

Prix Nobel de chimie 2019

Les batteries qui ont révolutionné notre quotidien



Le prix Nobel de chimie 2019 a été décerné le 9 octobre dernier à l'Américain **John B. Goodenough***, au Britannique **M. Stanley Whittingham** et au Japonais **Akira Yoshino** (photo © Asahi Kasei) « pour le développement des batteries lithium-ion ».

Le chimiste des matériaux que je suis ne peut que se réjouir du prix Nobel de chimie décerné à John B. Goodenough, M. Stanley Whittingham et Akira Yoshino, et ce pour plusieurs raisons.

S'il est incontestable que tous les lauréats des prix Nobel le méritent de par la qualité de leurs travaux, il est vrai aussi que les travaux récompensés sont quelquefois assez pointus et ne parlent pas forcément à tout le monde. C'est exactement le contraire dans le cas présent avec cette récompense accordée aux découvreurs de la technologie des batteries Li-ion. Il suffit de regarder autour de nous : nous avons tous un téléphone ou un ordinateur portable, alimenté par une batterie Li-ion. On peut même aller plus loin en disant que sans ces batteries, il n'y aurait ni smartphone ni ordinateur portable tels que nous les connaissons. Reportons-nous quelques années en arrière, lorsque la technologie nickel-hydrure métallique (Ni-MH) dominait le marché face aux batteries Li-ion, balbutiantes à l'époque : la consommation énergétique d'un smartphone est aujourd'hui telle que pour pouvoir l'utiliser avec des batteries Ni-MH, il faudrait le recharger plusieurs fois par jour ! Nous aurions aussi des ordinateurs de plusieurs centimètres d'épaisseur et plusieurs kilos qui n'auraient de portables que le nom... Que dire également du développement de la voiture électrique qui, même si l'autonomie de 350-400 km aujourd'hui atteinte par la plupart des constructeurs ne nous satisfait pas encore pleinement, n'existerait pas sans la technologie Li-ion ? C'est donc un prix Nobel attribué à des travaux dont tout le monde peut mesurer l'impact au quotidien et parfaitement en accord avec la philosophie des prix Nobel qui récompensent « des travaux ayant apporté le plus grand bénéfice à l'humanité. »

Un autre aspect remarquable de cette récompense est le choix des lauréats. Le Nobel étant la plus prestigieuse distinction scientifique qui existe, il est normal que leurs noms soient scrutés avec attention. Pour ce prix 2019, même si d'autres

personnes auraient pu y prétendre, les trois lauréats sont indiscutables car ils ont chacun apporté une contribution majeure ayant permis au final le développement des batteries Li-ion.

En 1976, Stanley Whittingham est le premier à montrer la possibilité d'intercaler réversiblement des ions lithium dans une électrode positive de TiS_2 , et à proposer le terme d'intercalation pour décrire la réaction électrochimique dans laquelle les ions Li^+ viennent contrebalancer la charge négative injectée dans TiS_2 durant la réaction de réduction. Au-delà du mécanisme, c'est dans le concept que réside la rupture scientifique : il utilise un électrolyte non aqueux (à base de carbonate de propylène) pour faire cette réaction d'intercalation, en s'affranchissant des limites en potentiel des électrolytes aqueux classiquement utilisés. En associant cette électrode positive à une électrode en lithium métal – qui était la seule anode fonctionnant avec des ions Li^+ disponible à l'époque –, il a réalisé la première batterie lithium qui fonctionnait à 2,5 V, c'est-à-dire à une tension supérieure à toutes les autres technologies de l'époque. Commercialisée par EXXON, cette batterie Li/Li_xTiS_2 n'a pas eu le succès escompté car durant la recharge, la réduction des ions Li^+ en lithium métal à l'électrode négative se produit en formant des fils de lithium qui peuvent provoquer un court-circuit interne en allant au contact de l'électrode positive. Mais le concept de la batterie lithium était né ! (figure 1).

La contribution scientifique de John B. Goodenough s'étend au-delà des batteries Li-ion, avec en particulier des travaux remarquables dans le domaine du magnétisme pour lequel il a même laissé son nom – les règles de Goodenough-Kanamori –, c'est ainsi peu dire que son activité inventive a marqué le monde scientifique.

Dans le domaine des batteries Li-ion, il s'est tout d'abord illustré au début des années 1980 en proposant un nouveau

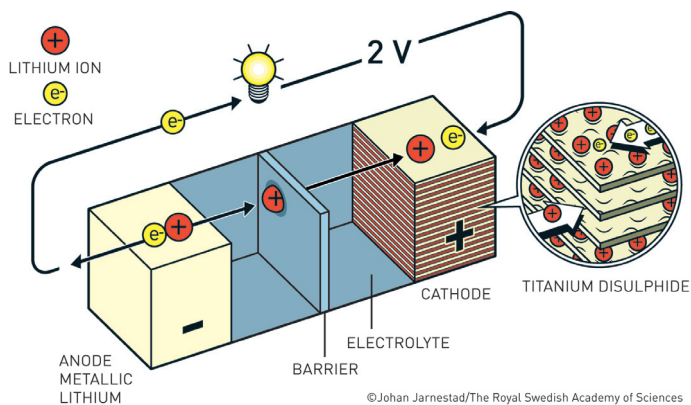


Figure 1.

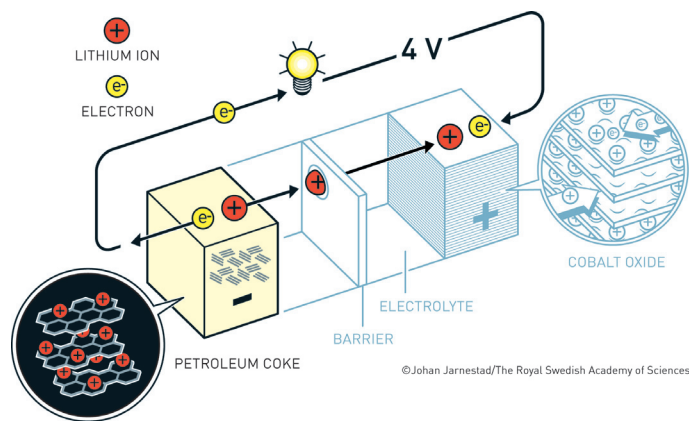


Figure 2.

matériau de cathode pour l'intercalation des ions Li^+ : l'oxyde lamellaire de cobalt lithié LiCoO_2 (LCO). Grâce à son potentiel de fonctionnement de l'ordre de 4 V par rapport au lithium et sa stabilité en cyclage, le LCO a ouvert la voie à la réalisation de batteries de grande densité d'énergie. Aujourd'hui, les batteries Li-ion de petits formats (électronique portable, téléphones, ordinateurs) ou de plus grandes tailles (mobilité électrique) utilisent majoritairement des électrodes positives lamellaires dont la chimie dérive de LiCoO_2 ; la teneur en cobalt est diminuée par des substitutions partielles de manganèse et nickel, donnant la chimie NMC. Plus tard, au milieu des années 1990, il découvrit un autre matériau de cathode, LiFePO_4 , qui est une alternative au LCO offrant une plus faible densité d'énergie mais plus de puissance.

Mais pour faire fonctionner ces électrodes positives, il fallait bien évidemment trouver une électrode négative autre que le lithium métal. C'est là qu'Akira Yoshino a joué un rôle déterminant, en proposant de remplacer le lithium métal par un composé permettant d'intercaler réversiblement les ions Li^+ . Le cahier des charges pour ce matériau d'électrode négative devait être de fonctionner à un potentiel le plus proche du couple Li^+/Li pour conserver une tension de cellule élevée, et de jouer le rôle d'une structure hôte en intercalant réversiblement les ions Li^+ , c'est-à-dire en échangeant les électrons nécessaires à la réalisation de réactions électrochimiques. Et c'est la clé : le lithium reste sous forme Li^+ tandis que les électrons sont échangés par la structure hôte. Yoshino a proposé en 1983 un matériau carboné, le polyacétylène, qui, face à une électrode positive de LCO, a permis d'assembler la première batterie fonctionnant avec du lithium présent uniquement sous forme d'ions. La batterie Li-ion était née, avec le succès que l'on connaît (figure 2).

Aujourd'hui, les électrodes négatives utilisent toujours majoritairement du carbone, mais du carbone graphite. Lors de la décharge de la batterie, les ions Li^+ quittent l'électrode de graphite et passent en solution, tandis que des électrons sont libérés par le graphite, et vont à l'électrode positive via un circuit électrique en alimentant l'objet connecté (ordinateur, tablette, voiture...). Les électrons sont consommés par le matériau d'électrode positive (à base de NMC ou LFP pour la plupart des systèmes) et la compensation de charge est

faite par l'intercalation d'ions Li^+ dans la structure du matériau positif. Les réactions inverses se produisent en charge. L'invention des batteries Li-ion a permis de multiplier par trois la densité d'énergie – et donc l'autonomie – par rapport à la technologie reine de l'époque, le Ni-MH. C'est certainement la plus grande rupture scientifique dans le domaine du stockage électrochimique de l'énergie depuis la découverte de l'accumulateur au plomb par Gaston Planté en 1859.

Finalement, ce prix Nobel est aussi un formidable message adressé à la communauté des chimistes en général, et à celle des chimistes du solide en particulier. La réalisation puis le développement des batteries Li-ion est, en effet, le fruit d'avancées majeures dans la compréhension des mécanismes structuraux opérant au cours de leur fonctionnement et dans la connaissance des paramètres permettant de moduler à la fois la composition chimique et l'agencement structural des matériaux pour en optimiser les performances.

Il réaffirme aussi l'importance de la thématique des matériaux pour le stockage de l'énergie, qui a entamé le transfert et l'adaptation des connaissances acquises vers d'autres systèmes chimiques comme le sodium, ouvrant la voie vers de nouvelles générations de batteries dites post-lithium, seules à même de répondre aux nouvelles exigences sociétales. Ces travaux sont développés en France dans le cadre du Réseau sur le Stockage Électrochimique de l'Énergie (RS2E, www.energie-rs2e.com).

* À redécouvrir dans les archives de *L'Actualité Chimique* : son article datant de 1979 sur « Les options de l'énergie solaire », www.lactualitechimique.org/Les-options-de-l-energie-solaire

Patrice SIMON,

Professeur à l'Université Paul Sabatier et chercheur au Centre Inter-universitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT, UMR CNRS 5085), Toulouse.

Il coordonne avec Jean-Marie Tarascon le Réseau sur le Stockage Électrochimique de l'Énergie (RS2E, FR CNRS 3459).

* simon@chimie.ups-tlse.fr