

Annuaire du Collège de France

121^e année

2020
2021

Résumé des cours et travaux



COLLÈGE
DE FRANCE
— 1530 —



Annuaire du Collège de France

Cours et travaux du Collège de France

121 | 2024
2020-2021

Chimie du solide et énergie

Jean-Marie Tarascon



Édition électronique

URL : <https://journals.openedition.org/annuaire-cdf/19297>

DOI : 10.4000/12kts

ISBN : 978-2-7226-0778-1

ISSN : 2109-9227

Éditeur

Collège de France

Édition imprimée

Date de publication : 18 novembre 2024

Pagination : 131-145

ISBN : 978-2-7226-0777-4

ISSN : 0069-5580

Ce document vous est fourni par Collège de France



Référence électronique

Jean-Marie Tarascon, « Chimie du solide et énergie », *L'annuaire du Collège de France* [En ligne], 121 | 2024, mis en ligne le 01 octobre 2024, consulté le 28 novembre 2024. URL : <http://journals.openedition.org/annuaire-cdf/19297> ; DOI : <https://doi.org/10.4000/12kts>

Le texte et les autres éléments (illustrations, fichiers annexes importés), sont « Tous droits réservés », sauf mention contraire.

CHIMIE DU SOLIDE ET DE L'ÉNERGIE

Jean-Marie Tarascon

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

La série de cours et séminaires « Techniques de diagnostic et d'autoréparation pour des batteries plus performantes » est disponible en audio et en vidéo, sur le site internet du Collège de France (<https://www.college-de-france.fr/fr/agenda/cours/techniques-de-diagnostic-et-auto-reparation-pour-des-batteries-plus-performantes>), ainsi que le séminaire du même nom (<https://www.college-de-france.fr/fr/agenda/seminaire/techniques-de-diagnostic-et-auto-reparation-pour-des-batteries-plus-performantes>).

ENSEIGNEMENT

COURS - TECHNIQUES DE DIAGNOSTIC ET D'AUTORÉPARATION POUR DES BATTERIES PLUS PERFORMANTES

La popularisation de la technologie à ions Li, la nécessité de donner une seconde vie aux batteries et l'arrivée fulgurante des objets connectés font que la batterie devient un élément clé de notre société ; l'équivalent du cœur pour notre corps humain. Par analogie avec la médecine, on devra développer des solutions techniques pour connaître son état de santé (SoH en anglais) à tout instant afin de pouvoir intervenir en cas de défaillances. Tout cela demande d'assurer la traçabilité des batteries de façon fiable pour *in fine* leur donner une double fonction et une seconde vie : celle de pouvoir être utilisées pour des applications réseaux après avoir servi pour le véhicule électrique.

Dans ce contexte, il est nécessaire d'apporter une valeur ajoutée à la batterie *via* l'introduction, en son sein, de senseurs/capteurs miniaturisés capables d'émettre et recevoir des informations afin que la batterie ne soit plus une boîte noire et que l'on puisse connaître son SoH. Un diagnostic négatif nécessitera un traitement et par conséquent la mise en place de systèmes d'autoréparation. Il s'agit là de problématiques éloignées de nos activités actuelles, mais extrêmement importantes pour le futur des recherches sur les batteries à ions Li. C'est donc ce nouvel axe « diagnostic/réparation » des batteries à ions Li qui a été traité dans le cours de 2021. Il a été fait état des différentes techniques de diagnostic passives/non passives, intrusives/non intrusives avec une attention toute particulière sur les techniques reposant sur l'utilisation de fibres optiques. Le diagnostic au niveau des batteries, comme en médecine, doit aller de pair avec la mise au point de systèmes d'autoréparation. Nous montrerons comment la chimie supramoléculaire peut être utilisée à bon escient pour dessiner et pour concevoir des polymères autoréparables tout en considérant l'ingénierie d'autoréparation qui peut se faire au niveau du séparateur *via* la réalisation d'une chimie d'encapsulation et de fonctionnalisation bien spécifique. Ces cours ont été suivis de séminaires traitant de l'histoire des batteries et de l'électrochimie en général.

Cours 1 - Avancées et progrès récents dans le domaine des batteries et introduction aux techniques de diagnostic

8 février 2021

En raison de leurs performances qui atteignent des densités d'énergie massiques et volumiques d'environ 240 Wh/kg et de 600 Wh/l, les batteries Li-ion sont vues comme le nerf de la guerre pour le développement rapide des véhicules électriques et, à plus long terme, pour le stockage – et donc l'utilisation massive – des énergies renouvelables. Le prix Nobel de chimie de 2019 a couronné les recherches dans ce domaine et la construction tous azimuts de *gigafactories* laisse ainsi présager une expansion spectaculaire de la production annuelle de batteries. Cette dynamique vise à satisfaire la demande mondiale sans cesse croissante en batteries avec des prévisions de capacité installée dépassant les 100 GWh dans les années à venir.

L'engouement autour des batteries Li-ion ne doit cependant pas nous faire oublier que cette technologie doit encore être améliorée, tant au niveau de sa densité d'énergie, de sa durée de vie, de sa sécurité que de son empreinte environnementale. Les pistes de recherche associées à l'amélioration de ces différentes figures de mérite ont été brièvement présentées. Nous avons ensuite traité plus en profondeur de l'aspect durabilité et écomptabilité des batteries, ce qui a servi à introduire la problématique du diagnostic des batteries. Cette thématique fut d'ailleurs l'épine dorsale des cours de 2021. Nous avons abordé les bases scientifiques et techniques du diagnostic dont l'objectif final est d'augmenter la fiabilité des batteries et donc d'en permettre une meilleure utilisation. L'aspect passif ou non passif du diagnostic qui peut s'appuyer sur des mesures de surface ou au cœur même de la batterie a été

abordé. Nous avons commencé par revenir sur la première technique d'hydrométrie datant de 1887 qui permettait de déterminer l'état de santé des batteries au plomb avant d'aborder des techniques plus sophistiquées.

Séminaire 1 - Piles et batteries : des outils au service de la thermodynamique

Dominique Larcher

L'étude de la conversion de la chaleur en mouvement (la thermodynamique) est née de la révolution industrielle et de la nécessité conjointe de comprendre et d'améliorer le fonctionnement des machines à vapeur. À noter, en effet, que le rendement des premières « machines à feu » n'excédait pas 2% ! Au cours du XIX^e siècle, la détermination des données thermodynamiques (enthalpie, entropie, constantes de réaction...) s'est révélée cruciale car les données permettent de prévoir voire de contrôler le sens d'évolution d'un système réactif. Outre les machines à vapeur, les lois simples et régaliennes de la thermodynamique sont applicables à l'ensemble des réactions et des transformations bio-physico-chimiques. C'est donc le cas pour les transformations industrielles menées à hautes températures, telles que les réactions métallurgiques qui constituent un autre volet majeur de la révolution industrielle.

Suite à un rappel historique de la découverte des lois de la thermodynamique, nous avons abordé cet aspect métallurgique par la description de l'apport majeur de l'électrochimie des solides, dès le début du XX^e siècle, à l'étude des réactions à hautes températures et à l'édification des bibliothèques de données thermodynamiques et concepts universellement utilisés de nos jours. Cette démarche expérimentale fertile a nécessité la mise au point d'électrolytes solides (ou fondus) stables à hautes températures et bons conducteurs d'ions, anions ou cations. Dans le contexte actuel, un bref rappel historique de l'évolution des idées et des concepts relatifs à ces électrolytes solides n'est peut-être pas superflu. Finalement, nous avons décrit comment la simple mesure du voltage d'une cellule électrochimique à l'équilibre peut aussi nous renseigner sur la stabilité relative de polymorphes cristallins, sur la stabilité de la surface des grains, ainsi que sur leur croissance.

Cours 2 - Techniques non invasives de détection électrochimique

15 février 2021

Le défi est d'étendre la durée de vie des batteries tout en augmentant leur fiabilité, d'où la nécessité de développer des technologies de diagnostic non intrusives capables de détecter ce qui se passe au sein de batteries commerciales lors de leurs utilisations. Les sources de défaillance sont fort nombreuses et comprennent entre autres la fracture mécanique des électrodes ainsi que leur dissolution partielle, la formation

d'une interface ionique solide provenant de la décomposition de l'électrolyte (SEI) et nous pouvons aussi mentionner les problèmes de décollement ou de navettes redox.

Nous avons montré que des progrès considérables ont été réalisés dans le développement de nouvelles techniques et de nouvelles cellules adaptées à toutes les techniques analytiques de laboratoire traditionnelles et moins traditionnelles pour l'étude des batteries. Grâce à ces avancées, ces méthodes d'analyse peuvent désormais être appliquées *in situ*. Ces techniques (spectrométrie de masse, IR, UV, EQCM, analyse thermique, SERS, NMR, EPR) permettent de visualiser et de mieux comprendre la dégradation de l'électrolyte et des électrodes. Cependant, bien que conduisant à des résultats spectaculaires, bon nombre de réalisations récentes ne permettent pas une surveillance en temps réel de l'intérieur des batteries commerciales en utilisation. Ce cours s'est intéressé aux méthodes de caractérisation électrochimiques classiques (GIT, PITT, impédance, trois électrodes et autres) et montrera comment elles peuvent être astucieusement utilisées pour suivre l'évolution de la SEI, anticiper la formation de dendrites et prévoir l'état de santé de la batterie. Le bénéfice de coupler ces techniques électrochimiques à des mesures d'analyses thermiques et/ou des mesures de pression a également été explicité.

Séminaire 2 - Imagerie et spectroscopie RMN : espionnage de la vie des batteries par l'intérieur

Élodie Salager

Analyser les batteries pendant leur fonctionnement et diagnostiquer de manière précoce les dysfonctionnements est essentiel pour augmenter leur efficacité et la sécurité des usagers. La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique non invasive et non destructive assez unique, car elle peut fournir simultanément des informations spatiales (imagerie) et des informations sur la chimie (spectroscopie). La RMN utilise une propriété quantique des atomes, leur spin, pour les faire « parler » et espionner leur environnement. L'imagerie par résonance magnétique (IRM), en médecine, est une des multiples applications de la RMN, la plus connue de tous : les atomes d'hydrogène contenus dans l'eau et les liquides mous sont des mouchards extrêmement efficaces pour analyser une tumeur, le cœur, le cerveau...

La caractérisation des batteries en fonctionnement par imagerie et spectroscopie RMN est plus délicate car ce sont des dispositifs complexes, contenant notamment des solides et conducteurs qui se prêtent moins à l'analyse RMN. Les forces et limites de la technique sont discutées avec des exemples tirés de la recherche récente. On interroge les atomes de lithium, de fluor, d'hydrogène, de phosphore ou de sodium dans les batteries sur leur environnement immédiat pour sonder les multiples chimies ayant lieu au cœur des batteries.

Cours 3 - Découplage des événements chimiques et thermiques au sein d'une batterie *via* des capteurs optiques de Bragg

22 février 2021

La popularisation de la technologie à ions Li, la nécessité de donner une seconde vie aux accumulateurs et l'arrivée fulgurante des objets connectés font que la batterie devient un élément clé de notre société, soit l'équivalent du cœur pour notre corps humain. Par analogie avec la médecine, nous devons développer des solutions techniques pour connaître l'état de santé (SoH en anglais) de la batterie à tout instant afin de pouvoir intervenir en cas de défaillances. Une solution, qui a été présentée, va consister à l'injection de senseurs et capteurs miniaturisés, notamment optiques, capables d'émettre et recevoir des informations au sein de la batterie afin qu'elle ne soit plus une boîte noire et que nous puissions connaître à tout moment son SoH. Ce cours a rappelé la configuration des fibres optiques monomodes et multimodes et leur fonctionnement en tant que guide d'ondes. Par la suite, le principe de fonctionnement des capteurs optiques à réseau de Bragg (FBG) a été introduit et leur vaste domaine d'applications (aéronautique, transport ferroviaire, matériaux composites, génie civil, médecine) a été décrit. Nous avons vu également comment ces capteurs peuvent être intégrés de façon non intrusive à une batterie.

Il a été montré que ces capteurs optiques permettent d'obtenir une imagerie en température de la cellule et de détecter des variations de pression au sein de l'accumulateur ainsi que les contraintes associées à l'intercalation du Li au sein des matériaux d'électrodes. De plus, ils permettent de suivre la nucléation et croissance de l'interface électrode-électrolyte solide (SEI) lors de sa formation, mais aussi son évolution dynamique lors du cyclage. Par ailleurs, nous avons détaillé comment, *via* l'association de plusieurs capteurs de Bragg, nous pouvons avoir accès à la chaleur générée par la batterie sans recourir à la calorimétrie isotherme conventionnelle qui fait abstraction de la chaleur spécifique de la batterie. La possibilité d'avoir accès à cette chaleur permet une paramétrisation complète du modèle thermique. Ces résultats sont d'une grande importance pratique car ils offrent une solution évolutive pour le criblage des additifs électrolytiques, l'identification rapide de meilleurs processus de formation des cellules et la conception de systèmes de gestion thermique des batteries avec une sécurité renforcée.

Séminaire 3 - Le lithium : histoire, synthèse, réactivité, usages

Dominique Larcher

Longtemps considéré comme une curiosité de laboratoire, le lithium est maintenant considéré comme un élément industriellement et économiquement stratégique. Détecté pour la première fois en 1817, sa production industrielle ne débutera que plus d'un siècle plus tard, en 1923. Cet élément est présent dans les batteries de nos téléphones portables, ordinateurs et véhicules électriques, mais il est également un élément clé dans les secteurs de la métallurgie, des lubrifiants, des

verres, des céramiques, du traitement des gaz, du nucléaire, et il est à la base de certains traitements pharmacologiques. Une telle diversité d'usages impose une compréhension aussi complète que possible de cet élément, tant à l'état métallique (Li) qu'à l'état ionique (Li⁺).

Li lithium, élément de la famille des alcalins, est emblématique des fortes relations existant entre la taille, la charge et les propriétés d'un élément chimique, et c'est sous cet angle que nous avons détaillé celles du lithium. Entre autres, nous détaillerons les nombreuses conséquences de la forte énergie de solvation de l'ion Li⁺, elle-même dictée par sa taille, et qui explique par exemple l'exceptionnel pouvoir réducteur du lithium métal, la solubilité des sels de Li⁺, la dynamique des ions Li⁺ en solution, leur désolvatation, etc. Décrire ces divers aspects fut également l'occasion d'une comparaison entre les technologies d'accumulateurs Li-ion et Na-ion quant à leurs performances.

La réversibilité électrochimique de l'électrode de lithium a également été abordée, ainsi que certaines spécificités de la réactivité du lithium métal et ses potentielles applications, comme par exemple la synthèse à basses températures de l'ammoniac et des engrais azotés.

Cours 4 - Utilisation de capteurs plasmoniques non intrusifs sur fibres optiques pour surveiller en direct les événements chimiques au sein d'une batterie

1^{er} mars 2021

Les capteurs optiques de type FBG permettent un tamisage rapide pour l'élaboration d'électrolytes optimisés et donnent en plus accès aux paramètres thermodynamiques de la batterie, permettant ainsi de suivre son vieillissement et, de fait, son état de santé. Cependant, ils ne peuvent pas nous renseigner sur la nature des produits de décomposition associés aux réactions parasites qui sont néfastes à la vie de la batterie. Pour pallier cette limitation et avoir accès à la chimie de la batterie, il faut permettre à la lumière guidée d'interagir avec l'électrolyte. C'est ainsi que de nombreux capteurs optiques reposant sur le concept général d'ondes évanescentes ont été développés. Des réseaux de Bragg à long pas (LPG) et des réseaux de Bragg inclinés ont été développés pour permettre de suivre la variation de l'indice de réfraction du milieu environnant la fibre et ainsi de connaître le rapport de concentration des composants constituant l'électrolyte. Une façon de tirer un meilleur parti des ondes évanescentes est d'utiliser des fibres optiques sans gaine (contact direct entre le cœur de la fibre et électrolyte) et de mesurer simplement l'atténuation du signal optique par transmission (technique connu sous le nom de FOEWS). Fondée sur le même principe d'ondes évanescentes, la technique d'IR permet d'identifier la nature et la composition d'espèces chimiques dans les électrolytes avec la condition *sine qua non* que la fibre optique doit transmettre dans le domaine infrarouge moyen qui s'étend jusqu'à 20 μm, raison pour laquelle

nous aurons recours à des fibres de chalcogénure plutôt que de silice. De telles mesures seront d'autant plus sensibles que la zone de détection sera longue et amincie. Enfin, les nouvelles tendances, en vue de sonder la chimie environnante, reposent sur l'utilisation de l'effet plasmonique *via* le dépôt d'une couche nanométrique d'or sur des réseaux de Bragg inclinés ou de fibres démunies de gaine optique. L'ensemble de ces capteurs optiques sera décrit *via* des exemples principalement dédiés aux batteries.

Séminaire 4 - Application de la technique de séquençage ultra-rapide de l'ADN par nanopores aux batteries

Juan Pelta

La technique d'analyse par nanopore, en molécule unique, associant un nanotrou et une mesure électrique, permet de détecter et d'identifier une seule espèce dans le nanopore. Cette technique répond à des enjeux sociétaux dans le domaine de la santé. Un exemple de réussite que nous avons exposé est celui du séquençage ultra-rapide d'ADN par nanopore, à faible coût, réalisable sur une clé USB, ouvrant la porte vers la médecine personnalisée. Cette révolution biotechnologique stimule des chercheurs du monde entier autant qu'elle attise la création de start-up qui explorent la possibilité de détecter des biomarqueurs de maladies graves en très faibles quantités à partir de biofluides ou d'une cellule unique, mais également de lire l'information portée par d'autres biomolécules d'intérêt comme les protéines. Le rôle de la batterie, dans le développement durable, en particulier au niveau de la transition énergétique est essentiel pour les années à venir en assurant un stockage électrochimique performant de l'énergie. Un des défis à surmonter est d'allonger leur durée de vie et également d'augmenter leur performance. Une solution envisagée serait d'injecter de l'intelligence dans les batteries *via* des capteurs pour un diagnostic en temps réel de leur état de santé. Nous avons montré comment nous pourrions analyser et séquencer en molécule unique des espèces biomarqueurs des batteries comme les polysulfures en utilisant les nanopores. Ainsi le nanopore constitue un capteur électrique ultrasensible pour détecter et discriminer différentes espèces dans l'électrolyte de la batterie en fonctionnement.

Cours 5 - Apports des techniques acoustiques pour le diagnostic/ suivi des batteries

8 mars 2021

Nous avons vu que les capteurs optiques, reposant sur l'utilisation de plasmons de surface qui sont des oscillations cohérentes d'électrons de conduction sur une surface métallique excitée par un rayonnement électromagnétique à une interface métal-diélectrique, sont suffisamment sensibles pour sonder les phénomènes chimiques influençant l'indice de réfraction. Cette technique permet également de déterminer

les données cinétiques et thermodynamiques liées au greffage et au dépôt de molécules, et donc de suivre le vieillissement des électrolytes étudiés en fonction du temps.

Pour ce qui est des propriétés mécaniques des électrodes, nous avons montré les bienfaits de l'émission acoustique. Ces propriétés se manifestent par la libération d'énergie sous forme d'ondes élastiques transitoires au sein du matériau soumis à des sollicitations. Pour donner un élément de comparaison, nous rappelons que les ondes sismiques sont des ondes acoustiques. L'émission acoustique d'un matériau dépend de ses caractéristiques intrinsèques (structure cristallographique, taille des grains, homogénéité et transformations de phases) mais aussi des sollicitations à laquelle elle est soumise. Elle est donc appropriée pour le suivi d'un matériau d'électrode qui se dilate et se contracte constamment lors du cyclage, ce qui entraîne des craquelures, voire des fissures. L'application de l'émission acoustique au domaine des batteries sera présentée par l'intermédiaire de nombreux exemples. On a distingué l'approche passive, qui consiste à utiliser un simple capteur accolé à la surface de la batterie, de l'approche active qui étudie la propagation d'une onde acoustique au travers de la batterie. De plus, nous avons montré comment des mesures acoustiques et ultrasoniques permettent de déterminer l'assèchement d'un électrolyte durant le cyclage, permettant ainsi le suivi de l'état de santé de la batterie. Pour finir, nous avons introduit la notion de « temps de vol électrochimique-acoustique » qui est l'une des dernières nouveautés du domaine.

Séminaire 5 - Détection infrarouge par fibres optiques

Les substances carbonées présentent des signatures optiques dans le domaine infrarouge, entre 2 μm et 12 μm , dues à l'absorption de la lumière par les modes de vibration des entités C-X (X = H, O, etc.) Leur détection, en particulier dans des espaces contraints ou des zones déportées, peut être réalisée à l'aide de fibres optiques. Celles-ci permettent d'amener le signal lumineux au contact de la substance à analyser et de renvoyer les informations relatives à sa composition chimique.

Les fibres classiques de silice ne sont transparentes que jusqu'à 3 μm et ne peuvent donc convenir pour cette application. Les fibres à base de verres de chalcogénures (S, Se, Te) présentent en revanche un large spectre de transmission qui peut s'étendre du visible jusqu'à 12-15 μm dans l'infrarouge. Des capteurs à fibres de chalcogénures ont été développés pour la détection infrarouge de nombreuses substances (CO_2 , amides, alcools, agents pathogènes, etc.) intéressant les domaines de la santé, de la biologie, et de l'environnement.

Cours 6 - Autres capteurs et introduction à l'auto-réparation des batteries

15 mars 2021

Pour clôturer le tour d'horizon des capteurs optiques, nous avons parlé des sondes thermoluminescentes dont le principe de fonctionnement repose sur le dépôt de

matériaux thermoluminescents nanométriques sur une fibre optique et dont l'ensemble peut être injecté au sein des batteries. Un des avantages de cette technique réside dans le fait que le signal de luminescence ne dépend que de la température. Un autre avantage est la possibilité d'utiliser des matériaux multiluminescents offrant ainsi, par le choix des longueurs d'onde d'excitation et d'émission appropriées, la possibilité de suivre indépendamment des variations de température et de concentration en Li au sein d'un accumulateur.

Les techniques de diagnostic (optiques ou acoustiques) permettent l'identification des phénomènes à l'origine de la dégradation prématurée des batteries commerciales actuelles : fractures mécaniques des électrodes, phénomènes de dissolution des dépôts ou changements de morphologie. Il nous appartient par la suite de trouver des solutions pour remédier à ces problèmes. Cette approche du diagnostic est donc indissociable d'une étape de guérison. Doter les batteries de systèmes autoréparants, afin d'en améliorer la durée de vie, constitue un champ d'expérimentation dont s'enrichit la littérature. Largement inspirées de processus naturels comme la cicatrisation ou la reconnaissance spécifique anticorps-antigène, de telles fonctions nécessitent le recours à la chimie supramoléculaire. Faute de temps, ce qui a été couvert dans ce cours n'aura été qu'une mise en bouche pour la session de 2022 qui sera totalement dédiée à cet enjeu.

Séminaire 6 - Le système Zn/MnO₂ : une chimie et une histoire exemplaires

Dominique Larcher

Initialement proposé en 1868 par Georges Leclanché, le concept de la pile Zn/MnO₂ a subi de multiples modifications et de constantes améliorations jusqu'à nos jours où les dernières nées de cette évolution sont aujourd'hui capables de délivrer 130 Wh/kg (320 Wh/L). Leur production atteint plusieurs dizaines de milliards d'unités annuellement ; à elle seule, la société Panasonic a ainsi annoncé en avoir produit 100 milliards entre 2000 et 2020. Il ne s'agit donc pas de systèmes obsolètes, mais bien d'objets très courants de notre environnement quotidien.

Outre que ces piles fonctionnent avec des matériaux non polluants et peu onéreux, elles sont d'une conception simple qui en facilite l'évolution ainsi qu'un éventuel recyclage à grande échelle. L'histoire de l'évolution chimique de ces piles est exemplaire car elle a été jalonnée d'innovations et de découvertes illustrant parfaitement les interconnexions entre i) la nature de l'électrolyte (salin ou alcalin), ii) la sécurité d'utilisation, iii) la minimisation de l'autodécharge, iv) la texture des matériaux d'électrodes, v) la cristallographie, vi) la température et le mode d'utilisation (applications visées), vii) la pureté des matériaux, viii) la puissance délivrée, etc.

Afin d'optimiser le niveau de leurs échanges et la vitesse des progrès dans leur communauté, les chercheurs impliqués dans ce domaine ont très tôt standardisé leurs protocoles de tests et les formats des cellules (AAA, C, D...). À la fin des années 1960,

ils ont aussi créé une banque de poudres de matériaux MnO_2 de référence (International Battery Association) disponibles en grandes quantités et pour tous. Cet état d'esprit remarquable est sans aucun doute à l'origine de la grande vitalité et adaptabilité de ce secteur technologique, comme l'illustre la mise au point des piles alcalines à la fin des années 1960.

Mais il reste encore un dernier grand défi à relever : faire de ces piles Zn/MnO_2 des batteries Zn/MnO_2 , c'est-à-dire les rendre réversibles et rechargeables. Ceci fait actuellement l'objet de multiples recherches dans le monde entier, malheureusement anarchiques et foisonnantes. Gageons qu'il serait raisonnable de s'inspirer davantage de l'état d'esprit des progrès précédents, réalisés grâce à des investigations concertées, des expériences essentiellement simples et un haut niveau de standardisation.

RECHERCHE

Nos activités de recherche traitent des aspects fondamentaux et appliqués du stockage et de la conversion de l'énergie, qui sont des sujets d'importance majeure pour l'avenir de notre planète. Elle relève les défis scientifiques qui limitent actuellement les progrès du stockage de l'énergie électrique, par la synthèse des matériaux, la caractérisation et la compréhension des phénomènes interfaciaux complexes qui sous-tendent les prochaines percées dans la recherche sur les batteries. Ainsi, nos centres d'intérêt sont alignés sur quatre axes qui s'entrecroisent, à savoir : i) la conception de nouveaux matériaux d'électrodes/électrolytes et leurs procédés de synthèse éco-compatibles, ii) le développement et l'amélioration de nouvelles chimies et de nouvelles technologies (batteries Na-ion, aqueuses et à l'état solide), iii) la maîtrise des réactions parasites cinétiques se produisant aux interfaces, ainsi que iv) le développement de nouveaux outils analytiques, reposant sur la détection optique, pour établir un diagnostic sur les batteries.

NOUVEAUX MATÉRIAUX : REDOX ANIONIQUE

Le phénomène de redox anionique continue de mobiliser les équipes de recherche dans le monde. L'enjeu est de taille : une bonne maîtrise de ce phénomène ouvrirait théoriquement la voie vers des batteries Li-ion aux densités d'énergie plus élevées. Leur autonomie pourrait ainsi croître de 20 %. Si les efforts pour développer des batteries plus performantes grâce à la redox anionique se multiplient, les scientifiques se heurtent encore à plusieurs blocages. Les batteries développées sur ce principe montrent des chutes non négligeables de tension, une hystérésis de tension importante (c'est-à-dire qu'une partie de l'énergie du système est perdue par dissipation de chaleur) et une cinétique lente. Pour comprendre l'origine de ces limitations et tenter de les contourner, nous avons eu l'idée de remplacer les cathodes

d'oxydes riches en Li par leur équivalent à base de sulfures. Le choix d'utiliser des sulfures à la place des oxydes fait sens. Des études précédentes ont montré que les sulfures lamellaires en tant qu'électrodes sont capables d'insérer et de désinsérer les ions Li, ce qui est essentiel au fonctionnement d'une batterie. De plus, les sulfures ont tendance à être des structures stables qui seraient plus à même de s'adapter aux variations indues par l'oxydation ou la réduction des éléments S. C'est donc ainsi, en jouant sur le bon équilibre de proportions entre Ti et Fe, qu'on a identifié un sulfure lamellaire de type $\text{Li}_{1.33-2y}/3\text{Ti}_{0.67-y}/3\text{Fe}_y\text{S}_2$ présentant une capacité élevée (260 mAh/g) due au redox anionique du S sans les inconvénients dans les oxydes lamellaires « classiques ». Nos travaux ouvrent ainsi la voie à une nouvelle stratégie pour le développement des matériaux d'électrodes. Ils montrent que l'utilisation d'oxysulfures pourrait être la solution pour exploiter le phénomène de redox anionique à son maximum. Les résultats de leurs travaux ont été publiés dans la revue *Nature Energy*.

DES FIBRES OPTIQUES ET DES CAPTEURS *IN SITU* POUR DES BATTERIES PLUS INTELLIGENTES ET PLUS PERFORMANTES

Dans nos sociétés modernes où la gestion de l'énergie devient un enjeu essentiel, cette technologie revêt plus que jamais une importance particulière. Chercheurs et industriels cherchent notamment à assurer la sécurité et la fiabilité de ces systèmes de stockage en développant des outils permettant de suivre de l'intérieur l'évolution des batteries. Actuellement, les « packs » de quatre batteries commercialisés sont dotés de capteurs de température positionnés au niveau du module (ensemble de cellules) et non des cellules elles-mêmes. Cette configuration conduit à des systèmes de gestion de batteries (BMS) très conservateurs et, au final, peu efficaces puisque les capteurs installés ne nous informent jamais de ce qui se passe réellement à l'intérieur des cellules en cas de surchauffe ou d'emballement thermique. L'utilisation intelligente de capteurs de Bragg inscrits sur des fibres optiques nous a permis de lever ce verrou technologique. Une fois la fibre optique insérée dans une cellule de batterie, l'expérimentateur reçoit une information des capteurs sous la forme d'une onde lumineuse, appelée « longueur d'onde d'absorption », dont la fréquence et l'amplitude changent lorsque la température et la pression varient. Par exploitation des signaux optiques obtenus, les événements thermiques et chimiques ayant lieu au sein de la batterie peuvent être décodés afin d'obtenir une image en température de l'intérieur de la batterie voire de mieux d'appréhender les flux de chaleur.

Une autre innovation réside dans un agencement spécifique de trois fibres (par exemple, trois capteurs FBG) qui nous a permis d'avoir accès aux paramètres thermodynamiques de la batterie. Les paramètres obtenus par cette calorimétrie optique sont essentiels au suivi de l'état de santé de la batterie et donc à l'optimisation de sa durée de vie. De plus, nous corrélons maintenant ces changements physiques observables aux événements chimiques qui ont lieu dans la batterie en fonctionnement.

Maîtriser l'évolution de ces interfaces devient alors un enjeu essentiel pour les industriels. Ces travaux, visant à s'introduire dans la vie privée des batteries, ayant fait l'objet de trois dépôts de brevet, ont été publiés dans *Nature Energy*.

LES BATTERIES NA-ION : NOUVEAUX ÉLECTROLYTES-NOUVELLES PHASES

La technologie Na-ion constitue à ce jour une alternative attractive à la technologie Li-ion, notamment pour des applications avec de grands volumes (par exemple, stockage de masse pour les énergies renouvelables) en raison de l'abondance du Na. Notre groupe fut un des pionniers dans ce développement, avec notamment la mise au point de la technologie Na-ion fondée sur la chaîne électrochimique $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3/\text{Elec. /C}$ qui a conduit à la création de la compagnie TIAMAT. L'atout de cette technologie se situe au niveau de ses performances en puissance, de son bas coût et de sa possibilité d'être déchargée à zéro volt sans que ses performances ultérieures n'en soient affectées – un avantage énorme pour leur transport *via* les airs, qui n'existe pas avec le Li. Cependant, cette technologie est encore perfectible en raison de sa densité d'énergie trop faible (120 Wh/kg pour Na-ion comparée à 220 Wh/k pour Na-ion), mais aussi d'une durée de vie assez limitée à 55 °C sans mentionner la problématique écologique du vanadium. Résoudre ces trois problèmes fut l'un de nos objectifs sur la période 2020-2021 qui a porté sur le design de nouvelles phases à base de Na, ainsi que sur l'élaboration de nouveaux électrolytes. Seule cette activité sera traitée ici.

NOUVEAUX ÉLECTROLYTES

Les additifs d'électrolyte se sont avérés être la solution la plus efficace pour supprimer les courants parasites évoqués précédemment. Cependant, en absence de théorie prédictive pour le choix d'additifs, la méthode des essais et erreurs prévaut, d'où de nombreuses itérations.

Nous avons passé au crible divers additifs d'électrolyte à partir de l'énorme base de données Li-ion et réussi à formuler un électrolyte garantissant une stabilité à haute température : 1M NaPF_6 dans EC-PC avec quatre additifs, à savoir le difluoro(oxalato)borate de sodium (NaODFB), le succinonitrile (SN), le carbonate de vinylène (VC) et la sultone de 1,3-propane (PS). Nous appellerons cet électrolyte « électrolyte Gen-1 ». Bien qu'il présente une stabilité remarquable, l'électrolyte ne contient que des carbonates cycliques (EC et PC), ce qui le rend impraticable dans les cellules commerciales avec séparateur Celgard en raison de sa viscosité élevée. En outre, nous avons montré que cette viscosité élevée était due à l'absence de carbonates linéaires (DMC, EMC et DEC), ce qui entraînait des performances limitées en termes de puissance, une incapacité à effectuer des cycles à basse température et un risque de « plating » du sodium sur les HC.

Pour résoudre ce problème, nous avons eu recours à l'ajout de DMC dans le mélange d'électrolytes afin d'obtenir une nouvelle formation d'électrolyte : 1M NaPF₆ dans EC-DMC avec trois additifs, à savoir NaODFB, SN, Tris(triméthylsilyl) Phosphite (TMSPi), également appelé « électrolyte Gen-2 ». Cet électrolyte put être mis en œuvre dans des cellules commerciales réelles car il mouillait bien le séparateur Celgard. Cependant, celui-ci se révéla engendrer une oxydation parasite de l'électrolyte, conduisant à un dégagement gazeux et à une rupture du CID à des températures élevées.

Afin de résoudre le problème du gazage, nous avons confectionné un nouvel électrolyte « Gen-3 », composé de 1M NaPF₆ dans EC-PC-DMC (1:1:1 en volume) avec 0,5 % NaODFB + 3 % VC + 3 % SN + 0,2 % TMSPi. Cette optimisation fut grandement facilitée par l'utilisation de la calorimétrie optique, technique mis au point dans notre groupe (voir section antérieure) pour suivre le dégagement de chaleur parasite pendant la formation et les cycles initiaux de la batterie. Par la suite, le rôle des additifs a été rationalisé avec certaines combinaisons d'additifs, en vérifiant leur comportement électrochimique dans les cellules complètes NVPF|HC et les cellules symétriques NVPF et HC. L'électrolyte optimisé a montré une performance électrochimique optimale à 25 °C et 55 °C tout en ayant une autodécharge minimale. De plus, il a été possible de transférer l'électrolyte dans des cellules cylindriques 18650, qui ont fonctionné à des températures élevées pendant une longue période sans rupture du CID. Cet électrolyte breveté qui réunit quatre additifs se trouve à une variante prêt dans la technologie TIAMAT.

BREVETS

2006836 (WO2022002972A1), « Cellule électrochimique a électrolyte solide comprenant une électrode de référence », R. Dugas et J.-M. Tarascon.

PCT/FR2020/000090 (WO2021198718A1), « Calorimeter for in operando measuring of the overall heat released by a battery cell », J. Huang, L. Albero-Blanquer, S. Ben Saad et J.-M. Tarascon.

PCT/FR2020/00009 (WO2021198716A1), « Method for operando testing of the formation of the solid electrolyte interface layer of a battery cell via temperature and/or pressure sensing », J. Huang, L. Albero-Blanquer, S. Ben Saad et J.-M. Tarascon.

PCT/FR2020/000089 (EP4128421A1), « Method for qualifying battery quality via operando heat flow rate sensing », J. Huang, L. Albero-Blanquer, S. Ben Saad et J.-M. Tarascon.

EP21305354.9 (WO2022200343A1), « Electrolyte composition for sodium-ion battery », J.H. Hijazi, S. Mariyappan et J.-M. Tarascon.

PUBLICATIONS

Droguet L., Grimaud A., Fontaine O. et Tarascon J.-M., « Water-in-salt electrolyte (WiSE) for aqueous batteries: A long way to practicality », *Advanced Energy Materials*, vol. 10, n° 43, 2020, art. 2002440, <https://doi.org/10.1002/aenm.202002440>.

Haifeng L., Perez A.J., Taudul B., Boyko T.D., Freeland J.W., Doublet M.-L., Tarascon J.-M. et Cabana J., « Elucidation of active oxygen sites upon delithiation of Li_3IrO_4 », *ACS Energy Letters*, vol. 6, n° 1, 2020, p. 140-147, <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.0c02040>.

Abakumov A.M., Fedotov S.S., Antipov E.V. et Tarascon J.-M., « Solid state chemistry for developing better metal-ion batteries », *Nature Communications*, vol. 11, 2020, art. 4976, <https://doi.org/10.1038/s41467-020-18736-7>.

Bai X., Iadecola A., Tarascon J.-M. et Rozier P., « Decoupling the effect of vacancies and electropositive cations on the anionic redox processes in Na based P2-type layered oxides », *Energy Storage Materials*, vol. 31, 2020, p. 146-155, <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.05.032>.

Huang J., Albero Blanquer L., Bonafacio J., Logan E.R., Alves Dalla Corte D., Delacourt C., Gallant B.M., Boles S.T., Dahn J.R., Tam H.-Y. et Tarascon J.-M., « Operando decoding of chemical and thermal events in commercial Na (Li)-ion cells via optical sensors », *Nature Energy*, 2020, vol. 5, 2020, p. 674-683, <https://doi.org/10.1038/s41560-020-0665-y>.

Lemaire P., Dargon T., Alves Dalla Corte D., Sel O., Perrot H. et Tarascon J.-M., « Making advanced electrogravimetry as an affordable analytical tool for battery interface characterization », *Analytical Chemistry*, vol. 92, n° 20, 2020, p. 13803-13812, <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.0c02233>.

Marchandier T., Rousse G., Jacquet Q., Abakumov A.M., Fauth F., Colin C.V. et Tarascon J.-M., « Magnetic and intercalation properties of BaRu_2O_6 and SrRu_2O_6 », *Chemistry of Materials*, vol. 32, n° 19, 2020, p. 8471-8480, <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c02469>.

Tarascon J.-M., « Na-ion versus Li-ion batteries: complementarity rather than competitiveness », *Joule*, vol. 4, n° 8, 2020, p. 1616-1620, <https://doi.org/10.1016/j.joule.2020.06.003>.

Bétermier F., Cressiot B., Di Muccio G., Jarroux N., Bacri L., Morozzo della Rocca B., Chinappi M., Pelta J. et Tarascon J.-M., « Single-sulfur atom discrimination of polysulfides with a protein nanopore for improved batteries », *Communications Materials*, vol. 1, 2020, art. 59, <https://doi.org/10.1038/s43246-020-00056-4>.

Herr S.L., Kamaras K., Porter C.D., Doss M.G., Tanner D.B., Bonn D.A., Greedan J.E., Stager C.V., Timusk T., Etemad S., Aspnes D.E., Kelly M.K., Thompson R., Tarascon J.-M. et Hull G.W., « Optical properties of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ », in W.E. Hatfield et J.H. Miller (dir.), *High-Temperature Superconducting Materials. Preparations, Properties, and Processing*, CRC press, 1988, <https://doi.org/10.1201/9781003066095>.

Sujoy S., Rousse G., Courty M., Shakhova Y., Kirsanova M., Fauth F., Pomjakushin V., Abakumov A.M., et Tarascon J.-M., « Structural polymorphism in $\text{Na}_4\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$ driven by rotational order-disorder transitions and the impact of heterovalent substitutions on Na-Ion conductivity », *Inorganic Chemistry*, vol. 59, n° 9, 2020, p. 6528-6540, <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c00612>.

Yin W., Grimaud A., Rousse G., Abakumov A.M., Senyshyn A., Zhang L., Trabesinger S., Iadecola A., Foix D., Giaume D. et Tarascon J.-M., « Structural evolution at the oxidative and reductive limits in the first electrochemical cycle of $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ », *Nature Communications*, vol. 11, n° 1, 2020, art. 1252, <https://doi.org/10.1038/s41467-020-14927-4>.

Marchini F., Saha S., Alves Dalla Corte D. et Tarascon J.-M., « Li-rich layered sulfide as cathode active materials in all-solid-state Li-metal batteries », *ACS Applied Material Interfaces*, 2020, vol. 12, n° 13, p. 15145-15154, <https://doi.org/10.1021/acsmi.9b22937>.

Yang C., Rouse G., Svane K., Pearce P., Abakumov A.M., Deschamps M., Cibin G., Chadwick A., Alves Dalla Corte D., Hansen H., Vegge T., Tarascon J.-M. et Grimaud A., « Cation insertion to break the activity/stability relationship for highly active oxygen evolution reaction catalyst », *Nature Communications*, n° 11, vol. 1, 2020, p. 1378, <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15231-x>.

Li B., Assat G., Pearce P.E., Nikitina V.A., Iadecola A., Delacourt C. et Tarascon J.-M., « Exploring the kinetic limitations causing unusual low-voltage Li reinsertion in either layered or tridimensional Li_2IrO_3 cathode materials », *Chemistry of Materials*, 2020, vol. 32, n° 5, p. 2133-2147, <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b05362>.

Sathiya M., Marchandier T., Rabuel F., Iadecola A., Rouse G., Morozov A.V., Abakumov A.M. et Tarascon J.-M., « The role of divalent ($\text{Zn}^{2+}/\text{Mg}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$) substituents in achieving full capacity of sodium layered oxides for Na-Ion battery applications », *Chemistry of Materials*, vol. 32, n° 4, 2020, p. 1657-1666, <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b05205>.

Vergnet J., Saubané M., Doublet M-L. et Tarascon J.-M., « The structural stability of P2-layered Na-based electrodes during anionic redox », *Joule*, vol. 4, n° 2, 2020, p. 420-434, <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.12.003>.

Lemaire P., Sel O., Alves Dalla Corte D., Iadecola A., Perrot H. et Tarascon J.-M., « Elucidating the origin of the electrochemical capacity in a proton-based battery H_xIrO_4 via advanced electrogravimetry », *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 12, n° 4, 2020, p. 4510-4519, <https://doi.org/10.1021/acsmi.9b19349>.

Pearce P.E., Assat G., Iadecola A., Fauth F., Dedryvère R., Abakumov A.M., Rouse G. et Tarascon J.-M., « Anionic and cationic redox processes in $\beta\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ and their structural implications on electrochemical cycling in a Li-Ion Cell », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 124, n° 5, 2020, p. 2771-2781, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b10195>.

Tarascon J.-M., « Les batteries sont-elles la bonne option pour un développement durable ? », *Comptes Rendus. Géoscience*, 2020, vol. 352, n° 4-5, p. 401-414, <https://doi.org/10.5802/crgeos.27>.

Lemoine K., Moury R., Lhoste J., Hémon-Ribaud A., Leblanc M., Grenèche J.-M., Tarascon J.-M. et Maisonneuve V., « Stabilization of a mixed iron vanadium based hexagonal tungsten bronze hydroxyfluoride $\text{HTB}(\text{Fe}_{0.55}\text{V}_{0.45})\text{F}_{2.67}(\text{OH})_{0.33}$ as a positive electrode for lithium-ion batteries », *Dalton Transactions*, vol. 49, 2020, p. 8186-8193, <https://doi.org/10.1039/D0DT01310B>.

