

La chimie dans les batteries

Durant les deux dernières décennies, les produits alimentés par des systèmes électrochimiques de stockage autonomes (piles, accumulateurs...) ont vu leur nombre exploser. Ces sources d'énergie embarquées se sont en effet révélées incontournables pour le développement des nouveaux appareils électroniques nomades, des véhicules hybrides et électriques, des instruments biomédicaux. Les besoins spécifiques associés à chaque application visée conduisent à mettre au point des dispositifs de stockage adaptés. Le choix de leurs constituants et de leur mode d'élaboration, des architectures et des procédés d'assemblage permet d'aboutir à des solutions optimales pour chaque cahier des charges.

Le CEA propose depuis une quinzaine d'années des solutions innovantes liées principalement à la technologie lithium-ion, filière générique d'accumulateurs la plus performante, notamment au travers de la synthèse et de la mise en forme de nouveaux matériaux.



À gauche, réalisation d'électrodes composites positives par induction par voie solvant. Ce procédé implique l'élaboration d'une « encre » par dissolution d'un liant organique dans un liquide et la dispersion des particules solides (matériau actif et additifs) dans ce mélange. Cette encre est alors enduite sur le collecteur métallique, séchée et calandree pour en réduire la porosité. À droite, accumulateurs Li-ion bobinés.

Une pile ou un accumulateur électrochimique est un dispositif qui permet de contrôler en son sein une réaction chimique entre un matériau **réducteur** et un matériau **oxydant**, et de canaliser dans le circuit extérieur les électrons mis en jeu, générant ainsi un courant électrique. Ce dispositif est au moins constitué de deux **électrodes** (positive et négative) et d'un **électrolyte** assurant le transport d'**ions** entre ces électrodes. Celles-ci sont **conductrices électroniques**, et le plus souvent également **conductrices ioniques** (conducteurs mixtes), tandis que l'électrolyte, conducteur ionique, doit être un isolant électronique.

Il existe de nombreux types de générateurs électrochimiques mettant en œuvre des composés chimiques et des matériaux variés (tableau). Les principales grandeurs caractéristiques de ces systèmes sont leur **tension nominale** de fonctionnement (V), leur **capacité** (Ah), leur **énergie** et **puissance spécifiques** (Wh/kg, W/kg), leur **densité d'énergie** et **de puissance** (Wh/L, W/L), leur **cyclabilité**, leur durée de vie calendaire et leur rendement énergétique. En fonction de ces critères, il est possible d'envisager leur utilisation dans tel ou tel domaine d'application. Les aspects technico-économiques, environnementaux ou liés à la sécurité rentrent alors en ligne de compte pour juger de la pertinence

d'une mise sur le marché. Le choix des composés chimiques ou des matériaux employés pour le triptyque électrode positive/électrolyte/électrode négative, constituant la partie active du dispositif, conditionne d'emblée le niveau de ces grandeurs caractéristiques.

La problématique chimie-matériaux dans le domaine des accumulateurs au lithium

La technologie d'accumulateur lithium-ion « standard » met en œuvre une électrode négative opérant à très bas **potentiel** (~ -3 V/ENH), conduisant à des dispositifs fonctionnant à des tensions élevées (3-4 V) et des énergies spécifiques importantes (150-250 Wh/kg). Ces performances expliquent la part centrale prise par cette chimie d'accumulateur dans le développement des systèmes nomades et du **véhicule électrique/hybride**. De manière générale, la filière Li-ion est basée sur l'emploi d'électrodes formées de composés d'insertion du lithium et d'un électrolyte compatible, conducteur des ions Li^+ . Les composés d'insertion sont des conducteurs mixtes (Li^+ , e^-). Leur configuration cristallographique en fait une structure hôte pour les ions Li^+ qui, en principe, doit être peu perturbée par l'extraction/insertion de Li^+ au cours

type	plomb-acide	nickel-cadmium	nickel-hydrure métallique	lithium-ion	ZEBRA	redox-flow ⁽¹⁾
électrode positive	Pb ^(IV) O ₂ /Pb ^(II) SO ₄	Ni ^(III) OOH/Ni ^(II) (OH) ₂	Ni ^(III) OOH/Ni ^(II) (OH) ₂	Li _{1-x} MO ₂ (M = Ni, Co, Mn)		V ^(V) O ₂ ⁺ /V ^(IV) O ²⁺
électrode négative	Pb ^(II) SO ₄ /Pb ⁽⁰⁾	Cd ^(II) (OH) ₂ /Cd ⁽⁰⁾	LaNi ₅ /H _x LaNi ₅	Li _x C ₆	Na ⁺ /Na fondu	V ³⁺ /V ²⁺
électrolyte	H ₂ SO ₄ concentré	KOH + LiOH concentré	KOH + LiOH concentré	solvant organique aprotique ⁽²⁾ + LiPF ₆	céramique conductrice des ions Na ⁺ [β-Al ₂ O ₃]+ NaAlCl ₄ (fondu)	membrane polysulfone sulfonée ⁽³⁾ ou Nafion [®] + H ₂ SO ₄ concentré
tension nominale (V)	2,1	1,2	1,2	3,6 – 3,7	2,6	1,3
température de fonctionnement (°C)	-40 – 40	-20 – 70	0 – 40	-20 – 60	250	
densité d'énergie (Wh/L)	60 – 75	50 – 150	140 – 300	250 – 600	160	non applicable
énergie spécifique (Wh/kg)	30 – 40	40 – 60	30 – 100	150 – 250	90	non applicable

⁽¹⁾Peut être également considéré comme une pile à combustible particulière; ⁽²⁾Qui n'est pas susceptible de donner un proton; ⁽³⁾Polymère thermoplastique à grande stabilité chimique, thermique et mécanique, modifié pour lui conférer une conduction protonique. Le Nafion[®] appartient à la famille des superacides perfluoroalkylsulfoniques de formule C_nF_{2n+1}SO₃H. C'est un copolymère de tétrafluoroéthylène et perfluoro(4-méthyl-3,6-dioxa-7-octène-1-fluorure sulfonique).

Tableau.

Caractéristiques de quelques familles représentatives d'accumulateurs électrochimiques. Celles-ci sont généralement classées en fonction de la nature de l'électrolyte et des différents couples d'électrodes employés, de la température de fonctionnement et de l'architecture du dispositif considéré.

des cycles charge-décharge. Le système le plus répandu actuellement utilise du LiCoO₂ de **structure lamellaire** à l'électrode positive, du **graphite** à l'électrode négative, et un électrolyte composé d'un **sel** de lithium LiPF₆ et d'un mélange de **solvants** organiques. Il fonctionne autour de 3,6V (figure 1).

De nombreux travaux sont menés pour optimiser ce système générique. Une large part des progrès visés est tout d'abord liée à l'amélioration des caractéristiques intrinsèques des matériaux actifs employés. Cette progression est rendue possible par une évolution de la composition chimique de ces composés, par la mise en œuvre de nouvelles structures et morphologies de matériaux. D'autres marges de progression découlent d'un meilleur contrôle des interactions chimiques, électrochimiques et mécaniques entre les différents constituants de l'accumulateur.

Améliorer les matériaux actifs d'électrode

Les matériaux actifs d'*électrode positive* pour accumulateurs Li-ion sont essentiellement des **oxydes** mixtes de lithium et de métaux de transition (Li-M-O: LiCoO₂, LiNiO₂, LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ de structure lamellaire, LiMn₂O₄, LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄ de **structure spinelle**). Ils peuvent être partiellement substitués par d'autres métaux (par exemple, LiNi_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,05}O₂) pour en améliorer la stabilité. Ils sont synthétisés à partir de sels ou d'oxydes métalliques en au moins deux étapes, comprenant notamment une **précipitation** à partir de solutions aqueuses et un traitement thermique (750 - 900 °C). Ils se présentent sous forme de poudres de granulométrie moyenne d'environ 5 - 10 μm.

D'autres familles d'oxydes dits à *charpente polyanionique* font l'objet de nombreux travaux. Il s'agit de composés de type Li-M-XO₄, voire Li-M-XO₄F, (X: S, P, Si ; M: V, Fe) dans lesquels les entités XO₄ assurent une grande stabilité structurale et induisent une augmentation du potentiel d'insertion du lithium. Le composé le plus abouti est LiFePO₄ de **structure olivine**. Il peut être synthétisé selon différentes voies, incluant précipitation en conditions hydro/solvothermales, réaction solide-solide, élaboration par

fusion, et qui doivent dans tous les cas conduire à des grains **nanométriques** (~ 25 nm) recouverts de 1 - 5 nm de carbone (figure 2). Ce matériau d'insertion offre de multiples avantages pour les dispositifs de

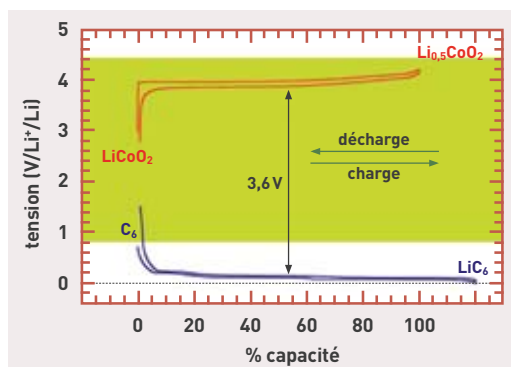


Figure 1.

Courbes de charge-décharge des deux électrodes constituant un accumulateur Li-ion. La zone colorée indique le domaine de stabilité électrochimique de l'électrolyte utilisé.

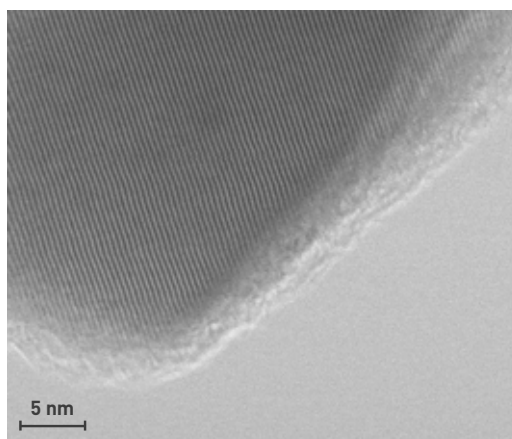


Figure 2.

Particule de LiFePO₄ revêtue d'un film de carbone d'épaisseur nanométrique. C'est seulement sous cette forme que ce composé est en mesure de fournir tout son potentiel, LiFePO₄ pur étant un très mauvais conducteur électronique.

Adrien Boulineau/CEA

forte capacité (véhicules électriques, stockage d'énergies intermittentes, connexion au réseau) : faible coût, **capacité spécifique** de 170 mAh/g, correspondant à une désinsertion complète du lithium, tension de fonctionnement de 3,45 V/Li⁺/Li, excellentes stabilités structurales (et donc cyclabilité) et thermique (par conséquent bonne sûreté). Pour toutes ces raisons, il est développé de manière continue à l'Institut Liten du CEA depuis une dizaine d'années.

Le graphite, et autres types de carbone, ont été jusqu'à peu les seuls composés utilisés comme *électrodes négatives* dans les accumulateurs Li-ion, du fait de leur capacité à insérer/désinsérer réversiblement le lithium à bas potentiel (372 mAh/g, ~0,1 V/Li⁺/Li) en dehors du domaine de stabilité électrochimique de l'électrolyte. La structure du graphite n'est donc pas le seul élément décisif pour aboutir à la réversibilité de la réaction. Le second est de parvenir à former sur l'électrode une **couche passivante**, compacte, stable, conductrice des ions Li⁺, notamment en modulant la réactivité de surface du graphite, sa morphologie et en l'adaptant à une composition d'électrolyte donnée.

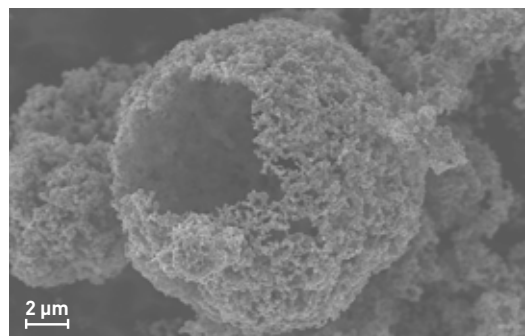
Le silicium, comme d'autres éléments « alliés » avec le lithium, est particulièrement étudié, vu sa capacité d'insertion du lithium nettement plus élevée (jusqu'à dix fois celle du graphite). En corollaire, son volume est multiplié par quatre lors de la formation électrochimique de l'**alliage**. Il est par conséquent difficile de maintenir l'intégrité de l'électrode ainsi que la fonction protectrice de la couche passivante de surface lors du **cyclage**, et d'arriver, pour l'instant, à une stabilité satisfaisante. L'enjeu des recherches dans de nombreux laboratoires est de régler ce problème par une mise en forme adaptée du matériau : incorporation du silicium dans des matrices **composites** conductrices, élaboration de matériaux poreux ou présentant une (nano) structuration, modifications de surface... (figure 3).

Dans le cas d'applications comme le véhicule hybride pouvant requérir une recharge extrêmement rapide (récupération d'énergie au freinage), un matériau insérant le lithium à plus haut potentiel est mieux approprié, notamment pour des questions de sécurité. Un oxyde de titane du type Li₄Ti₅O₁₂ fonctionnant à 1,55 V/Li⁺/Li est alors employé.

Optimiser les électrolytes et les électrodes composites

Les *électrolytes* couramment mis en œuvre sont constitués de mélanges de solvants organiques, d'un sel de lithium et d'additifs en faible quantité. Pour un fonctionnement optimal de l'accumulateur, leur teneur en eau doit être minimale (~10 ppm). Des combinaisons de solvants et de sels peuvent être adaptées pour des températures de fonctionnement (de -70 à +85°C) et des domaines de stabilité électrochimique requis différents. Le rôle des additifs est de former une couche passivante performante sur l'électrode négative ou d'éviter une surcharge accidentelle de l'accumulateur par la création de **navettes électrochimiques**. Il est possible de transformer ces électrolytes liquides en gel en les associant à des **copolymères** fluorés (Lithium-ion Polymère).

D'autres types d'électrolytes conducteurs des ions lithium sont susceptibles d'être employés seuls ou en association avec les précédents : des céramiques, vitro-céramiques ou des verres, dont les conductivités



Cyril Paireau/CEA

Figure 3. Sphères creuses composites constituées de silicium nanométrique et de carbone, réalisées par atomisation, procédé qui consiste à transformer une solution, pulvérisée sous forme de gouttelettes mises en contact avec un gaz chaud, en poudre.

ioniques sont inférieures, à température ambiante, à celles des électrolytes liquides, mais qui permettent d'envisager un fonctionnement à des températures supérieures à 100°C ou de limiter la diffusion d'espèces (distinctes de Li⁺) d'une électrode à l'autre ; des liquides ioniques ou sels fondus à température ambiante, dont la conductivité ionique totale est très élevée et qui, étant ininflammables, contribueraient à améliorer la sûreté des accumulateurs.

Les *électrodes* mises en œuvre sont généralement des **composites** constitués du matériau actif sous forme de poudre, d'additifs conducteurs électroniques (du carbone de divers types et morphologies) et d'un liant organique, déposés sur une feuille métallique qui forme le collecteur de courant. Le rôle des additifs est d'assurer une connexion électronique optimale de l'ensemble des particules de matériau actif au collecteur de courant. L'élaboration et la mise en forme de ces composites sont effectuées suivant deux procédés : une voie solvant (voir illustration p. 34) et une voie sèche basée sur le mélange direct des différents constituants solides (avec éventuellement un électrolyte **polymère** solide ou gélifié) et la réalisation du film composite par **extrusion**. Dans tous les cas, l'optimisation des performances des électrodes composites requiert une parfaite compréhension des interactions entre les constituants, non seulement dans l'état final mais également au cours de chaque étape de fabrication.

Les dispositifs électrochimiques de stockage, parmi lesquels les accumulateurs Li-ion, sont des objets complexes utilisant une palette étendue de matériaux, dont il est nécessaire de maîtriser les propriétés intrinsèques mais aussi les interactions, l'élaboration et la mise en forme. Une grande variété de compétences du domaine de la chimie (chimie du solide, électrochimie, chimie et réactivité des interfaces, chimie organique et des polymères, **catalyse**...) est donc indispensable pour aboutir à l'avènement de nouveaux dispositifs performants. Les accumulateurs lithium-soufre, lithium-air (oxygène), sodium-ion et les systèmes « tout solide » sont actuellement les plus en vue.

➤ **Frédéric Le Cras**

Institut Liten (Laboratoire d'innovation pour les technologies des énergies nouvelles et les nanomatériaux)
Direction de la recherche technologique
CEA Centre de Grenoble