Batteries au magnésium ou au calcium

Concept, évolution et état de l'art

Alexandre PONROUCH et M. Rosa PALACIN

Institut de Ciència de Materials de Barcelona, ICMAB-CSIC, Campus UAB, 08193 Bellaterra, Catalonia (Espagne).
✉ rosa.palacin@icmab.es

Résumé La recherche pour développer des nouvelles technologies de batteries répond aux besoins scientifiques et sociétaux actuels. La commercialisation d'une nouvelle technologie exige plusieurs étapes strictes. Les batteries au magnésium ou au calcium avec électrode négative métallique offrent un concept prometteur pour de grandes densités d'énergie. Leurs ions, très polarisants en raison de leur charge élevée, interagissent fortement avec l'électrolyte et les matériaux d'électrode limitant leur mobilité. Le calcium présente plus de défis avec son potentiel standard plus bas. Les deux systèmes nécessitent des électrolytes permettant un dépôt électrochimique réversible, avec le soufre et les matériaux organiques comme options principales en tant qu'électrode positive. Malgré la preuve de concept des batteries au magnésium en 2000 et les progrès plus récents pour le calcium, leur commercialisation n'est pas encore d'actualité en raison d'importants verrous technologiques nécessitant encore des efforts en recherche fondamentale avant de pouvoir envisager leur viabilité commerciale.

Mots-clés **Batteries, post-Li, calcium, magnésium, électrode métallique.**

Abstract **Magnesium or calcium batteries: concept, evolution and state of the art**
Research to develop new battery technologies meets current scientific and societal needs. Bringing a new technology to market requires several strict steps. Magnesium or calcium batteries with metal anodes offer a promising concept for high energy densities. Their ions, highly polarizing due to their high charge, interact strongly with the electrolyte and electrode materials. Calcium presents more of a challenge due to its lower reduction potential. Both systems require electrolytes that enable efficient electroplating, with sulfur and organic compounds being the main options as positive electrode material. Despite the proof-of-concept of magnesium batteries in 2000, and the progress made with calcium, their commercialization is still some way off, as there are still a number of technological hurdles to be overcome. Fundamental research should enable us to determine their viability in the future.

Keywords **Batteries, post-Li, calcium, magnesium, metal electrode.**

https://doi.org/10.63133/scf.act-chim.2026.519.03

Notre société moderne demande des dispositifs de stockage d'énergie pour de nombreuses applications en constante évolution, chacune ayant des exigences très spécifiques. Une batterie destinée à un véhicule électrique diffère de celle utilisée dans un pacemaker. Il est donc particulièrement pertinent de diversifier ces technologies de batteries afin de s'adapter à chaque application. Il est également crucial de considérer la durabilité de ces nouvelles technologies, surtout pour des applications à grande échelle, comme le stockage lié au réseau électrique, pour lesquelles de grandes quantités de matière première sont requises.

Pour développer une nouvelle technologie, il est souvent nécessaire de partir de zéro, en s'appuyant sur de petites expériences en laboratoire avec quelques grammes de composé. Si ces expériences s'avèrent concluantes, un investissement plus important en termes de ressources, de personnel et de matériaux devient alors nécessaire. Le progrès se fait donc de manière graduelle tel que décrit par l'échelle de TRL (« *technology readiness level* »), développée par la NASA après la Seconde Guerre mondiale. Après les premières phases effectuées en laboratoire, la fabrication de prototypes (échelle pilote) est requise avant d'atteindre la production [1]. À chaque étape, deux paramètres doivent être pris en compte : le risque et l'investissement, et des tests sont donc effectués afin d'analyser les résultats suivis d'extrapolations. Cependant, il est crucial de noter que ces extrapolations peuvent être biaisées par des paramètres tels que la quantité limitée de matière active, l'excès d'électrolyte ou la géométrie de cellule qui ne sont pas représentatifs des conditions réelles d'utilisation des batteries [2].

Il est également essentiel de prendre en compte la durabilité de l'ensemble des procédés mis en œuvre (voir *figure 1*). La première étape consiste à sélectionner des matériaux abondants, bien que cela réduit considérablement le champ des possibles. Le coût constitue également un facteur déterminant. Ainsi, même si les performances sont excellentes et que les éléments utilisés sont abondants, une technologie ne pourra jamais être commercialisée si elle n'atteint pas un coût compétitif (en $/kWh, voir *figure 2*). Compte tenu de toutes ces considérations, il est particulièrement complexe de développer de nouvelles technologies de batteries [3]. Un exemple intéressant est la technologie sodium-ion, analogue de la technologie lithium-ion avec des ions Na^+ au lieu de Li^+ en tant que porteurs de charge, et qui sera bientôt produite par TIAMAT à grande échelle dans le nord de la France [4].

L'objectif de cet article est de décrire l'état de l'art des batteries à base d'électrode négative métallique, qui pourraient *a priori* avoir des très grandes densités d'énergie, en se focalisant

Génération de concepts ⟶ **Production**

	Validation de concept	Recherche	Recherche appliquée	Développement	Développement avancé
	Une idée dans un esprit créatif	Montée en échelle	Cellules de laboratoire/prototype	Validation des résultats de recherche	Conception de la cellule unitaire
	Tests exploratoires en laboratoire	Caractérisation des propriétés fondamentales du concept, de la chimie, de la composition, de la structure, etc.	Carte initiale des performances, vitesses, cyclage, température, etc.	Définition du format initial du produit	Conception et réalisation des étapes de fabrication
	Établir la répétabilité des performances	Évaluer l'ampleur de l'opportunité commerciale	Montée en échelle de la préparation des matériaux	Mise au point des opérations d'assemblage des unités	Montée en échelle de la fabrication des cellules prototypes
	Y a-t-il un marché ?		Portée préliminaire du marché	Fabriquer, tester et caractériser 5 à 10 lots de cellules de 100 unités	Réaliser 3 à 5 essais pilotes significatifs en ligne - usine
				Élaborer un plan d'affaires	Achever le plan d'affaires
					Développement du marché
Temps	1 à 3 ans	1 à 3 ans	3 à 4 ans	3 à 5 ans	3 à 4 ans
Effectifs	1	2 à 4	4 à 10	8 à 16	12 à 30
Quantité de matériaux	Grammes	10 à 50 g	100 g à 1 kg	1 à 10 kg	10 à 100 kg

Figure 1 - Vue d'ensemble du processus global de R&D des batteries, depuis la phase de conception jusqu'à la production, avec des indications sur les délais estimés, le personnel et les quantités de matériaux nécessaires pour chaque étape, telle que définie par Ralph Brodd, un des pionniers dans le domaine des batteries Li-ion [1].

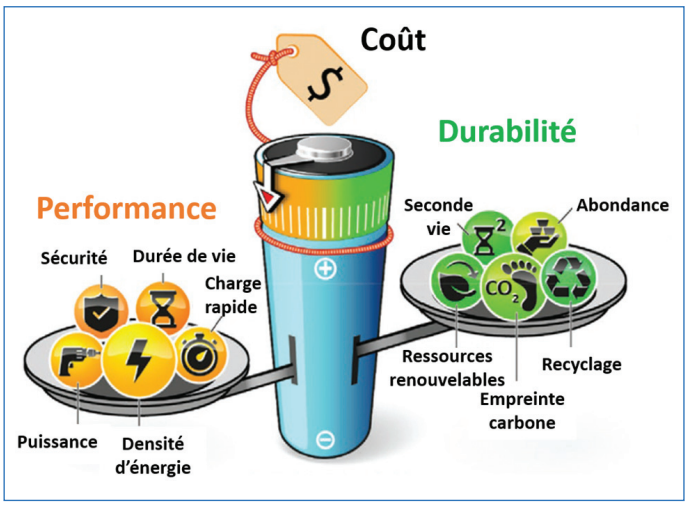


Figure 2 - Illustration schématique des objectifs de développement de technologies de batteries, incluant les aspects de coût, de durabilité et de performance, ces derniers étant cruciaux, traduit de [3] © The Authors, CC BY 4.0.

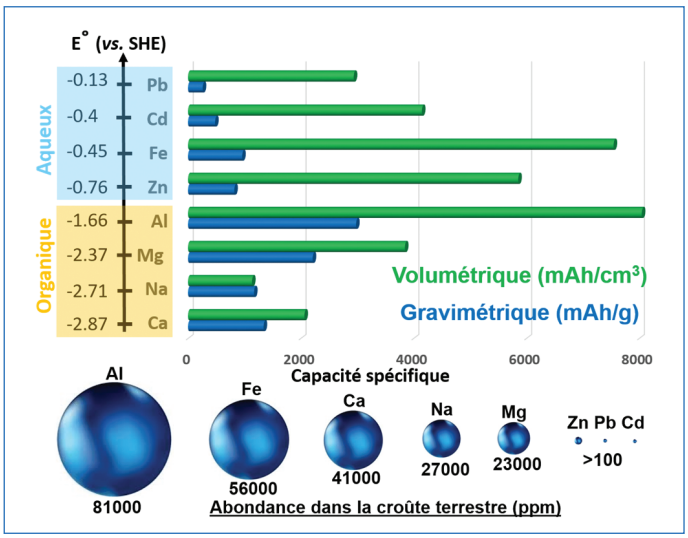


Figure 3 - Capacités gravimétriques et volumétriques théoriques, potentiels standards et abondances dans la croûte terrestre de différentes électrodes métalliques.

sur le cas de nouvelles chimies à base de calcium et magnésium qui sont actuellement à l'étape de la validation de concept (*figure 1*).

Batteries à électrode négative métallique

Bien qu'on puisse penser à des technologies de batteries très diverses en combinant différents matériaux aux électrodes positive et négative, les plus hautes densités d'énergie ne seront atteintes qu'avec l'utilisation de métaux, qui présentent des capacités spécifiques élevées (*figure 3*) par l'absence d'éléments inactifs dans leur composition. Divers métaux ont été utilisés comme matériaux d'électrode depuis la création de la batterie de Volta, mais il est important de noter qu'à l'heure actuelle, presque toutes les technologies commerciales qui les emploient sont primaires (non rechargeables), telles que Zn/MnO_2. Le développement de batteries rechargeables a été entravé par des problèmes de sécurité associés à la formation de dendrites lors de dépôt électrochimique des métaux. Ceci est le cas aussi pour les batteries à base de lithium métal (à ne pas confondre avec la technologie lithium-ion qui contient normalement une électrode négative de graphite). Néanmoins, la recherche se poursuit activement, car le dépôt électrochimique réversible des métaux pourrait conduire à des batteries avec une densité d'énergie considérable (en Wh/kg ou Wh/L) et bien plus élevée que celle de la technologie Li-ion [5].

Une technologie possible reposant sur l'électrodéposition du lithium est celle des batteries à électrolyte solide. En raison des aspects purement mécaniques, il est anticipé que la croissance dendritique du lithium soit limitée et la non-inflammabilité de ces électrolytes constitue un avantage certain en termes de sécurité. Les électrolytes polymères sont déjà commercialisés par la société *Blue Solutions*. Certains constructeurs automobiles ont annoncé le futur déploiement de batteries tout solide, parfois avec des électrolytes basés sur des solides inorganiques, mais les échéances ont été repoussées en raison de

problèmes non résolus. Ces problèmes concernent la compatibilité entre les différents composants de la batterie (certains conducteurs ioniques sont réduits au contact du lithium métal) et la difficulté de maintenir un bon transport ionique à travers les interfaces solide/solide. D'autres exigences pratiques incluent le maintien d'une certaine pression pendant le fonctionnement de la batterie (de l'ordre du MPa) afin d'assurer un bon contact électrique, ainsi qu'une température élevée (~ 70 °C pour les électrolytes polymères) pour favoriser la conductivité ionique de l'électrolyte [6]. La compatibilité des batteries tout solide avec une production à grande échelle demeure un défi majeur. Elle est notamment limitée par les problèmes potentiels de compatibilité entre les propriétés mécaniques des électrolytes solides, en particulier ceux de type inorganique, et les méthodes d'assemblage conventionnelles. En effet, ces électrolytes sont difficilement compatibles avec les procédés industriels actuels, qui reposent majoritairement sur des techniques rouleau-à-rouleau (« *roll-to-roll* ») utilisées dans la fabrication des batteries Li-ion commerciales.

La faisabilité de l'utilisation d'autres métaux comme électrodes négatives dépendra de l'efficacité du processus d'électrodéposition (réversibilité et absence de dendrites). La *figure 3* présente certaines propriétés des métaux susceptibles d'être utilisés comme électrodes dans les technologies de batteries rechargeables. Dû à leur potentiel standard de réduction, le fer, le zinc, le cadmium et le plomb pourraient entraîner des énergies spécifiques relativement faibles. Cependant, le zinc et le fer, qui présentent l'avantage d'être non toxiques contrairement au cadmium ou au plomb, sont intéressants en raison de leur faible coût. Le zinc, qui possède un potentiel de réduction standard plus négatif, a donc motivé de nombreux efforts pour rendre la technologie Zn/MnO_2 rechargeable. Toutefois, la faisabilité de cette stratégie reste incertaine en raison, non seulement de la tendance à la croissance dendritique, mais aussi de la corrosion de l'électrode de zinc, surtout si le pH de l'électrolyte n'est pas suffisamment alcalin. Par ailleurs, le mécanisme d'oxydoréduction à l'électrode positive demeure controversé [7].

D'autres métaux tels que le magnésium, le calcium ou l'aluminium, bien que peu coûteux et abondants dans la croûte terrestre, présentent des potentiels de réduction standard fortement négatifs et donc intéressants pour donner lieu à des potentiels de cellule élevés. Ceci dit, ces valeurs ne sont pas compatibles avec des électrolytes aqueux, nécessitant ainsi l'utilisation de solvants organiques. Certains de ces métaux ont été intégrés dans des batteries primaires (aluminium/air), l'intérêt pour le développement de technologies secondaires est plus récent. La preuve de concept d'une batterie rechargeable utilisant le magnésium métal comme électrode négative a été démontrée en 2000, avec un électrolyte corrosif, pyrophorique et une stabilité anodique limitée [8]. Le dépôt électrochimique de calcium métal en milieu organique a été démontré bien plus tard, en 2015 [9]. La technologie à base d'aluminium souffre quant à elle de nombreux verrous technologiques limitant sa densité d'énergie. Le potentiel standard relativement élevé de l'aluminium ne permet pas l'assemblage de batterie à haute tension de cellule et le processus redox à l'électrode négative n'est le plus souvent pas basé sur le dépôt électrochimique d'aluminium, mais sur des changements d´état d'oxydation de complexes anioniques limitant fortement la capacité spécifique de l'électrode négative. Enfin, le fort pouvoir polarisant des cations Al^{3+} rend pratiquement impossible leur insertion réversible au sein de possibles électrodes positives. Des électrodes de graphite insérant des anions sont alors utilisées avec une capacité spécifique relativement limitée (< 100 mAh/g) [10].

Le principal problème pour développer une nouvelle technologie réside dans l'absence de composés de référence, de standards et de protocoles établis, car ce n'est pas toujours possible ou pertinent d'appliquer l'expertise acquise avec d'autres technologies, comme le lithium-ion. Il est donc impératif d'adopter une approche prudente lors de l'interprétation des résultats, car des réactions parasites peuvent survenir, rendant la méthodologie cruciale [11]. En complément des protocoles électrochimiques, il est indispensable d'utiliser des techniques de caractérisation complémentaires (non électrochimiques) afin de s'assurer de la nature des processus redox (réactivité de M^{n+} *vs.* réactions parasites) [12].

Lorsqu'on envisage des technologies de batteries basées sur des ions divalents, tels que le magnésium ou le calcium, il faut d'abord établir s'il y a formation d'une couche dite « *solid electrolyte interphase* » (SEI) ou non. Le terme SEI a été introduit par Emmanuel Peled en 1979 après des études sur les électrolytes en contact avec des anodes de lithium métallique. La plupart des électrolytes ne sont pas thermodynamiquement stables à des potentiels aussi bas et se réduisent pour former un mélange de composés (oxyde de lithium, fluorure de lithium, carbonate, composés organiques, etc.) qui adhèrent à la surface de l'électrode, modifiant ainsi la nature de l'interface électrode/électrolyte. Cette SEI est essentielle au fonctionnement de la batterie hors du domaine de stabilité électrochimique des électrolytes, et doit permettre le passage des ions lithium (conductrice ionique), mais également être isolante électronique [13]. Pour le magnésium, vu son potentiel standard de réduction relativement élevé, il est envisageable de pouvoir fonctionner sans SEI ; cependant, le potentiel standard fortement négatif du calcium implique la formation quasi-certaine d'une couche de passivation compliquant fortement la recherche d'électrolytes compatibles. En effet, la grande majorité des composés formant ces couches de passivation sont de très mauvais conducteurs de cations divalents [14].

La recherche de nouveaux électrolytes constitue donc un aspect crucial pour le développement de batteries au calcium et au magnésium. Notamment, le fort pouvoir polarisant de Mg^{2+} ou Ca^{2+}, dont les rayons ioniques sont similaires à ceux de Li^+ et Na^+ (respectivement 76 et 102 Å), implique de fortes interactions coulombiennes avec son environnement pouvant conduire à la formation de paires ioniques (favorisant la décomposition des anions à l'électrode négative), des énergies de solvatation élevées (facilitant les processus de co-intercalation) et un transport de masse limité dans la structure cristalline de possibles matériaux d'électrode (plus marqué dans les oxydes que dans les sulfures en raison de la différente polarisabilité des anions oxyde et sulfure). De plus, la tendance à la formation de paires ioniques ainsi qu'un nombre de coordination élevé de Mg^{2+} ou Ca^{2+} (typiquement entre 6 et 8, contre 3-4 pour Li^+) conduit à des conductivités ioniques des électrolytes relativement faibles (typiquement entre 1 et 6 $mS{\cdot}cm^{-1}$ contre 8 à 12 $mS{\cdot}cm^{-1}$ pour des électrolytes Li). La nature des complexes présents en solution dépend fortement de la taille de l'anion et de la délocalisation de sa charge, des propriétés du solvant (nombre donneur DN, possibilité de coordination mono- ou multidentate), ainsi que de la concentration de l'électrolyte. Contrairement aux cations monovalents tels que Li^+ et Na^+, Ca^{2+} et Mg^{2+} peuvent former des paires ioniques

chargées positivement (de type MX^+, avec M un cation divalent et X un anion monovalent), et donc participer aux réactions redox en tant que porteurs de charge, contrairement aux paires ioniques neutres formées par Li^+ et Na^+.
La compatibilité de possibles candidats d'électrodes positives avec des cations divalents constitue également un défi important pour le développement de ces nouvelles chimies de batterie. Par exemple, en considérant TiS_2, un composé d'intercalation largement étudié, la réduction de Ti(IV) à Ti(III) (un électron) peut être compensée soit par l'insertion d'une mole d'ion monovalent, soit par l'insertion d'une demi-mole d'ion divalent, ou un tiers pour des ions trivalents. La capacité reste identique, mais en intercalant moins d'ions, la distorsion structurale est réduite, ce qui pourrait améliorer la cyclabilité. Alternativement, si l'on envisage d'intercaler une mole d'ions pour un ion divalent, la capacité serait doublée par rapport à un ion monovalent. Dans ce cas, on passerait de Ti(IV) à Ti(III) pour les ions monovalents, mais pour des ions divalents, il faudrait envisager Ti(II). La possibilité de réduire davantage TiS_2 a déjà été démontrée par John Goodenough en 2009, mais lorsque la réduction atteint Ti(II), le potentiel est considérablement plus bas. Ainsi, bien qu'il soit possible d'augmenter légèrement la capacité si la structure peut accepter plus d'ions, la réaction se produira généralement à un potentiel différent, ce qui aura des implications pour la densité énergétique de la batterie.

Batteries au magnésium

Avant toute recherche sur une nouvelle chimie de batterie, il est intéressant de procéder à une évaluation préliminaire de la densité d´énergie théorique au niveau d'une simple cellule. Pour des batteries avec électrode négative de Mg métal, cela a été fait en considérant un excès de 50 % de Mg à l'électrode négative et une électrode positive de type composite de porosité et densité similaires à celles utilisées dans les batteries lithium-ion (30 % et 3 g/cm^3, respectivement), ainsi qu'une densité d'électrolytes comparable (1 g/cm^3) [15]. Les résultats de ces simples calculs montrent qu'une batterie avec électrode négative de Mg métallique pourrait difficilement présenter des densités d'énergie volumétrique ou gravimétrique comparables aux Li-ion. Entre autres candidats d'électrode positive, les matériaux d'insertion à base d'oxyde présenteraient un avantage en termes de potentiel d'opération par rapport aux sulfures, mais souffrent d'un transport de masse de Mg^{2+} plus limité et, à ce jour, aucun n'a pu démontrer une insertion réversible. Le soufre présente quant à lui une capacité spécifique très élevée (1675 mAh/g), mais un potentiel de travail très bas (*ca.* 1,5 V *vs.* Mg^{2+}/Mg) [16]. Actuellement, les matériaux organiques, bien que présentant des capacités spécifiques et des potentiels de travail relativement faibles (*ca*. 100 mAh/g et 2,5-3 V *vs.* Mg^{2+}/Mg), demeurent les matériaux d'électrode positive les plus prometteurs grâce à un processus de charge/décharge basé sur un mécanisme de coordination tel que l'énolisation de groupement carbonyle par le cation (coordination du groupement C=O par un cation M^{x+} pour former le complexe C-O-M), qui semble contourner le problème de diffusion au solide de Mg^{2+} et permet un cyclage à courants de charge/décharge élevés [17]. De plus, le faible coût de production, l'absence de matières premières critiques et la possible biodégradabilité de ces électrodes positives en font une alternative particulièrement attractive. Les performances de futures batteries Mg ne seront donc, *a priori*, pas à la hauteur de celle des Li-ion, notamment à cause de la valeur relativement élevée du potentiel standard du Mg (-2,37 V *vs.* SHE) impliquant une faible tension de cellule. Cependant, elles pourraient être utilisées pour des applications où la densité d'énergie n'est pas aussi critique que pour les applications portables, telles que les applications stationnaires (réseau électrique). Cette technologie pourrait présenter un avantage en termes de durabilité et d'approvisionnement en matière première et possiblement en termes de coût de production si des électrodes positives comme le soufre ou des matériaux organiques sont utilisées.
L'un des principaux obstacles au développement des batteries au magnésium réside dans la conception d'électrolytes permettant le dépôt et la dissolution électrochimiques réversibles du Mg métallique [18]. Les premiers dépôts de Mg ont été réalisés dès 1927 à partir de réactifs de Grignard, puis industrialisés en 1941 par Dow Chemical *via* l'électrolyse de $MgCl_2$. En 2000, le groupe de Doron Aurbach a démontré la première batterie Mg rechargeable en associant un électrolyte de type Grignard à une phase de Chevrel comme électrode positive [19]. Malgré sa capacité d'insertion de deux ions Mg^{2+} par unité de formule, ce système présentait une faible densité d'énergie ainsi qu'un électrolyte corrosif et pyrophorique, incompatible avec une application commerciale.
Depuis, plusieurs générations d'électrolytes ont été développées afin d'améliorer leur stabilité anodique et leur sécurité. Les électrolytes complexes tout phényle (APC, « *all phenyl complex* »), puis les systèmes inorganiques $MgCl_2$–$AlCl_3$ (MACC, « *magnesium aluminium chloride complex* »), ont permis des progrès significatifs, mais restent limités par des problèmes de corrosion et de cinétique. Plus récemment, des électrolytes non chlorés à base d'anions faiblement coordinants, notamment $Mg[B(hfip)_4]_2$ ou $Mg[Al(hfip)_4]_2$ (hfip=$OC(H)(CF_3)_2$), ont montré d'excellentes performances et constituent aujourd'hui l'état de l'art.
Du côté de l'électrode positive, le composé VS_4, qui contient V^{4+} et des ions S_2^{2-}, semble prometteur avec une capacité théorique intéressante qui résulte de l'activité redox du vanadium et du soufre. Le soufre lui-même est aussi intéressant, ainsi que les composés organiques du fait l'abondance de leurs précurseurs. Il existe notamment une grande variété d'électrodes positives organiques telles que la polyanthraquinone dont le mécanisme de stockage de charge a pu être étudié par spectroscopie infrarouge *operando*, permettant l'observation de l'énolisation des groupements carbonyle par les cations [17]. Cependant, la capacité spécifique de ces électrodes positives (~ 80 mAh/g) reste limitée en cellule magnésium en comparaison à celle obtenue en cellule lithium (~ 160 mAh/g). L'origine de cette différence de performance reste peu comprise ; cependant, la formation de paires ioniques comme porteurs de charge a été identifiée comme potentiel paramètre limitant la capacité spécifique [20]. Pour ce qui est de l'assemblage de prototypes, de nombreux défis restent à relever afin de produire des cellules de haute densité d'énergie. Notamment, la fabrication de films minces de magnésium métal ou d'alliages pour l'électrode négative ainsi que le développement et la formulation d'électrodes positives à hautes capacités spécifiques telles que VS_4 ou soufre [21].

Batteries au calcium

En ce qui concerne le calcium, le même exercice d'évaluation de la densité d'énergie théorique a été réalisé en tenant

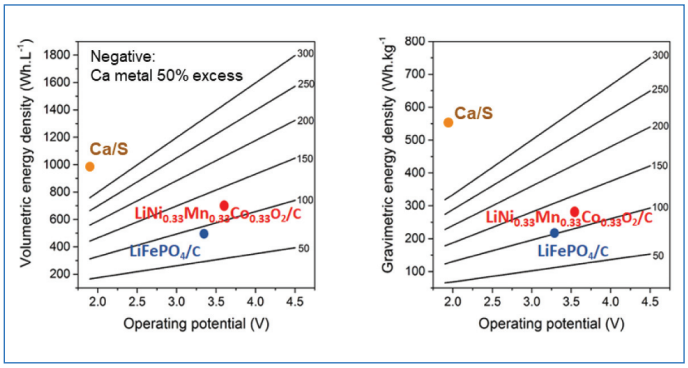


Figure 4 - Densités d'énergie volumétrique et gravimétrique pour certaines batteries lithium-ion actuelles et des technologies hypothétiques de batteries au calcium. Les droites correspondent aux densités d'énergie calculées de batteries au calcium en fonction du potentiel de fonctionnement et des capacités spécifiques d'hypothétiques électrodes positives (indiquées à droite de chaque droite) [22].

compte de la masse des électrodes, des séparateurs, des collecteurs de courant ainsi que celle de l'électrolyte [22]. Un excès de 50 % ou 100 %, respectivement avec ou sans collecteur de courant à l'électrode négative afin de considérer la possibilité de s'affranchir de l'utilisation d'un collecteur de courant (typiquement Cu ou Al), est envisageable grâce la bonne tenue mécanique du Ca métal. À l'électrode positive, étant donné le peu de matériaux d'électrode disponibles à ce jour, des composés hypothétiques ont été considérés ayant des capacités spécifiques de 50, 100, 150, 200 mAh/g et des potentiels de travail entre 2,0 et 4,5 V *vs.* Ca^{2+}/Ca. Il s'avère alors qu'une batterie avec une électrode négative de Ca métal et une électrode positive hypothétique opérant à 3 V *vs.* Ca^{2+}/Ca avec une capacité spécifique de 150 mAh/g aurait une densité d'énergie (massique et volumétrique) comparable à une batterie Li-ion NMC//graphite (NMC = $LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O_2$). Des densités d'énergie encore plus élevées pourraient être obtenues en développant des électrodes positives avec une capacité spécifique plus grande et/ou un potentiel de travail plus élevé. Ainsi, le soufre serait un candidat très prometteur et les batteries Ca/S pourraient, notamment, présenter des densités d'énergies volumétriques sensiblement plus importantes que les batteries Li/S grâce à la plus grande densité du Ca (1,55 g/cm^3) en comparaison avec Li (0,534 g/cm^3) (*figure 4*). En ce qui concerne le développement d'électrolytes, étant donné le potentiel standard de réduction extrêmement bas du Ca (500 mV plus bas que celui du Mg), il est virtuellement impossible de formuler des électrolytes parfaitement stables au contact du Ca métal. La présence d'une couche de passivation est donc inévitable, cette dernière devant posséder les propriétés d'une SEI (i.e. conductrice cationique et isolante électroniquement).

Historiquement, les recherches sur les batteries calcium ont été plus limitées et l'absence d'équivalent Ca des réactifs de Grignard initialement utilisés pour Mg a considérablement freiné la recherche sur cette chimie de batterie. En 1991, le groupe de Doron Aurbach a rapporté que le dépôt électrochimique de calcium dans des électrolytes organiques n'était pas possible, à cause de la présence d'une couche de passivation ne laissant pas passer les ions calcium. Cette absence d'électrolyte ainsi que de protocoles électrochimiques fiables pour tester de potentiels nouveaux matériaux d'électrodes positives a considérablement limité la recherche dans ce domaine. Dans le cadre d'un projet financé par Toyota, une première étude a démontré la faisabilité du dépôt électrochimique de calcium avec un électrolyte organique (0,45 M $Ca(BF_4)_2$ dans un mélange de carbonate d'éthylène et de propylène) [9]. Une température d'opération de 100 °C était alors nécessaire afin d'améliorer la mobilité des cations en solution et de permettre leur passage au travers de la couche de passivation existante à la surface du Ca. Même si l'efficacité coulombique ainsi que la température d'opération restaient à améliorer, cela a permis de démontrer la possible viabilité des batteries au calcium métal. Depuis, le dépôt électrochimique de Ca à température ambiante a également pu être démontré, notamment grâce à l'utilisation de différents sels de Ca tels que $Ca(BH_4)_2$, $Ca(CB_{11}H_{12})_2$ et $Ca[B(hfip)_4]_2$, ainsi que de solvants éthérés (principalement le tétrahydrofurane (THF) ou le mono- ou diglyme) [12]. Ces nouveaux électrolytes souffrent cependant d'une stabilité anodique limitée (en milieu THF) ou d'une solubilité limitée du sel de Ca (pour $Ca(CB_{11}H_{12})_2$). Dans tous les cas, l'efficacité coulombique du dépôt de Ca reste insuffisante (typiquement inférieur à 85 %) et une compréhension approfondie de la nature et des propriétés des interfaces reste essentielle pour le développement des batteries Ca.

La présence de polymères incluant des fonctions BO_3 dans la SEI formée dans des électrolytes permettant le dépôt de Ca a été mise en évidence par diverses techniques spectroscopiques. L'importance de ces borates pour la migration des cations au sein de la SEI a alors été démontrée lors de tests de pré-passivation de substrats, permettant ainsi le dépôt de Ca dans des électrolytes qui normalement ne le permettent pas, tel que le bis(trifluorométhanesulfonyl)imide de calcium ($Ca(TFSI)_2$) dans un mélange EC:PC [14]. Les principaux axes de recherche visant à améliorer la réversibilité du dépôt électrochimique du Ca portent ainsi sur la conception d'électrolytes capables de favoriser la formation d'une SEI stable et la migration des cations, tout en optimisant leur mobilité dans l'électrolyte et en abaissant les barrières énergétiques des processus interfacials, en particulier celles associées à la désolvatation. Du côté de l'électrode positive, on se trouve dans une situation similaire au cas du magnésium. Jean Rouxel à Nantes avait déjà intercalé chimiquement du calcium dans le TiS_2 en 1974, à partir d'une dissolution de calcium dans de l'ammoniaque. L'ammoniaque était alors co-intercalé et pouvait être éliminé par chauffage. Électro-chimiquement, le processus de co-intercalation du solvant a également été observé, plus particulièrement en présence de PC [23]. Cependant, et de même que pour les batteries au Mg, le soufre ainsi que les composés organiques semblent être les matériaux d'électrode positive les plus prometteurs. Ces derniers, et notamment les polyimides, présentent à ce jour les meilleures performances en termes de cyclabilité et de maintien de la capacité spécifique en cyclage [24]. Finalement, ce cercle très fermé des électrodes positives permettant une bonne stabilité en cyclage (plusieurs centaines de cycles de charge/décharge sans perte notable de capacité) ainsi qu'une performance en puissance a récemment été élargi avec une nouvelle famille de polymères de coordination ayant la particularité d'être « pré-calciés », et donc compatibles avec des batteries sans anode métallique.

Perspectives : les principaux défis à relever

Le développement de nouvelles technologies de batteries reposant sur des électrodes négatives métalliques, en particulier à base de magnésium et de calcium, offre des perspectives intéressantes en termes de densité d'énergie, de durabilité,

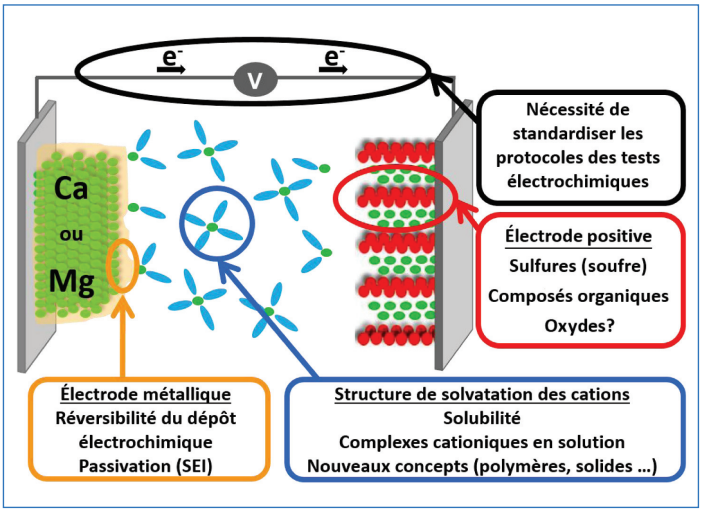


Figure 5 - Principaux défis à relever pour le développement de nouvelles technologies de batteries à base d'électrodes négatives de calcium ou magnésium métallique.

d'abondance des ressources et de sécurité d'approvisionnement. Même s'il y a eu des avancées récentes dans la conception d'électrolytes innovants et de l'utilisation de composés organiques ou du soufre comme électrode positive, ces systèmes restent confrontés à de nombreux verrous scientifiques et technologiques (*figure 5*). À l'heure actuelle les prototypes de cellules avec électrodes de Mg métal ne fournissent que des densités d'énergie limitées [21] et dans le cas du Ca, la recherche se focalise sur l'étude des composants individuels de la batterie (surtout matériaux d'électrode positive et électrolyte) et leur compatibilité. Il est donc nécessaire de mener des recherches fondamentales sur les mécanismes de réaction en adoptant des méthodologies rigoureuses et une approche intégrée, afin d'évaluer de manière réaliste le rôle que ces technologies alternatives pourront jouer dans le futur paysage du stockage de l'énergie (*figure 5*).

Remerciements

Les auteurs remercient l'Agence espagnole de la recherche (Agencia Estatal de Investigación) dans le cadre du programme Severo Ochoa pour les centres d'excellence en R&D (CEX2023-001263-S) et les institutions et entreprises ayant financé leurs travaux, ainsi que l'ensemble des collaborateurs avec lesquels ils ont eu le plaisir de travailler dans le domaine des batteries. Ils expriment également leur gratitude aux membres académiques et industriels de l'ALISTORE-ERI pour les discussions enrichissantes, les échanges fructueux et les collaborations.

[1] M.R. Palacin, Battery materials design essentials., *Acc. Mater. Res.*, **2021**, *2*, p. 319-26, https://doi.org/10.1021/accountsmr.1c00026
[2] J.T. Frith, M.J. Lacey, U. Ulissi, A non-academic perspective on the future of lithium-based batteries, *Nat. Comm.*, **2023**, *14*, https://doi.org/10.1038/s41467-023-35933-2
[3] S. Dühnen, J. Betz, M. Kolek, R. Schmuch, M. Winter, Toward green battery cells: Perspective on materials and technologies, *Small Methods*, **2020**, *4*, 2000039, https://doi.org/10.1002/smtd.202000039
[4] TIAMAT Energy, *TIAMAT sodium-ion battery*, www.tiamat-energy.com
[5] M.R. Palacin, Chemical journey into batteries: Some steps on the road, *L'Act. Chim.*, **2024**, *498*, p. 23-28, https://new.societechimiquedefrance.fr/numero/chemical-journey-into-batteries-some-steps-on-the-road-p23-n498/?lang=en
[6] J. Janek, W.G. Zeier, Challenges in speeding up solid-state battery development, *Nat. Ener.*, **2023**, *8*, p. 230-40, https://doi.org/10.1038/s41560-023-01208-9
[7] C. Li, S. Jin, L.A. Archer, L.F. Nazar, Toward practical aqueous zinc-ion batteries for electrochemical energy storage, *Joule*, **2022**, *6*, p. 1733-38, https://doi.org/10.1016/j.joule.2022.06.002
[8] D. Aurbach *et al.*, Prototype systems for rechargeable magnesium batteries, *Nature*, **2000**, *407*, p. 724-27, https://doi.org/10.1038/35037553
[9] A. Ponrouch, C. Frontera, F. Barde, M.R. Palacin, Towards a calcium-based rechargeable battery, *Nat. Mater.*, **2016**, *15*, p. 169-72, https://doi.org/10.1038/nmat4462
[10] K. Long Ng, B. Amrithraj, G. Azimi, Nonaqueous rechargeable aluminum batteries, *Joule*, **2022**, *6*, p. 134-170, https://doi.org/10.1016/j.joule.2021.12.003
[11] R. Dugas, J. Forero-Saboya, A. Ponrouch, Methods and protocols for reliable electrochemical testing in post-Li batteries (Na, K, Mg, and Ca), *Chem. Mater.*, **2019**, *31*, p. 8613-28, https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b02776
[12] M.R. Palacin *et al.*, Roadmap on multivalent batteries, *J. Phys. Energy*, **2024**, *6*, 031501, https://doi.org/10.1088/2515-7655/ad34fc
[13] E. Peled, S. Menkin, Review - SEI: Past, Present and Future, *J. Electrochem. Soc.*, **2017**, *164*, https://doi.org/10.1149/2.1441707jes
[14] J. Forero-Saboya *et al.*, Understanding the nature of the passivation layer enabling reversible calcium plating, *Energy Environ. Sci.*, **2020**, *13*, p. 3423-31, https://doi.org/10.1039/d0ee02347g
[15] R. Dominko *et al.*, Magnesium batteries: Current picture and missing pieces of the puzzle, *J. Power Sources*, **2020**, *478*, 229027, https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229027
[16] A. Robba *et al.*, Mechanistic Study of Magnesium–Sulfur Batteries, *Chem. Mater.*, **2017**, *29*, p. 9555-64, https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b03956
[17] A. Vizintin *et al.*, Probing electrochemical reactions in organic cathode materials via in operando infrared spectroscopy, *Nat. Commun.*, **2018**, *9*, https://doi.org/10.1038/s41467-018-03114-1
[18] J.D. Forero-Saboya, D.S. Tchitchekova, P. Johansson, M.R. Palacín, A. Ponrouch, Interfaces and Interphases in Ca and Mg Batteries, *Adv. Mater. Interfaces*, **2022**, 2101578, https://doi.org/10.1002/admi.202101578
[19] D. Aurbach *et al.*, Prototype systems for rechargeable magnesium batteries, *Nature*, **2000**, *407*, p. 724-7, https://doi.org/10.1038/35037553
[20] H. Dong *et al.*, Directing Mg-Storage Chemistry in Organic Polymers toward High-Energy Mg Batteries, *Joule*, **2019**, *3*, p. 782-93, https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.11.022
[21] J.A. Blázquez *et al.*, A practical perspective on the potential of rechargeable Mg batteries, *Energy Environ. Sci.*, **2023**, *16*, p. 1964-81, https://doi.org/10.1039/D2EE04121A
[22] D. Monti *et al.*, Multivalent batteries - Prospects for high energy density: Ca batteries, *Front. Chem.*, **2019**, *7*, 79, https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00079
[23] D.S. Tchitchekova *et al.*, Electrochemical intercalation of calcium and magnesium in TiS_2: Fundamental studies related to multivalent battery applications, *Chem. Mater.*, **2018**, *30*, p. 847-56, https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b04406
[24] K. Zhao *et al.*, Carbonyl-based organic electrode materials spanning from nonaqueous rechargeable lithium to calcium batteries, *Energy Environ. Sci.*, **2025**, *18*, p. 7756-91, https://doi.org/10.1039/d4ee06017b

Société Chimique de France
Le réseau des chimistes
Une association fondée en 1857 par les chimistes, pour les chimistes !
Rejoignez-nous !
www.societechimiquedefrance.fr
Société Chimique de France