Les superconducteurs ioniques : un liquide ionique dans un réseau solide

Le premier choc pétrolier de 1973 incita à rechercher de nouvelles sources de production et de stockage de l'énergie électrique. Dzieciuch et Weber du Ford Motor Co Lab venaient de breveter un accumulateur à électrolyte solide (l'« alumine β ») ayant une énergie massique escomptée de 800 Wh/kg, vingt fois ce que l'on savait alors faire avec un électrolyte liquide. L'avantage principal de ce système dédié à la voiture électrique était d'être rechargeable.

À la décharge :

oxydation au pôle négatif : $2\ Na \Rightarrow 2\ Na^+ + 2\ e^-$

réduction au pôle positif : $x\ S + 2\ e^- \Rightarrow S_x^{2-}$

bilan : $2\ Na^+ + x\ S \Rightarrow Na_2S_x$

À la charge, les réactions sont inversées. Le système fonctionne à 300-350 °C, le sodium et les polysulfures de sodium étant liquides. Une cellule fournit 2,07 V sous ~ 200 mA/cm^2.

Il en résulta une intense activité de R & D concernant les électrolytes solides à ions Na^+, Ag^+, Li^+ et H^+, les plus étudiés étant outre les alumines β, $RbAg_4I_5$, les Nasicon ($Na_{1+x}Zr_2Si_{3-x}P_xO_{12}$) et Li_3N [2-4]. Mais ensuite, avec la chute des cours du pétrole, l'activité faiblit peu à peu. La dégradation des performances des batteries dépendant notamment de la polarisation des électrodes solides, l'alternative d'utiliser des électrodes liquides et un électrolyte solide était séduisante. Il fallait pour cela un solide à très haute conductivité ionique, comparable à celle des électrolytes liquides (~ 10^{-3} à 1 S/cm, typiquement).

L'intermittence des dispositifs « écologiques », solaires ou éoliens, de production d'électricité rend aujourd'hui indispensable la disponibilité de dispositifs efficaces de stockage d'énergie électrique. Cependant, si ces dernières années les efforts ont concerné les batteries et piles à combustible, pour véhicules en particulier, la fiabilité et l'abaissement des coûts de production, peu de travaux ont été faits sur les unités de stockage.

L'association électrodes-électrolyte solides donne un dispositif « tout solide » bien adapté aux tests de laboratoire et à certains usages de petite puissance (batteries, piles et supercondensateurs) [3, 5]. Les premières expériences d'électrochimie de M. Faraday en 1834 utilisaient d'ailleurs des électrolytes solides, des superconducteurs (« superionic conductor ») cationique (Ag_2S) ou anionique (PbF_2). Dans les années 1930, les prémices de l'électrochimie du solide furent aussi établis par C. Tubandt grâce à AgI, remarquable superconducteur au-dessus de 147 °C quand il transite de la structure β (hexagonale type wurtzite) à la structure α (cubique type blende), et que sa conductivité ionique passe de 10^{-6} à ~ 1 S/cm alors que sa conductivité électronique reste très faible, de l'ordre de 10^{-10} S/cm (*figure 1*). Pourtant, seuls les dispositifs à électrolyte liquide étaient produits pour les applications grand public, à l'exception de quelques piles boutons utilisant des iodures d'argent.

En fait, le secret d'un superconducteur ionique réside dans la présence de deux sous-réseaux : le réseau des gros ions (I^- pour AgI, les blocs spinelle pour l'alumine β), en

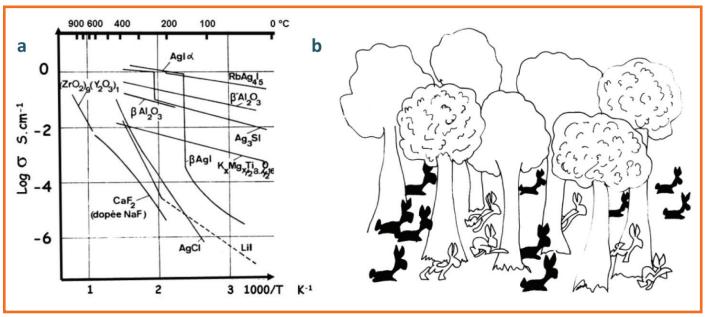


Figure 1 - a) Conductivité comparée d'électrolytes solides cationiques (AgI, Ag_3SI, alumine β Na… – l'ion conducteur est souligné) et anioniques (PbF_2, ZrO_2 – en fait, c'est généralement la lacune d'anion qui se déplace dans ces conducteurs) en fonction de la température inverse. b) Schéma d'un « bon » superconducteur ionique : les petits ions mobiles peuvent se déplacer à l'abri du sous-réseau des gros ions du réseau hôte ; en noir : ions résidant ; en blanc : ions en déplacement (thèse P. Colomban, DR).

quelque sorte les piliers de la structure, et celui des petits ions mobiles (Ag^+ pour AgI). Tous les superconducteurs ioniques sont bâtis sur ce même principe et la conductivité est maximale quand les sous-réseaux sont très différenciés. Il en est de même pour la première propriété de ces composés, l'échange ionique : immergés dans un sel fondu, les ions mobiles de l'électrolyte solide sont rapidement remplacés par ceux du sel [6]. La création d'un désordre sur les piliers peut permettre d'effacer la transition et d'élargir la gamme de température ayant une haute conductivité. L'art du chimiste du solide est d'identifier les structures combinant différentes caractéristiques, dont certaines sont antagonistes : stabilité thermique, absence de transition de phase, large fenêtre électrochimique, faible masse, très faible conductivité électronique, etc.

De telles valeurs de conductivité ionique sont obtenues quand le sous-réseau d'ions « mobiles » « fond », c'est-à-dire que les ions se déplacent « librement » suivant un chemin de conduction alors que les ions définissant le réseau hôte restent « fixes ». La taille du chemin doit être optimale : si les ions sont « freinés » ou bloqués par des goulets d'étranglement trop petits, l'énergie d'activation Ea (la pente de la courbe de conductivité dans la représentation log σT = f(1 000/T), T en K) augmente ; si le canal est trop large, l'ion mobile peut trouver une niche où il se bloque et l'effet est similaire. Un « bon » superconducteur ionique se définit donc d'abord par sa faible activation, inférieure à 0,3 eV, garantissant la possibilité de fonctionner à faible température, ce qui revient à un chemin de potentiel quasi plat. Le temps de résidence de l'ion au fond du puits de potentiel est alors comparable à son temps de vol entre deux minima. Son coefficient de diffusion est comparable aux valeurs atteintes en phase liquide (10^{-5} cm·s^{-1}), d'où l'appellation alternative de conducteur à ion rapide (« fast ion conductor »).

Pour mieux expliquer le phénomène, prenons l'exemple de l'alumine β (en fait un aluminate ; l'appellation impropre d'alumine vient de la confusion de l'aluminate de sodium β

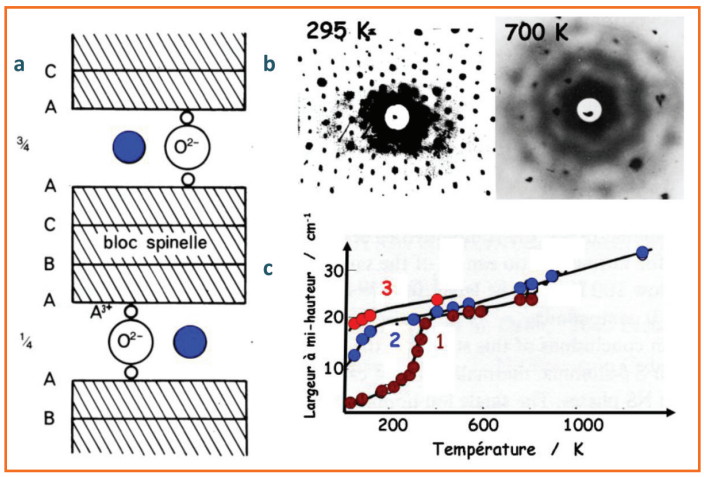


Figure 2 - a) Schéma de la structure de l'alumine β ; un bloc spinelle compte 4 couches d'ions oxygène avec des ions aluminium dans les sites tétraédriques comme dans le spinelle $MgAl_2O_4$; les ions conducteurs en bleu et les ions oxygène « pontants » sont localisés dans le plan conducteur miroir pour la structure hexagonale. b) Diagrammes de Laüe monochromatique (radiation Mo Kα) obtenus pour un monocristal d'alumine β Ag visualisant la « fusion » du sous-réseau d'ions conducteurs. À 295 K, les taches relativement bien définies caractérisent la sur-structure av3 x av3 x c des ions Ag^+; à 700 K, les taches de la structure du réseau hôte alumine demeurent tandis que la contribution venant des ions Ag^+ donne des anneaux diffus, typiques d'un matériau quasi fondu/amorphe ; la ponctuation des anneaux provient de la localisation du « liquide » selon un chemin hexagonal. c) Évolution de la largeur de raie du mode Raman d'oscillation de translation des ions Ag^+ dans l'alumine β visualisant la fusion du sous-réseau d'ions Ag^+ vers 300 K (1 : forme stœchiométrique 11 Al_2O_3 Ag_2O), en dessous de 100 K (2 : forme non stœchiométrique 11 Al_2O_3 1,3 Ag_2O), et qui est déjà très important à basse température pour la forme 11 Al_2O_3 1,66 Ag_2O (3 : alumine β riche) (thèse P. Colomban, DR).

avec une phase de l'alumine, comme d'ailleurs certaines « alumines de transition » qui, stabilisées par des protons, devraient être appelées aluminates d'hydrogène). Comme schématisé sur la *figure 2a*, la structure hexagonale consiste en des couches à empilement compact de type spinelle reliées par un pont Al-O-Al. Dans le plan de l'oxygène pontant, plusieurs sites sont accessibles aux ions conducteurs. En synthèse directe, on peut préparer facilement les aluminates de sodium et de potassium. Ces composés sont non stœchiométriques de formule 11 Al_2O_3, 1 + x M_2O (x typiquement entre 0,3 et 0,66), des impuretés comme Mg^{2+} pouvant modifier la stœchiométrie ou même stabiliser des phases voisines (β'' et β''') aux propriétés comparables. La phase est réfractaire avec un point de fusion voisin de 2 000 °C. L'échange en sel fondu, en acide concentré ou en plasma permet de remplacer les ions Na^+ ou K^+ par une grande variété d'ions – Li^+, Ag^+, H_3O^+, NH_4^+, NO^+, Tl^+, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}… – donnant des propriétés de conduction plus ou moins bonnes dans l'absolu, mais exceptionnelles pour les ions concernés.

Le grand contraste de numéro atomique entre l'argent et les atomes aluminium et oxygène du réseau hôte fait qu'en diffraction des rayons X, la contribution des ions argent domine. Ainsi sur les diagrammes de Laue monochromatique présentés *figure 2b* pour la forme stœchiométrique 11 Al_2O_3 1 Ag_2O d'un monocristal, les taches intenses de diffraction proviennent de l'organisation du sous-réseau des ions argent [7]. À température ambiante, les taches sont peu larges car les ions argent sont organisés dans les plans entre les blocs formant une sur-structure bidimensionnelle. Avec l'augmentation de température, les taches s'élargissent et on obtient au-dessus de 400 K des quasi anneaux, typiques d'une structure complètement désordonnée : les ions argent forme un liquide bidimensionnel entre les blocs spinelle. Le phénomène s'observe par d'autres méthodes comme la diffusion quasi élastique de neutron ou la diffusion Raman [8] : à basse température, le mode de vibration de translation des ions argent est étroit car les ions sont fixes (*figure 2c*) ; lorsque la température augmente, les ions deviennent de plus en plus mobiles en se distribuant le long du chemin de conduction 2D, et cette distribution dynamique de configurations entraine un fort élargissement de la raie Raman. Il est en de même pour les ions sodium, mais la fusion intervient à ~ 50 K au lieu de 300 K. La non-stœchiométrie favorise le désordre à basse température mais limite un peu le désordre dynamique à haute température.

Les recherches sur l'alumine β Na ont été initiée au laboratoire Ford avec pour objectif la voiture électrique. Dans les années 1980, la France comptait parmi les leaders aussi bien sur le plan académique (laboratoire de R. Collongues, CECM-ENSCP) qu'industriel (CGE Marcoussis). Aujourd'hui, les voitures électriques utilisent des électrolytes non solides. Par contre, les voitures à hydrogène sont propulsées grâce à une pile à combustible H_2/air où l'électrolyte est un superconducteur protonique solide : du PEFC (acide poly-perfluorosulfonique, Nafion® ou analogue), en fait un polymère de type Teflon® ayant des greffons HSO_4^- qui sont solvatés [5]. Mais comme dans de nombreux domaines (fibres céramiques, cristaux liquides…), alors que dans les années 1980-90 la plupart des acteurs abandonnaient les travaux sur les alumines β et les superconducteurs ioniques en se focalisant sur les matériaux d'électrodes pouvant être associés à des électrolytes liquides, les acteurs japonais continuaient et NGK, en association avec TEPCO, développait des unités de stockage basées sur l'alumine β au sodium. Plus de 450 MW sont aujourd'hui installés aux quatre coins du monde, dont en France, dans l'île de la Réunion, où une unité de 1 MW fonctionne depuis 2009 [9]. L'analyse de la littérature académique indique un regain d'intérêt pour les différents superconducteurs ioniques, en particulier pour les silicophosphates de sodium (NASICON).

Références

[1] Dzieciuch M.A., Weber N., Ford Motor Co., brevet FR 1491673, 3 juil. **1967**.
[2] *Solid Electrolytes*, P. Hagenmuller, W. Van Gool (eds), Academic Press, **1978**.
[3] *Recent Developments in Superionic Conductors*, R. Laskar, S. Chandra (eds), Academic Press, **1989**.
[4] Colomban P., Les superconducteurs ioniques, *Encyclopædia Universalis*, www.universalis.fr/encyclopedie/superconducteurs-ioniques
[5] *Proton Conductors – Solids, Membranes and Gels – Materials and Devices*, P. Colomban (ed), Cambridge University Press, **1992** (nouvelles éd. 2008 et 2011).
[6] Yu Yao Y.-F., Kummer J.T., Ion exchange properties of and rates of ionic diffusion in beta-alumina, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1967**, *29*, p. 2453.
[7] Boilot J.P., Colomban P., Collin G., Comes R., Comparative study of stoichiometric and non-stoichiometric beta-alumina structures: phase transition in stoichiometric beta-alumina, *J. Phys. Chem. Solids*, **1980**, *41*, p. 253.
[8] Colomban P., Lucazeau G., Vibrations study and conduction mechanism in β-alumina: 1-Stoichiometric β-alumina, *J. Chem. Phys.*, **1980**, *72*, p. 1213.
[9] https://www.ngk.co.jp/nas (consulté le 11/03/2016).

Cette fiche a été préparée par **Philippe Colomban**, directeur de recherche au CNRS (pôle 2 Nanomaterials, UMR 8233 MORARIS, philippe.colomban@upmc.fr).
Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par un comité éditorial mené par Jean-Pierre Foulon et Séverine Bléneau-Serdel (contact : bleneau@lactualitechimique.org). Elles sont regroupées et téléchargeables librement sur www.lactualitechimique.org/spip.php?rubrique11.