques en matière de communications et de mobilité. Elle est de plus intimement liée aux futures stratégies de gestion de l'énergie pour protéger notre planète. Comment est-ce arrivé ? Ayant vécu cette aventure depuis son début, nous avons pu en raconter son déroulement détaillé. Les progrès ont été graduels, impliquant différentes périodes de progrès scientifiques et technologiques, souvent liées à des demandes sociétales. Nous avons donc fait état de l'évolution technologique en évoquant différentes époques. Nous avons commencé par la période de maturation qui a duré deux décennies (1980-2000) avec des travaux intenses sur les matériaux d'électrodes et d'électrolytes, pour en vingt ans doubler la capacité et la durabilité de cette technologie. Cependant les limites identifiées des matériaux classiques ont poussé les scientifiques à prendre des risques. Cela a conduit à la période d'euphorie scientifique (2000-2010) avec la mise au jour de l'importance des nanomatériaux mais aussi de nouvelles réactivités du Li telles les réactions d'alliage, de conversion voire de déplacement.

L'acceptation de la technologie à ions Li pour les applications à grande échelle (mobilité électrique) est apparue en 2008 avec des débats controversés sur les ressources en lithium et l'abondance des matériaux. Cela sonna le début de la période du développement durable dans le domaine des batteries avec de nouvelles directions de recherche visant i) à l'utilisation d'éléments abondants, ii) au développement de méthodes de synthèse moins énergivores, iii) à l'utilisation d'électrodes provenant d'origines végétales comme alternative aux approches minérales. En parallèle à cela, la technologie à ions Li a connu une nouvelle vie à partir de 2013 avec la démonstration de la possibilité d'utiliser au sein du même matériau l'activité électrochimique des espèces cationiques et anioniques. Il s'agissait là d'un nouveau paradigme pour le design d'électrodes à capacité exacerbée. Les évolutions futures de la technologie à ions Li, dont le coût du kWh stocké devrait passer en dessous de la barre des 100 euros en 2025, ont été évoquées. On a par exemple mentionné l'importance du diagnostic de l'état de santé des batteries *via* l'utilisation de capteurs couplés à des fibres optiques mais également de nouvelles recherches actuelles sur l'autoréparation des batteries.

Séminaire 2 – Stockage et conversion électrochimique : quel enjeu pour Total demain ?

Yann Laot (Total Gas, Renewables & Power)

Le XXI^e siècle sera électrique. Le vecteur électricité au plan mondial croît et va durablement croître plus rapidement que la demande en énergie primaire [1]. Répondre à cette demande tout en respectant une trajectoire à + 2 °C d'ici à 2035 pour contenir les effets du réchauffement climatique impose le recours à des moyens de production bas carbone, dont le gaz et les énergies renouvelables solaires et éoliennes. Or le stockage de l'électricité est, parmi d'autres solutions de flexibilité telles que les moyens conventionnels flexibles, les réseaux d'électricité et les *smart grids*, un complément indispensable à ces énergies intermittentes. Si le pompage-turbinage hydraulique représente aujourd'hui ~ 99 % de la capacité installée de stockage stationnaire avec ~ 142 GW [2], les batteries connaissent un déploiement accéléré depuis 2010 avec environ 1,6 GW [3] de capacités déployées et opérationnelles. Ces installations recouvrent des réalités très diverses, illustrant les nombreuses applications possibles aux exigences techniques et aux modèles d'affaires parfois très différents. Ces différents points ont été illustrés et discutés afin de mettre en avant la création de valeur et les liens depuis les matériaux et l'électrochimie jusqu'au système de stockage tout intégré et la réalité de son opération sur le terrain.

Cours 3 – La richesse de l'électrochimie du Li en matière de mécanismes réactionnels (réactions d'insertion, d'alliage, de conversion et de déplacement)

20 février 2017

Les mécanismes de réactivité électrochimique du Li⁺ vis-à-vis des oxydes et sulfures sont nombreux et ont été passés en revue lors de ce cours. La chimie et la physique des réactions d'intercalation ont tout d'abord été présentées. Il s'agit de réactions par lesquelles une structure hôte (MX₂) accueille un cation alcalin (Li⁺, Na⁺, Mg²⁺) sans altération de la charpente structurale, c'est-à-dire sans cassure de liaisons. L'importance de la structure cristallographique du matériau avec notamment le nombre de sites de Li⁺ et leur coordination (tétraédrique, octaédrique, prismatique), ainsi que sa structure électronique (par ex. : structure de bandes) sur la capacité électrochimique du matériau et de son potentiel vis-à-vis du Li⁺ ont été détaillées autant que les aspects thermodynamiques et cinétiques de ces réactions. L'ensemble de ces considérations a été illustré par des exemples bien précis et d'actualité. Compte tenu de ce rappel, l'activité électrochimique du réseau anionique de la structure hôte, récemment mis en évidence, a été présentée, mettant ainsi fin à vingt-cinq ans de dogmes bien établis qui stipulaient que les phénomènes d'insertion étaient seulement associés à une réaction redox cationique. Dans ce même objectif de remettre en question certaines idées préconçues, nous avons présenté l'existence d'une réactivité électrochimique réversible vs Li⁺/Li d'oxydes de métaux de transition (MO) qui ne possédaient pas les structures requises pour des réactions d'insertion et dans lesquelles le métal (M) ne peut pas s'allier avec le Li. Contrairement aux réactions d'insertion classiques qui gouvernent l'énergie emmagasinée des accumulateurs à ions lithium actuels et qui sont limitées à 1 e⁻ voire 0,5 e⁻ par atome de métal 3d (LiCoO₂), ces

nouvelles réactions de conversion peuvent impliquer $2 e^-$ (CoO) voire plus (par atome de métal 3d), permettant ainsi la conception d'accumulateurs à hautes densités d'énergie. Cependant, tant que les verrous technologiques que sont l'irréversibilité de ces réactions de plus de 25 % durant le 1^{er} cycle ainsi que la polarisation élevée (> 500 mV) ne seront pas levés, cette technologie restera une curiosité de laboratoire. Nous avons aussi mentionné l'aspect bénéfique des réactions d'alliages ($Li_{15}Si_4$) qui conduisent à des capacités dix fois supérieures à celles d'électrodes de carbones commerciales mais dont l'intégration dans les accumulateurs de demain reste encore problématique pour des raisons qui ont été évoquées. En guise de conclusion, la mise en évidence d'une nouvelle réactivité du Li dans une électrode positive de vanadate de cuivre ($Cu_{2.33}V_4O_{11}$) qui ne possède pas de sites cristallographiques vacants a été présentée. Ce nouveau mécanisme est appelé « réaction de déplacement » et se fait par déplacement du cuivre, qui est expulsé et peut être réinjecté de manière réversible. Ces réactions de déplacement ont ravivé l'intérêt pour de nombreux matériaux longtemps délaissés en raison de leur absence de sites d'accueil pour le lithium.

Séminaire 3 – Le stockage de l'énergie électrique dans l'automobile et ses enjeux

Bertrand Largy (expert leader chaîne de traction électrique et batterie, Renault)

Le mode idéal de propulsion pour les transports est la motorisation électrique, mais son développement a très longtemps été bloqué par la disponibilité en quantité suffisante d'énergie embarquée. Les possibilités offertes depuis 2010 par les batteries lithium-ion de forte capacité a permis à la traction électrique automobile un réel décollage de production de masse. Depuis, l'évolution des performances techniques et économiques de cette technologie rapprochent tous les jours les prestations des véhicules électriques et électrifiés des attentes du plus large public.

Il est attendu que ces progrès établis sur l'électrochimie et sur l'ingénierie de la cellule et de la batterie se prolongent encore quelques années et accompagnent un virage majeur de l'industrie automobile. En revanche, l'asymptote du lithium-ion en matière de densité d'énergie et de coût semble maintenant se dessiner à partir des années 2025. Sommes-nous au bout ? D'autres ruptures se préparent-elles ?

Il se pose en outre plusieurs questions, qui peuvent également freiner la croissance exponentielle du stockage de l'énergie électrique. Ces questions portent sur l'accès aux matières premières et raffinées, le coût stabilisé de ces matières, et l'impact environnemental de la fabrication de masse de batteries. Il devient maintenant important d'associer au travail de recherche scientifique une réelle réflexion à long terme.

Cours 4 – Les technologies de batteries fondées sur l'utilisation d'ions monovalents (Na^+) ou multivalents (Mg^{++} , Ca^{++} , etc.), voire les deux

27 février 2017

Récemment, les batteries Li-ion sont apparues comme étant la meilleure technologie pour les applications dans le domaine des véhicules électriques et comme une sérieuse option pour les applications stationnaires. Cependant, le développement croissant de ces marchés soulève la question des réserves potentielles en lithium. Les craintes d'un accroissement important notamment du prix en raison des ressources limitées et localisées dans de rares pays producteurs ont amené l'étude d'alternatives,

parmi lesquelles la plus intéressante et la plus mature est sans nul doute le recours au sodium. En effet, les ressources en sodium sont illimitées, distribuées partout dans le monde et accessibles à un coût très faible. De plus, si quelques critères notamment massiques peuvent apparaître pénalisants, ils sont contrebalancés par la possibilité de remplacer le cuivre imposé comme collecteur de courant à l'électrode négative dans le cas du lithium, par l'aluminium plus léger et bon marché et ne formant pas d'alliage avec le sodium. Les efforts dans ce domaine sont partagés entre deux systèmes qui diffèrent par le fait que l'un utilise des composés polyanioniques $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, et l'autre des composés lamellaires $\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ comme électrode positive respectivement. Les avantages et inconvénients de chacun de ces systèmes, qui utilisent actuellement une électrode négative de carbone mais qui pourront à plus long terme utiliser des phases intermétalliques Na_xSb , voire Na_xPb ont été présentés. Le système $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3/\text{C}$ Na-ion est à ce jour le plus attractif, avec des performances en cyclage et en puissance qui n'ont rien à envier à la technologie Li-ion. Seules les performances à hautes températures restent encore problématiques. Participant d'un même élan vers des systèmes respectueux de l'environnement, les technologies Mg-ion et Ca-ion, qui reposent toutes deux sur des éléments très abondants, suscitent un fort intérêt. Cependant, pour chacune de ces deux technologies, les difficultés résident dans i) le choix de matériaux capables d'intercaler réversiblement Mg^{2+} ou Ca^{2+} et ii) l'absence d'électrolytes adéquats pour minimiser les interfaces. Cela n'empêche pourtant pas que des PME (comme Pellion Technologies) aient déjà vu le jour pour les systèmes au Mg – une technologie mise au point par D. Aurbarch en 2002. En guise de conclusion, nous avons également mentionné les dernières avancées dans le domaine des batteries à ions monovalents/multivalents reposant sur l'utilisation d'électrolytes contenant le mélange de deux sels. Ce concept hybride sera expliqué pour le système $\text{LiFePO}_4/\text{Mg}$ contenant un sel de Li^+ et de Mg^{2+} et pour lequel l'électrode LiFePO_4 est seulement active vis-à-vis du Li^+ . Simplement, l'utilisation des électrolytes hybrides en combinaison avec une électrode spécifique à un seul des ions revient à combiner deux électrolytes séparés par une membrane, à l'image de la pile Daniell.

Séminaire 4 – Applications des batteries LMP dans la mobilité et le stationnaire

Didier Marginèdes (vice-président de Blue Solutions)

Cotée en Bourse depuis le 30 octobre 2013, Blue Solutions est la société qui regroupe les activités de stockage d'électricité développées par le groupe Bolloré. En diversifiant son activité historique de producteur de films plastiques ultrafins pour condensateurs, le groupe a mis au point des composants de stockage d'électricité et des solutions qui les mettent en œuvre. Ces composants reposent sur des technologies uniques : la batterie LMP (lithium-métal-polymère) ainsi que des supercapacités carbone-carbone. À l'heure où les questions de développement durable et de stockage de l'électricité sont devenues des enjeux majeurs pour les citoyens, les villes et les États, le groupe Bolloré s'appuie sur cette expertise pour développer des solutions de production, de stockage et de consommation intelligente de l'électricité. Ces solutions prennent vie dans des applications mobiles (voitures, bus, tramways, bateaux) mais également stationnaires (pour les entreprises, collectivités et particuliers) développées et commercialisées par d'autres entités du groupe réunies au sein de Blue Applications,

qui connaissent depuis 2011 un développement rapide en France et sur tous les continents. Après une rapide description de ces technologies, l'intervention a porté sur les applications telles qu'Autolib, service d'autopartage en trace directe à base de véhicules électriques unique au monde avec près de 4 000 voitures et le développement des solutions autonomes de production d'énergie en Afrique.

Cours 5 – État de l'art sur les technologies métal-air : en deçà d'une électrochimie complexe, que pouvons-nous espérer au niveau des applications ?

6 mars 2017

Les systèmes métal-air, et plus spécialement le lithium-air, suscitent aujourd'hui un engouement en raison de leur densité d'énergie théorique (3 500 Wh/kg) quinze fois supérieure à celle des accumulateurs à ions lithium et de leur écocompatibilité. Cependant, pour rendre de tels systèmes opérationnels, de nombreux verrous scientifiques et technologiques liés i) à la faible efficacité énergétique du système due à une large polarisation, ii) à son caractère faiblement rechargeable, iii) à la comptabilité limitée de l'électrolyte avec l'oxygène et iv) au dépôt dendritique de Li à l'électrode négative – pour ne citer que ceux-là – doivent être levés. Ces différents verrous ont été abordés, ainsi que les recherches qu'ils engendrent à ce jour.

La formation de l'ion (O^-), qui est un nucléophile puissant, lors de la réduction d' O_2 est problématique car elle entraîne la dégradation de la plupart des électrolytes connus à ce jour. Des études fondamentales sur la mécanistique de la formation des espèces superoxydes LiO_2 et peroxyde Li_2O_2 ont montré que le mécanisme de croissance de l'oxyde produit dépendait du nombre donneur du solvant (ND). Cela s'avère avoir des conséquences importantes sur la performance des cellules Li-air dont la capacité est maximale (1 200 mAh/g de Li_2O_2) pour des électrolytes à ND élevés (DMSO). Cependant Li_2O_2 est un mauvais matériau d'électrode car isolant, ce qui entraîne des performances médiocres en puissance. Pour contrecarrer cet inconvénient, le concept d'utiliser Li_2O_2 pour stocker les charges et un redox médiateur (DiButhylBenzoQuinone, DBBQ) pour transférer les électrons a été poursuivi avec succès. Il reste néanmoins le défi de trouver un autre médiateur redox pouvant opérer en oxydation et travailler en synergie avec DBBQ. De nombreux catalyseurs (oxydes, voire métaux comme Pd) ont été utilisés avec un succès limité pour augmenter le fonctionnement de l'électrode positive (par ex. : tissu de carbone). Les tentatives de remplacement de l'électrode de Li par une électrode de Si pour s'affranchir des problèmes de dendrites n'ont guère été plus convaincantes. Ce travail étendu à d'autres systèmes M-air (M = Al, Ni, Zn, Co Cd), en milieu non aqueux voire en milieu aqueux, fut riche de surprises passionnantes d'un point de vue fondamental mais cauchemardesque vis-à-vis des applications. L'idée élégante de vouloir tirer parti de l'ajout de CO_2 dans le système Li-air pour augmenter la capacité du système a également été rapidement démentie.

Ce cours été conclu par une citation d'un fervent partisan de la technologie Li-air depuis ses débuts qu'est Toyota : « Les batteries Li-air peuvent ou ne peuvent jamais arriver, mais ce n'est pas faute d'essayer ». Ainsi se résume l'engouement pour les batteries Li-air, qui ont mobilisé scientifiques, industriels et financiers pour tomber en l'espace de cinq ans dans l'oubli pour donner naissance à un autre effet de mode que sont les batteries « tout solide ».

Séminaire 5 – Les biopiles enzymatiques : du concept à l'application

Nicolas Mano (centre de recherche Paul Pascal CRPP-UPR8641)

La plupart des systèmes médicaux implantés sont limités par la taille de leur source d'énergie. Cette limitation ralentit le développement de dispositifs, tels que la réalisation de capteurs autonomes sous-cutanés mesurant le taux de glucose chez les patients diabétiques, qui rendraient les patients totalement autonomes, permettant ainsi d'éviter sous- et surdosages de médicaments.

L'objectif du travail présenté consiste à fabriquer une alternative aux batteries dites « classiques » (lithium, zinc/air, etc.) : les biopiles enzymatiques glucose/O₂. Ces biopiles miniatures fonctionneraient sous la peau de façon autonome (*in vivo*) en puisant l'énergie chimique du couple oxygène-glucose naturellement présent dans les fluides physiologiques. La sélectivité des réactions enzymatiques permet la construction d'une cellule à un seul compartiment, contenant à la fois le réactif anodique (le glucose) et le réactif cathodique (l'oxygène). Une fois implantées sous la peau, ces biopiles pourraient alors alimenter des dispositifs médicaux autonomes et implantés.

Lors de ce séminaire, outre le concept de biopile, l'approche multidisciplinaire de cette recherche a été présentée. Celle-ci a permis d'intégrer étroitement et de manière contrôlée les éléments biologiques aux électrodes ainsi que l'implantation de biopiles dans des souris.

Cours 6 – La batterie Li-S reste toujours une technologie émergente après 60 ans de recherche : quels sont les verrous fondamentaux et technologiques, et quelles sont les chances de les lever ?

13 mars 2017

Le principe de fonctionnement de la batterie Li-S repose sur la réduction du S à la cathode lors de la décharge pour former divers polysulfures qui se combinent avec Li pour finalement produire Li₂S et vice versa en charge. La technologie Li-S possède de nombreuses caractéristiques attrayantes, notamment l'abondance naturelle et le faible coût de S ainsi qu'une densité d'énergie théorique élevée (2 500 Wh/kg). Cependant, malgré des décennies de développement, la batterie Li-S n'a pas encore atteint la commercialisation de masse. Plusieurs problèmes inhérents à la chimie Li-S demeurent. Il s'agit de : i) une cinétique de réactions limitée en raison de la nature isolante du soufre et les produits de réduction solides (Li₂S et Li₂S₂) ; ii) une perte de capacité rapide due à la production de divers polysulfures solubles Li₂S_n (3 ≤ n ≤ 6) intermédiaires, ce qui donne lieu à une navette redox ; et (iii) une interface Li/électrolyte mal contrôlée. Plusieurs stratégies ont été explorées pour développer des cathodes avec porosité et structure capables de transport efficace d'électrons vers le S et la capture des polysulfures formés lors de la décharge. L'avancée la plus significative a été faite par Nazar *et al.* qui ont démontré que les cathodes établies sur des composites nanostructurés de carbone-soufre mésoporeux fournissent des capacités réversibles plus élevées et plus soutenues. Le caractère non polaire du carbone limite cependant le piégeage efficace du soufre, d'où son remplacement par des oxydes plus polaires dans un premier temps isolant et ensuite conducteur (Ti₄O₇), le choix des oxydes pour un piégeage effectif de polysulfures étant rationalisé par leur potentiel redox. Ces

aspects seront traités tout autant que l'amélioration de l'interphase Li/électrolyte en présence d'additifs LiNO_3 pour combattre la navette redox (polysulfures) ou d'autres moyens d'empêcher la migration des polysulfures vers la négative telle la fonctionnalisation des séparateurs (par ex., graphène fluoré) afin de les piéger. Dans le même but mais sans grand succès, le remplacement d'un électrolyte liquide par un électrolyte gel a été également tenté. Comme il en devient coutume avec toutes les études de technologies de batteries, des travaux parallèles sont poursuivis sur les systèmes Na-S voire Mg-S ou alors sur la version aqueuse de la technologie Li-S avec cependant autant de verrous technologiques à lever. Une présentation du système Li-S a conclu ce cours. Vieux de cinquante ans, il est parmi les rares concurrents pouvant dépasser théoriquement la densité d'énergie du Li-ion. Des progrès conséquents au niveau de la durée de vie de l'électrode et de son taux d'utilisation ont été effectués, cependant, pour que le système Li-S soit réellement compétitif, deux problèmes majeurs demeurent : diminuer la quantité d'électrolyte trop élevée, qui est une pénalité en matière de densité volumétrique et, une fois de plus, maîtriser l'électrode de Li vis-à-vis des dendrites. De gros efforts demeurent donc pour l'éventualité d'une commercialisation à grande échelle d'ici dix ou quinze ans.

Séminaire 6 – Application des batteries pour l'intégration des énergies renouvelables, les services au système électrique et les centrales hybrides

Stéphane Lascaud (directeur général EDF Store & Forecast)

Depuis cinq ans, le coût de production de l'électricité à partir d'énergies renouvelables comme le solaire et l'éolien a fortement baissé. Des records ont été battus récemment pour des projets solaires à 30 \$/MWh aux Émirats arabes unis et à 28 \$/MWh en éolien au Maroc. Ces énergies sont dans plusieurs pays plus compétitifs que les énergies fossiles alors que le prix du baril de pétrole est à des niveaux bas. Cette tendance va se renforcer dans le futur par la baisse continue du prix des panneaux solaires. Or, ces énergies sont par nature intermittentes et complexes à prévoir. Leur insertion massive dans les systèmes électriques, où la demande est fatale et peu manœuvrable, commence à poser des contraintes techniques en matière de tenue de la fréquence, de gestion de leur variabilité rapide et d'optimisation du plan de marche des groupes de production électrique. Ces contraintes techniques ont été résolues par l'utilisation de batteries dont la famille du Li-ion a, par son rendement énergétique, sa durée de vie et sa compacité, permis des percées significatives. La baisse rapide du prix des batteries Li-ion a ouvert la voie à de nombreuses applications industrielles qui vont favoriser la poursuite de l'insertion des énergies renouvelables intermittentes et la décarbonation du mix énergétique.

RECHERCHE

Dans le cadre du programme ERC (ARPEMA), mes activités ont été consacrées à l'exploitation de la réactivité anionique pour la conception de matériaux d'électrodes à hautes capacités voire de catalyseurs pour l'électrolyse de l'eau.

MATÉRIAUX D'ÉLECTRODES

L'accent a été mis sur la détermination de l'effet i) de la dimensionnalité structurale, ii) du rapport atomique oxygène/cation et iii) du remplacement du Li par le sodium sur les capacités électrochimiques associées à l'activité anionique redox. Les résultats notoires obtenus pour chacun de ces secteurs sont décrits brièvement ci-dessous.

Dimensionnalité structurale 2D vs 3D

Nous avons pu synthétiser une phase β - Li_2IrO^+ qui, malgré une structure tridimensionnelle (3D), pouvait insérer réversiblement $2.5 e^-$ per Ir, la valeur la plus élevée jamais rapportée à ce jour pour une réaction d'insertion impliquant des métaux d'éléments de transition. Des mesures de photoémission d'électrons associées à des mesures neutrons ont montré une forte contribution du redox anionique à la capacité totale du matériau. Ainsi, par ces travaux publiés dans la revue *Nature Materials*, nous mettions à défaut la croyance d'avoir une structure bidimensionnelle pour avoir une activité électrochimique anionique. Ces résultats ouvrent ainsi de nouveaux horizons dans la recherche de matériaux d'électrodes à haute capacité pour la prochaine génération de batteries Li-ion.

Jouer avec le rapport oxygène sur métal (O/M)

Les oxydes Li_2MO_3 riches en Li (M = 3d / 4d / 5d métal de transition) sont particulièrement prometteurs, affichant des capacités supérieures à 300 mAh/g grâce à la participation des orbitales O(2p) non liantes dans le processus redox. Il appartenait donc d'augmenter le nombre d'orbitales O(2p) non liantes pour augmenter la capacité électrochimique, c'est-à-dire de préparer des composés avec un rapport O/M plus élevé. En gardant cela à l'esprit, nous avons poussé l'activité anionique vers ses limites avec la découverte d'un nouveau composé Li_3IrO_4 (O/M = 4) qui peut insérer réversiblement 4 Li^+ par unité formulaire *via* l'activation des couples redox $\text{Ir}^{5+} / \text{Ir}^{3+}$ et $\text{O}^{2-} / (\text{O}_2)^{n-}$. Nous soulignerons cependant une instabilité du matériau, suite à un retrait total du Li^+ , qui est associé à un départ de O_2 . Ces travaux publiés dans la revue *Nature Energy* montre que le paramètre O/M délimite la limite entre la capacité maximale du matériau et sa stabilité, fournissant ainsi des idées pour continuer à développer des matériaux de grande capacité.

Recherche de matériaux au Na présentant une activité anionique

Parmi les matériaux d'insertion au sodium, la phase lamellaire $\text{Na}_{0.6}\text{Mg}_{0.33}\text{Mn}_{0.66}\text{O}_2$ possède à ce jour la meilleure capacité bien que ne faisant intervenir que l'activité cationique. Pour aller au-delà de cette limite, nous avons décidé de manipuler chimiquement ces composés stratifiés à base de Na de manière à déclencher la participation du réseau anionique. Ce faisant, nous isolions une phase de Na_2IrO_3 en phase riche en Na qui peut recycler de façon réversible 1.5Na^+ par unité de formule sans souffrir de libération d'oxygène ni de migrations cationiques. Ce travail intitulé « Forte participation de l'oxygène dans le redox régissant les propriétés structurales et électrochimiques de l'oxyde Na_2IrO_3 riche en Na » publié dans *Chemistry of Materials* est un élan pour la conception de matériaux riches en Na riches en énergie fondés sur des éléments plus durables.

Approche théorique pour guider dans la conception de nouveaux matériaux

En collaboration avec le groupe de Marie-Liesse Doublet à Montpellier, nous avons développé une stratégie pour nous guider dans l'identification rapide de matériaux d'électrodes à capacité exacerbée. Nos efforts se sont consacrés à i) sonder l'équilibre subtil entre le chevauchement orbitalaire et la corrélation électronique et ii) prédire par des calculs DFT comment cet équilibre est altéré lors du retrait et de l'addition du Li^+ dans le composé. L'hypothèse d'obtention de matériaux à grandes capacités en augmentant le rapport O/M fut émise et vérifiée par la synthèse de la phase Li_3MO_4 ayant la plus grande capacité réversible jamais rapportée pour un composé d'intercalation. Par cette approche théorique nous avons également pu anticiper sur l'importance de la covalence M-O pour que le processus de redox anionique soit réversible et sans libération de O_2 gazeux par la structure. L'importance de cette covalence fut mise à jour expérimentalement par l'étude de la solution solide $\text{Li}_3\text{Ru}_{1-y}\text{Ir}_y\text{O}_4$, dont la covalence augmente par ajout de l'iridium.

CATALYSEURS POUR OER

Les efforts ont ici été consacrés à la conception de nouveaux catalyseurs pour la réaction d'évolution de l'oxygène (OER) de la famille des pérovskites démontrant l'oxygène redox. Pour ce faire, nous avons stabilisé dans la structure pérovskite l'état d'oxydation élevé Ir^{5+} en substituant la moitié des cations de métaux de transition par un cation de rayon ionique supérieur, *i.e.* Li^+ . La phase ainsi obtenue $\text{La}_2\text{LiIrO}_6$ a été par la suite testée en tant que catalyseur pour l'OER, et a démontré une activité OER améliorée par rapport aux catalyseurs IrO_2 de pointe dans un environnement acide. Cette grande activité OER est déclenchée par une étape d'activation en milieu acide correspondant à la délithiation/oxydation de la surface. Nous avons démontré en outre, en combinant l'analyse de gaz ainsi que les calculs DFT, que l'oxygène de surface se comporte comme le site actif pour le catalyseur activé. En utilisant la microscopie électronique en transmission haute résolution (HRTEM), nous avons ensuite visualisé, à la surface de ce catalyseur, des reconstructions structurales drastiques dues à la grande réactivité des sites d'oxygène de surface. Ces reconstructions, qui entraînent la consommation d'atomes d'oxygène et d'iridium en surface, provoquent des diffusions ioniques depuis le cœur du matériau vers la surface et ont pu être visualisées pour la première fois par HRTEM. Ce travail, publié dans *Nature Energy*, a ainsi établi pour la première fois la corrélation existant entre l'activité OER et la stabilité des phases de type pérovskite lors du déclenchement du redox de l'oxygène de surface. Sur la base de cette conclusion, nous avons réexaminé les catalyseurs NiOOH amorphes bien connus, actuellement considérés comme des catalyseurs OER à la pointe de la technologie dans les milieux alcalins. En utilisant des sondes chimiques capables de réagir avec de l'oxygène oxydé, nous avons démontré que le mécanisme OER pour lequel l'oxygène du catalyseur est libéré est limité par une étape chimique liée au transfert de protons. Ce travail, publié dans *Angewandte*, ouvre donc une seconde voie d'amélioration pour l'activité OER de tels catalyseurs en fabriquant des catalyseurs bifonctionnels capables d'activer les sites oxygènes de surface tout en améliorant la cinétique du transfert de protons.

Brevets

- « Procédé de préparation d'un matériau carboné massif localement graphité », B. Zhang, L. Hennet, M.-R. Ammar, E. Raymundo-Pinero, M. Deschamps, J.-M. Tarascon (juillet 2016)
- « Electrochemical testing platform for energy storage materials and systems », D. Alves Dalla Corte, L. Lutz, J.-M. Tarascon (septembre 2016)

Prix

Médaille de l'innovation du CNRS

PUBLICATIONS

- [1] PEARCE P.E., PEREZ A.J., ROUSSE G., SAUBANÈRE M., BATUK D., FOIX D., MCCALLA E., ABAKUMOV A.M., VAN TENDELOO G., DOUBLET M.-L. et TARASCON J.-M., « Evidence for anionic redox activity in a tridimensional-ordered Li-rich positive electrode β -Li₂IrO₃ », *Nature Materials*, vol. 16, n° 5, 2017, p. 580-586, DOI : 10.1038/nmat4864.
- [2] ZHANG B., DESCHAMPS M., AMMAR M.-R., RAYMUNDO-PIÑERO E., HENNET L., BATUK D. et TARASCON J.-M., « Laser synthesis of hard carbon for anodes in Na-ion battery », *Advanced Materials Technologies*, vol. 2, n° 3, 2017, 1600227, DOI : 10.1002/admt.201600227.
- [3] ZHANG B., DUGAS R., ROUSSE G., ROZIER P., ABAKUMOV A.M. et TARASCON J.-M., « Insertion compounds and composites made by ball milling for advanced sodium-ion batteries », *Nature Communications*, vol. 7, 2016, 10308, DOI : 10.1038/ncomms10308.
- [4] GRIMAUD A., DEMORTIÈRE A., SAUBANÈRE M., DACHRAOUI W., DUCHAMP M., DOUBLET M.-L. et TARASCON J.-M., « Erratum: Activation of surface oxygen sites on an iridium-based model catalyst for the oxygen evolution reaction », *Nature Energy*, vol. 2, n° 2, 2017, 17002, DOI : 10.1038/nenergy.2017.2.
- [5] GREY C.P. et TARASCON J.M., « Sustainability and *in situ* monitoring in battery development », *Nature Materials*, vol. 16, n° 1, 2017, p. 45-56, DOI : 10.1038/nmat4777.
- [6] GRIMAUD A., HONG W.T., SHAO-HORN Y. et TARASCON J.-M., « Anionic redox processes for electrochemical devices », *Nature Materials*, vol. 15, n° 2, 2016, p. 121-126, DOI : 10.1038/nmat4551.
- [7] TARASCON J.-M., « The Li-ion battery: 25 years of exciting and enriching experiences », *Electrochemical Society Interface*, vol. 25, n° 3, 2016, p. 78-82.