

De Volta à votre smartphone : une histoire de batteries

Résumé L'histoire des piles et batteries est un exemple typique du passage de la recherche pure, découverte souvent fortuite d'un phénomène naturel conduisant à une explication scientifique, à une recherche plus appliquée. Les propriétés ainsi découvertes ouvrent alors la voie à des systèmes qui n'avaient jamais été envisagés auparavant. On passe ainsi de l'empirique au rationnel via la physique, la chimie et la technologie. Le stockage de l'électricité a permis le développement de l'informatique et de la téléphonie nomade, et plus récemment des véhicules électriques. La recherche sur les batteries vise à améliorer leurs performances, mais conduit aussi à mieux comprendre les propriétés physico-chimiques des matériaux. Elle ouvre la voie à de nouveaux matériaux via des études physico-chimiques des réactions réversibles impliquant des phases métastables qui conduiront demain à de nouvelles applications. Cet article présente l'évolution de deux siècles de recherche qui, ouvrant la voie à une aventure industrielle, vont contribuer à la lutte contre le réchauffement climatique.

Mots-clés Batteries, histoire, stockage, électricité, matériaux, Li-ion, Na-ion.

Abstract From Volta to your smartphone: a story of batteries

The story of the primary and secondary batteries is the very example of the change from basic to applied research. The discovery of a natural phenomenon leads to a scientific explanation, then opening the way to new applications that had never been considered before. It thus goes from empirical to rational through physics, chemistry and technology. Electricity storage allowed the development of nomadic computing and telephony, followed more recently by electrical vehicles. If most of the research is focused on the improvement of performances, the contribution to basic sciences is nevertheless very important. New materials are obtained through the study of the chemical reactions involving metastable materials that will lead to new applications. This article presents the evolution of two centuries of research that, paving the way for an industrial adventure, will contribute to the fight against global warming.

Keywords Batteries, history, electricity storage, materials, Li-ion, Na-ion.

L'attribution en 2019 du prix Nobel de chimie à Stanley Whittingham, John Goodenough et Akira Yoshino a souligné l'importance des batteries lithium-ion dans notre vie de tous les jours. Elles ont permis le développement de l'électronique portable à l'échelle mondiale et, demain, celui du véhicule électrique. Bientôt, leurs homologues au sodium contribueront au développement de l'énergie d'origine photovoltaïque par le lissage de la production. Pour l'utilisateur, une batterie est une boîte permettant de stocker du courant électrique via des réactions chimiques de type redox. Une réaction produit des électrons à une électrode alors qu'une autre réaction les absorbe à l'autre électrode. Ce transfert électronique requiert un transfert ionique entre les deux électrodes pour maintenir la neutralité des matériaux. En deux siècles, une succession d'inventions a conduit à diverses configurations d'électrodes, passant de l'empirique au rationnel, tout en reposant sur des bases scientifiques qui évoluaient constamment.

Les premiers pas : de la grenouille de Galvani aux premières voitures électriques

Suite aux découvertes de L. Galvani qui avait constaté que le contact de deux électrodes pouvait provoquer une contraction musculaire sur une grenouille, A. Volta a montré que l'énergie provenait des électrodes. En empilant des cellules constituées de plaques de zinc et de cuivre (les électrodes) séparées par une solution électrolytique, il a réalisé la première pile électrochimique qui simulait l'expérience de Galvani. M. Faraday, qui avait découvert les lois de l'électrolyse, a expliqué les phénomènes mis en jeu dans la pile Volta.

J. Daniell, en utilisant un pont chimique entre les deux électrodes (Cu et Zn) plongeant dans des solutions de sulfate, a ouvert la voie aux piles électrochimiques utilisables dans les premiers télégraphes.

En 1835, T. Davenport construisait le premier « véhicule » électrique alimenté par une pile Volta qui conduira à la voiture électrique. La contribution de G. Planté a été essentielle ; il a fabriqué la première batterie rechargeable (la batterie au plomb) qui a permis le développement des premières voitures électriques au début du XX^e siècle. Ces batteries sont encore très utilisées dans le monde (98 millions de voitures construites en 2018 ont une batterie au plomb). Aujourd'hui, tous les sous-marins (même nucléaires) ont des batteries au plomb. Dans cette batterie, il y a des réactions de reconstruction structurale aux électrodes qui limitent la durée de vie des batteries.

Les batteries alcalines : d'un bloc de sécurité à la Prius et à la Station spatiale internationale

En 1899 W. Jungner inventait les batteries alcalines (nickel-cadmium et nickel-fer). Cette dernière a été optimisée en 1901 par T. Edison pour la voiture électrique. Les batteries Ni-Cd sont constituées d'une électrode négative de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ et d'une électrode positive de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ séparées par une solution concentrée de KOH. Lors de la charge, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ est oxydé en NiOOH tandis que $\text{Cd}(\text{OH})_2$ est réduit en formant du cadmium métal. Un transfert d'ions OH^- dans l'électrolyte compense le transfert d'électrons à l'extérieur de la batterie. Alors qu'une réaction classique de reconstruction a lieu à l'électrode négative, une réaction d'intercalation de protons

se produit à l'électrode positive. Ce mécanisme, compris très longtemps après, permet une excellente réversibilité du processus car la réaction d'intercalation ne produit pas de modification structurale importante ; il est aujourd'hui à la base de toutes les nouvelles générations de batteries. Selon la technologie de construction, ces batteries ont des applications très diversifiées : blocs de sécurité, maintenus en permanence à l'état chargé et permettant ainsi de pallier à une défaillance du réseau électrique ; démarrage des génératrices des avions (décharge complète en moins de 2 min) ; alimentation des satellites en orbite – SPOT : le premier satellite français d'observation de la Terre (27 000 cycles en cinq ans). Il faut remarquer qu'un avion sur deux dans le monde utilise une batterie Saft. Cette société, créée il a cent ans, est le plus important producteur européen de batteries à haute densité d'énergie.

Les recherches sur le stockage électrochimique de l'hydrogène dans des matériaux intermétalliques à base de terres rares réalisées dans les laboratoires Battelle ont conduit à la batterie Ni-MH qui dérive de la batterie Ni-Cd par remplacement de l'hydroxyde de cadmium par un alliage de type LaNi_5 . Dans les années 1970, les équipes de G. Bronoel et de A. Percheron-Guégan ont réalisé des avancées significatives en collaboration avec Saft [1]. Cette batterie, dans laquelle le transfert de protons conduit à deux réactions d'intercalation-déintercalation, peut être considérée comme une batterie « proton-ion », l'ancêtre de la batterie Li-ion. Elle a été utilisée dans les premières générations de véhicules hybrides Toyota Prius. Une autre variante a été utilisée pour des applications spatiales nécessitant une très longue durée de vie (télescope Hubble et ISS) : la batterie Ni-H₂. Dans cette technologie, à l'électrode négative de type pile à combustible, la réaction $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2$ absorbe (ou produit) les protons venant (ou allant) de l'électrode positive d'hydroxyde de nickel. L'hydrogène gazeux formé pendant la charge est stocké dans la batterie (75 bar). Cette technologie complexe, qui nécessite des transferts gaz/liquide et liquide/solide, conduit à une durée de vie exceptionnelle. Elle a été développée par Eagle Picher et Saft dans les années 1990. La première génération de batteries du télescope spatial Hubble a été remplacée au bout de dix-huit ans (100 000 cycles). Il faut remarquer que cette exceptionnelle durée de vie est obtenue en limitant la profondeur de charge/décharge.

La chimie du solide et la batterie sodium-soufre

Le développement de la diffraction X à partir de sa découverte par Laue en 1912, permettant de déterminer la structure des matériaux, a donné une nouvelle dimension à la chimie minérale. En intégrant, dans les années 1960, l'étude des propriétés physiques, elle est devenue la chimie du solide sous l'impulsion de P. Hagenmuller, J. Goodenough, M. Sienko, A. Magnéli, A. Wadswley, R. Hoppe... La détermination de la structure de l'alumine β et de ses propriétés de conduction ionique du sodium ont conduit les chercheurs de Ford Company à développer, à la fin des années 1960, la batterie « sodium-soufre ». Un tube d'alumine β (l'électrolyte) contenant du sodium est inséré dans un autre tube contenant du soufre. La cellule fonctionne à haute température (300-350 °C). Lors de la décharge, le sodium est oxydé. Les ions Na^+ traversent le tube d'alumine β pour former des polysulfures avec le soufre qui a été réduit. Pendant les années 1970, de très nombreux laboratoires universitaires et industriels ont

travaillé, sans succès, pour optimiser la durée de vie des tubes qui fonctionnaient dans des conditions extrêmes. Dans ce contexte difficile, Ford vendit ses brevets à la compagnie japonaise NGK qui continua ses recherches avec la compagnie japonaise EPCo. Ces deux sociétés annoncèrent en 2007 la commercialisation des batteries Na-S pour des applications de lissage de réseau associé aux énergies renouvelables photovoltaïque et éolienne (190 sites en fonctionnement dans le monde). De nombreuses recherches ont été menées pour trouver un substitut à l'alumine β ayant une meilleure conductivité ionique qui aurait permis de fonctionner à plus basse température. La famille de matériaux de formule $\text{Na}_{1-x}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_{3-x}(\text{SiO}_4)_x$, proposée par J. Goodenough et dénommée Nasicon (« Na Super Ionic CONductor »), a semblé prometteuse mais n'a pu être optimisée pour l'application visée.

La batterie au lithium : une espérance

Simultanément, dans les années 1960-70, de nombreuses études portant sur la non-stoechiométrie des solides remettaient en question la « tradition » classique selon laquelle les compositions des matériaux correspondent à des valeurs fixes avec des rapports simples. C'était en partie le cas pour les « bronzes » de formule générale M_xTO_n – M élément relativement électropositif inséré dans un réseau TO_n (T : métal de transition ; O : oxygène). Par ailleurs, de nombreux chimistes et physiciens étudiaient des structures lamellaires (dérivées du graphite (C) et chalcogénures (MX_2)) susceptibles de présenter des propriétés électroniques originales, notamment supraconductrices. La particularité des matériaux lamellaires est de présenter des espaces libres (lacunes de van der Waals) susceptibles d'insérer des espèces chimiques, et ainsi de moduler les propriétés. La stabilisation de ces nouvelles structures montrait qu'il y avait des échanges électroniques entre la structure d'accueil et les espèces insérées, notamment des réactions redox. Les bronzes M_xTO_n et les chalcogénures (MX_2) étaient synthétisés à haute température, tandis que les réactions d'insertion dans les chalcogénures étaient réalisées par des méthodes chimiques à température modérée afin de conserver la structure lamellaire des matériaux. L'intercalation du lithium dans le graphite avait été étudiée dans les années 1960 par voie chimique [2]. La phase lithiée ultime est LiC_6 . Dans cette structure, les ions lithium sont insérés entre tous les plans graphitiques. Pour les compositions plus faibles, les ions Li^+ occupent 1 plan sur 2, 1 plan sur 3, 1 plan sur 4 (modèle de Daumas-Hérolde [2]).

Toutes ces recherches constituaient le vivier pour faire une batterie au lithium, mais il fallait un déclic pour passer de la chimie à l'électrochimie. Il eut lieu en 1972 lors du congrès « Fast ion transport in solids » ; B. Steele, qui travaillait sur les phénomènes de diffusion dans les solides, présenta les propriétés requises pour une électrode de batterie et suggéra d'insérer électrochimiquement du lithium dans TiS_2 [3]. M. Armand présenta l'intercalation chimique et électrochimique du sodium dans la phase C_8CrO_3 et démontra ainsi la faisabilité du processus électrochimique [4].

S. Whittingham, qui étudiait les mécanismes de diffusion dans les chalcogénures insérés par voie chimique, fut le premier à publier l'intercalation électrochimique du lithium dans TiS_2 [5], une semaine avant B. Steele [6]. Il faut également noter la forte contribution de D. Murphy et R. Cava à Bell Labs qui poursuivaient les mêmes recherches simultanément. Exxon,

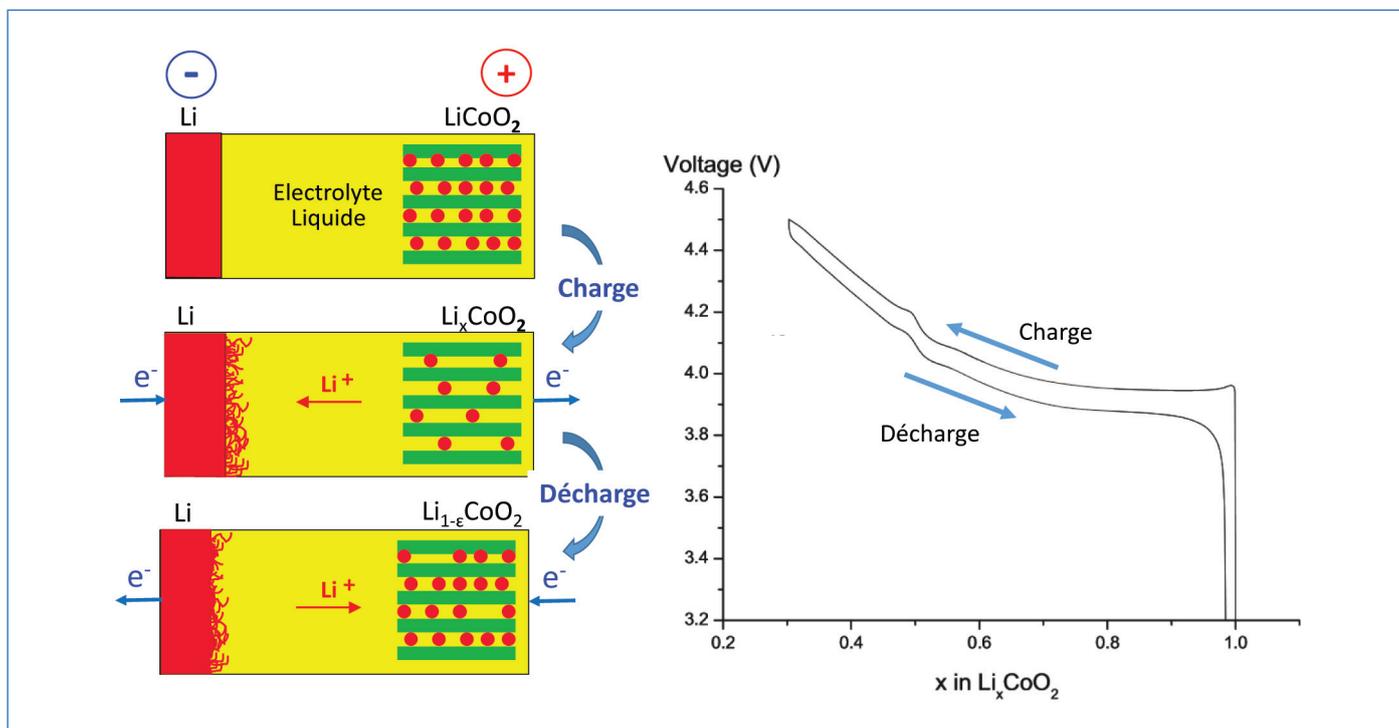


Figure 1 - Principe de fonctionnement d'une batterie au lithium : Li//LiCoO₂.

Lors de la charge, des électrons sont extraits de l'électrode positive (LiCoO₂). Simultanément, des ions lithium se désintercalent pour maintenir la neutralité électrique. Ils conduisent au dépôt de lithium métal sur l'électrode négative en lithium. Pour avoir une bonne réversibilité, il est recommandé de ne pas extraire tout le lithium de LiCoO₂. Lors de la décharge, la réaction inverse se produit. À l'électrode négative des dendrites se forment, pouvant conduire à un court-circuit. Le lithium réagit continuellement avec l'électrolyte, ce qui limite la durée de vie de la batterie. Adaptée avec permission de [10]. © 2021, ECS.

l'employeur de S. Whittingham, se lança alors dans l'optimisation de cette batterie afin de la développer à l'échelle industrielle. Un accident mortel dû à l'instabilité de NaClO₄, utilisé comme sel dans l'électrolyte, provoqua l'arrêt de la production.

En 1978, M. Armand montra qu'un polymère à base de polyoxyde d'éthylène (POE) était stable en présence de lithium métal et avait une conductivité ionique du lithium laissant espérer des applications. Ce travail de pionnier a conduit à un nombre considérable d'études fondamentales et appliquées. Toutes ces recherches n'ont pas encore permis d'améliorer la conductivité ionique pour obtenir une batterie au lithium métal fonctionnant à température ambiante. Toutefois, les batteries développées par Bolloré, suite aux travaux de M. Armand, sont utilisées dans les voitures de location Bluecar. Ces batteries fonctionnent à 80 °C et doivent être maintenues constamment à cette température, ce qui n'est pas réaliste pour une voiture particulière qui n'est pas continuellement en fonctionnement.

Suite aux travaux d'intercalation dans les chalcogénures, quelques laboratoires dans le monde développèrent de nouveaux matériaux d'électrodes. Le groupe de J. Rouxel étudia diverses familles de sulfures, FeS₂, NiP₃, ZrSe₂,... À Bordeaux, où C. Fouassier avait découvert les bronzes lamellaires de formule Na_xMnO₂ et Na_xCoO₂ [7], j'ai entrepris une étude électrochimique systématique de ces systèmes [8], étendue par la suite aux titane, chrome, nickel et à des phases mixtes. Simultanément, J. Goodenough a montré la faisabilité de la désintercalation du lithium de LiCoO₂ dans une batterie [9] et a étendu ces travaux à la phase homologue LiNiO₂. Cette découverte, qui l'a conduit au prix Nobel, a motivé de très nombreuses recherches et tous les matériaux susceptibles d'insérer ou de désinsérer du lithium ont alors été étudiés.

La figure 1 décrit le principe de fonctionnement d'une batterie au lithium.

Durant son séjour en 1981 dans le groupe de J. Goodenough à Oxford, M. Thackeray a démontré que le réseau 3D Mn₂O₄ de la phase spinelle LiMn₂O₄ présentait une forte conduction ionique du lithium et pouvait être utilisé comme électrode à intercalation. Ces travaux ont conduit à la commercialisation, par de nombreux producteurs, de batteries Li-ion avec une phase spinelle dix ans plus tard. D'un faible coût et avec une puissance élevée, elles sont principalement utilisées dans l'outillage portatif.

Mon groupe de recherche à Bordeaux a montré pour la première fois, dans les années 1980, que le lithium et le sodium pouvaient être intercalés réversiblement dans la structure 3D de Fe₂(MoO₄)₃ [11] et dans les phosphates NaTi₂(PO₄)₃ et LiTi₂(PO₄)₃ [12]. Ces travaux ont été à l'origine des recherches sur les structures à polyanions. J. Goodenough et A. Manthiram ont montré que l'effet inductif dû à la présence de polyanions à la place de l'oxygène augmente de façon significative la tension du couple redox de l'élément de transition électrochimiquement actif [13].

Si les résultats en laboratoire semblaient prometteurs, les batteries réelles avaient une cyclabilité réduite due à la réactivité du lithium métal avec les électrolytes liquides (solution d'un sel de lithium dans un solvant aprotique) qui doivent être stables dans la large gamme de potentiels imposée par les deux électrodes. La formation de dendrites de lithium qui se reformaient à chaque cycle contribuait aussi à cette réactivité. Les batteries au lithium pouvaient faire une centaine de cycles au maximum. La solution consistait à remplacer le lithium à l'électrode négative par un matériau apte à l'insérer. Le graphite avait été envisagé, mais le fonctionnement n'était pas satisfaisant.

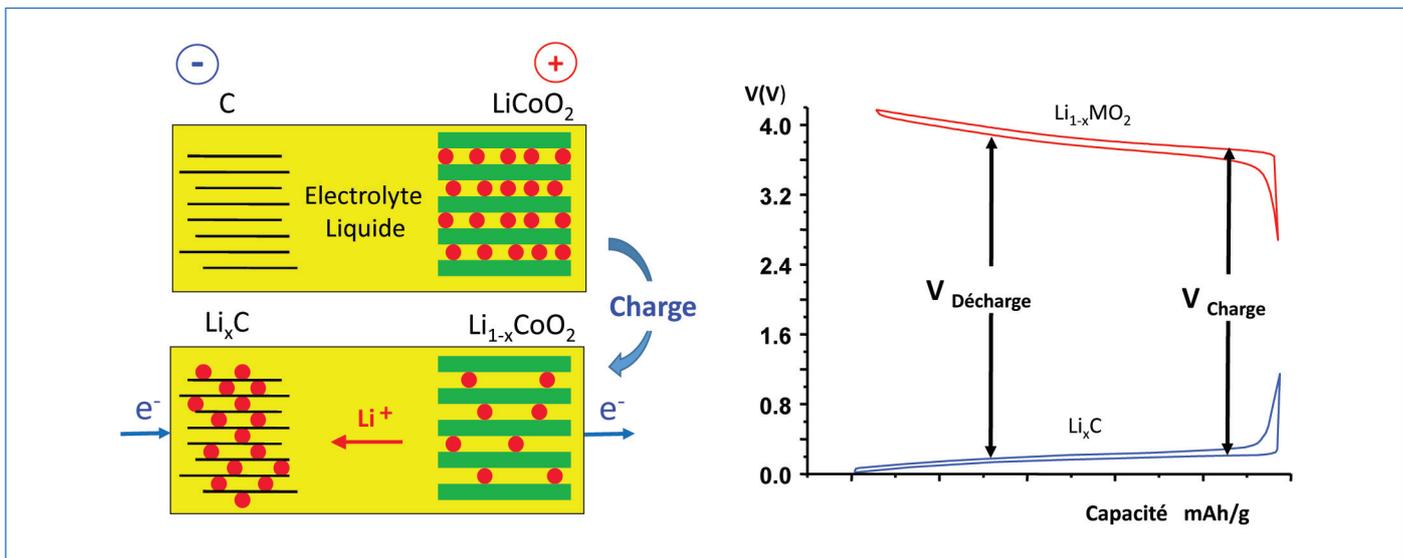


Figure 2 - Principe de fonctionnement d'une batterie Li-ion C//LiMO₂.

L'électrode négative en lithium a été remplacée par une électrode en graphite qui intercale le lithium lors de la charge de la batterie. Il n'y a plus de lithium métal dans la batterie, ce qui supprime le problème des dendrites. Le choix de l'électrolyte est essentiel pour former une couche de passivation sur l'électrode négative. Le potentiel d'insertion du lithium dans le graphite étant très faible, la perte d'énergie est réduite. Plusieurs milliers de cycles peuvent être obtenus.

Les batteries Li-ion : de l'espérance à la réalité

A. Yoshino, chercheur dans l'entreprise japonaise Asahi Kasei, étudia divers matériaux de type graphitique et les électrolytes associés afin d'empêcher l'exfoliation du graphite, de limiter la décomposition de l'électrolyte en formant une couche protectrice stable (SEI, « solid electrolyte interphase »). La formulation de la batterie dans son état initial était le suivant : électrode négative sans lithium (dérivé du graphite par ex.) et électrode positive lithiée (LiCoO₂ par ex.). La batterie était alors construite à l'état déchargé alors que la batterie Li//TiS₂ était faite à l'état chargé. N'ayant plus de Li métal, la batterie a pris le nom générique « lithium-ion battery ». Les brevets pris par A. Yoshino [14] ont été achetés par Sony qui a commercialisé les premières batteries Li-ion C//LiCoO₂ en 1989 et a ouvert le marché pour les appareils nomades (appareils photos, magnétophones, etc.). L'énergie massique ainsi obtenue et rapidement améliorée a permis le développement des ordinateurs portables, de la téléphonie mobile et des smartphones.

La réalisation industrielle de Sony a motivé beaucoup de chercheurs à réorienter leurs recherches vers des matériaux lithiés potentiellement appliqués. Alors que les recherches réalisées auparavant consistaient à trouver des matériaux susceptibles d'insérer du lithium, les batteries Li-ion nécessitent une phase lithiée susceptible d'être désintercalée, donc contenant un ion de transition qui serait oxydé lors de la désintercalation (figure 2).

Dans ce contexte, toutes les phases lamellaires de type LiMO₂ ont été systématiquement étudiées. La figure 3 donne une description des structures lamellaires que l'on retrouve dans de nombreux types de batteries. J. Dahn [15], T. Ohzuku [16] et mon groupe [17] ont joué un rôle essentiel dans l'étude de LiNiO₂ et de ses dérivés par substitution partielle du nickel. J. Dahn s'est focalisé sur la structure et les substitutions au manganèse et au fer. Un des problèmes des phases Li(Ni,Co)O₂ est l'instabilité thermique des ions Ni⁴⁺ et Co⁴⁺ à l'état chargé, qui peut conduire à une explosion s'il y a une déficience lors de l'utilisation de la batterie. T. Ohzuku a montré que la substitution par l'aluminium stabilisait

thermiquement l'électrode à l'état chargé [18]. Ses travaux et ceux de Y. Ukyo ont conduit à la phase LiNi_{0,8}Co_{0,05}Al_{0,15}O₂, qui est aujourd'hui utilisée dans les véhicules hybrides (Toyota) et électriques (Tesla).

T. Ohzuky a aussi proposé la phase LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ (dénommée NMC333). Dans ce matériau, Mn est tétravalent, Ni divalent et Co divalent ; le manganèse n'est pas actif électrochimiquement. Lors de la charge, les deux couples Ni^{2+/3+} et Ni^{3+/4+} sont impliqués successivement ; il s'ensuit une plus faible concentration en Ni⁴⁺ et une meilleure résistance à l'emballement thermique.

La phase LiNi_{0,8}Co_{0,2}O₂ que nous avons étudiée en détail [17] a été utilisée par la NASA pour ses robots martiens (Spirit et Opportunity). Ces batteries ont réalisé plus de 10 000 cycles sans perte de capacité. À Bordeaux, avec P. Gravereau et A. Rougier, nous avons montré que la diffraction X prouvait l'existence d'un excès de densité électronique dans le site du lithium qui pouvait être expliqué par la présence de nickel excédentaire sur ce site. Le raffinement de la structure par la méthode de Rietveld permet de déterminer le taux de lithium à partir du paramètre de déplacement atomique B₁₅₀. Cette méthode est utilisée par les nombreux laboratoires qui travaillent sur ces matériaux. Ceux-ci sont aujourd'hui revenus au premier plan car ils ont la forte énergie massique requise pour les véhicules électriques.

Les phases dites « Li-rich » de formule Li(Li,Ni,Mn,Co)O₂, découvertes simultanément par J. Dahn et M. Thackeray, contiennent du lithium dans les couches MO₂. Elles ont une capacité électrochimique exceptionnelle car elles peuvent échanger plus de 1 Li par mole. Leur découverte a provoqué une véritable ruée de la recherche pendant dix ans. Elles présentent toutefois lors du cyclage une décroissance continue du potentiel moyen due à la migration irréversible des éléments de transition vers le site interfeuillet du lithium avec formation de domaines de type spinelle. Une autre question se posait : quel est le processus redox ? La structure de la phase surlithiée est intermédiaire entre celle d'un composé lamellaire classique LiMO₂ et celle de Li₂MnO₃. R. Kanno a montré par calcul *ab initio* que l'oxygène pouvait s'oxyder

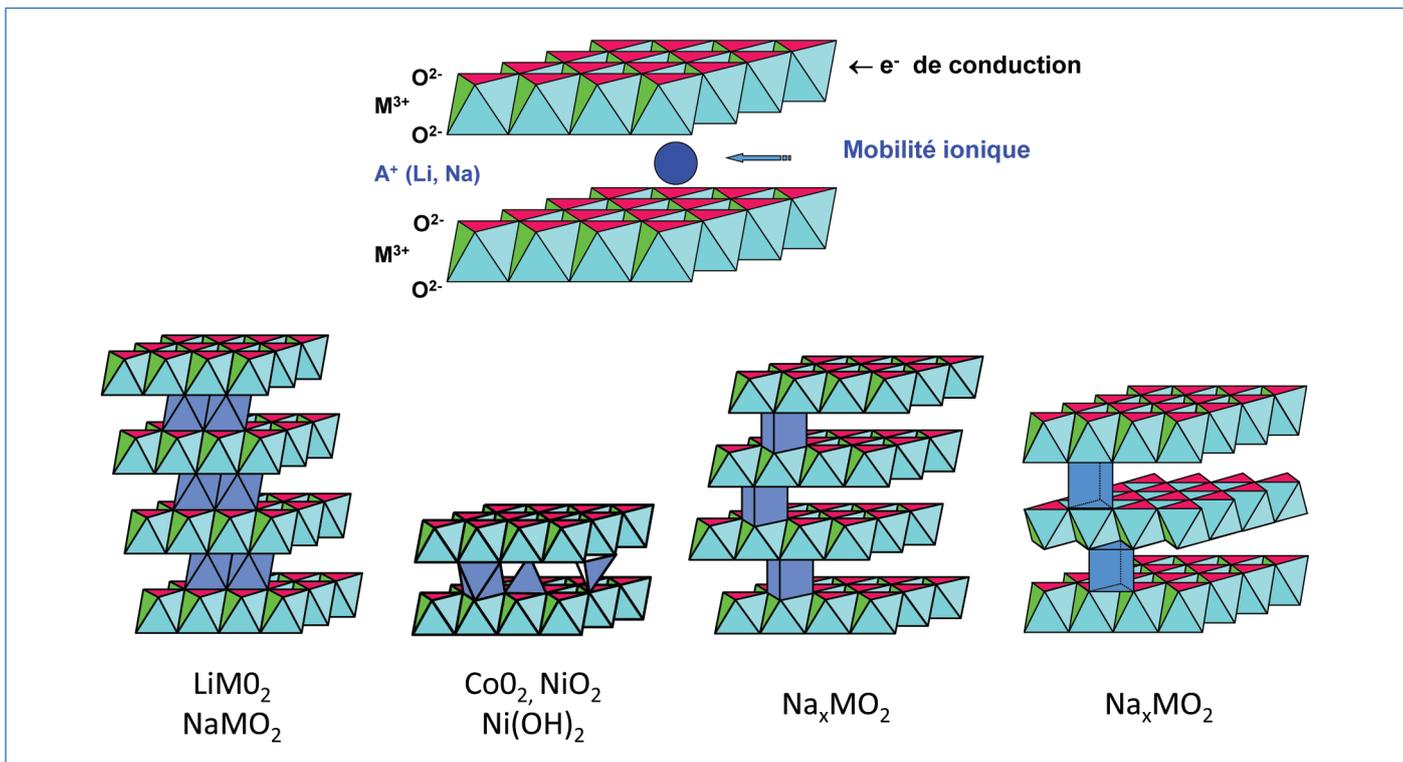


Figure 3 - Les différentes structures des matériaux lamellaires utilisés comme électrodes positives dans les batteries.

La structure lamellaire présente une conductivité électronique dans les feuillets MO_2 et une conductivité ionique (Li^+ , Na^+ , H^+) dans l'espace interfeuillelet. M est un élément de transition susceptible de s'oxyder et de se réduire lors du cyclage de la batterie. Les ions Li^+ sont toujours en site octaédrique, les ions Na^+ sont en site octaédrique ou trigonal prismatique. Les protons (H^+) sont en site tétraédrique ($\text{Ni}(\text{OH})_2$). La tension de la batterie est liée au couple redox $\text{M}^{4+}/\text{M}^{3+}$ dans le solide qui dépend de la structure et de la composition. La taille des espaces interfeuillelets est fixée par la nature des espèces intercalées et par leur environnement (tétraédrique, octaédrique, prismatique).

lors de la délithiation de Li_2MnO_3 . Nos travaux sur la phase $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,54}\text{Ni}_{0,13}\text{Co}_{0,13}\text{O}_2$ ont montré que le comportement électrochimique ne pouvait être expliqué que si l'on considérait l'oxydation des ions O^- [19]. Ce résultat a été ensuite confirmé par le groupe de J.-M. Tarascon sur la phase $\text{Li}_2\text{Ru}_{1-y}\text{Sn}_y\text{O}_3$ [20].

Le développement de la voiture électrique impose une grande autonomie, c'est-à-dire une grande capacité des électrodes. Aujourd'hui, les oxydes lamellaires riches en nickel semblent les plus prometteurs. Ils présentent une évolution structurale et morphologique lors du cyclage à haut potentiel qui limite le nombre de cycles. De très nombreuses équipes dans le monde tentent de résoudre ces problèmes.

Dans les oxydes lamellaires du lithium, à l'exception de LiCoO_2 , toutes les structures évoluent pour les forts taux de désintercalation vers des réseaux de type spinelle ou rocksalt (NaCl) lors de la désintercalation. Lors de l'intercalation du lithium dans V_2O_5 nous avons montré, en 1990, que la phase limite $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ ($\text{Li}_{1,2}\text{V}_{0,8}\text{O}_2$) était de type NaCl et pouvait être désintercalée électrochimiquement avec une excellente réversibilité [21]. En 2014, G. Ceder a réalisé une étude de la phase $\text{Li}_{1,21}\text{Mo}_{0,47}\text{Cr}_{0,30}\text{O}_2$ et montré, par des simulations Monte-Carlo, que le taux de percolation du lithium était atteint pour un excès de Li de 20 % par rapport à la formulation LiMO_2 [22], ce qui correspond à nos travaux sur le système au vanadium. Actuellement, ce type de matériaux est très étudié comme électrode positive pour des batteries tout solide.

Suite à ses travaux antérieurs sur l'effet inductif, J. Goodenough a proposé en 1997 LiFePO_4 comme électrode positive dans laquelle le couple $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ est actif. La faible conductivité électronique de LiFePO_4 provoque une forte polarisation de

la batterie qui limite les performances. M. Armand a suggéré de faire un coating de carbone sur les nanoparticules primaires, ce qui a rendu possible l'utilisation de ce matériau. Aujourd'hui, LiFePO_4 est largement utilisé comme électrode positive dans les batteries Li-ion. Le point fort de ce système est son coût et la sécurité à l'état chargé.

Concernant les matériaux d'électrodes négatives, de très nombreux matériaux ont été envisagés. Le silicium peut insérer réversiblement des quantités importantes de Li (SiLi_4). Le changement de volume est tel (400 %) que l'électrode est détruite en cyclage. De nombreux essais, en faisant des composites silicium-carbone de diverses morphologies (avec un faible taux de Si), ont conduit à des résultats prometteurs [23].

Les batteries Na-ion : une contribution au développement des énergies renouvelables

À partir des années 2008, les phases lamellaires au sodium que mon groupe avait étudiées dans les années 1980 ont été revisitées par S. Komaba au retour d'un séjour à Bordeaux. Ce dernier a montré par ailleurs que le « hard carbon » pouvait insérer réversiblement le sodium avec des performances laissant envisager des applications.

Les oxydes lamellaires $\text{Na}_x(\text{M,L})\text{O}_2$ présentent, selon le taux de sodium, des environnements octaédriques (O) ou prismatiques (P) des ions Na^+ . Au cours des réactions d'intercalation (désintercalation) des glissements relatifs de feuillets se produisent pour permettre au sodium de passer d'un environnement O à P (ou vice versa). Ces changements structuraux sont réversibles, mais les contraintes accumulées lors d'un grand nombre de cycles conduisent à une perte de capacité

des batteries. Les phases $P2-Na_{\sim 0,70}(M,L)O_2$ partiellement délithiées, obtenues par synthèse à haute température, utilisées comme électrode positive, présentent des performances intéressantes car elles peuvent être cyclées dans le domaine $0,3 < x < 0,8$ sans changement de structure. En particulier, la phase $P2-Na_x(Fe,Mn)O_2$ [24] (ou celles qui en dérivent) est particulièrement prometteuse.

J. Barker avait proposé la phase $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ comme matériau d'électrode dans une batterie hybride au lithium. Des travaux réalisés par l'ICMCB, le LRCS et l'ICMAB de Barcelone ont conduit à l'optimisation de ce matériau en tant qu'électrode positive de batteries sodium-ion. Une collaboration avec le CEA-Liten a permis de construire un premier prototype Na-ion de type 18650. Cette technologie de batteries est aujourd'hui en développement par la startup Tiamat. L'énergie massique des batteries Na-ion est significativement inférieure à celle de leurs homologues au lithium (forte masse du Na par rapport au Li et plus faible potentiel du Na par rapport au Li). L'utilisation d'un collecteur de courant en aluminium au lieu du cuivre à l'électrode négative compense partiellement la perte d'énergie. Par ailleurs, la disponibilité du sodium est infinie par rapport à celle du lithium. Si les batteries Na-ion ne sont pas compétitives face aux batteries Li-ion pour les applications qui demandent une grande énergie massique ou volumique (systèmes nomades et véhicules électriques), elles ont certainement un grand avenir dans des systèmes stationnaires pour le lissage du réseau électrique nécessité par les fluctuations aux courtes échelles de temps des énergies renouvelables. Si le stockage de l'électricité d'origine photovoltaïque et éolienne peut être envisagé dans des sites isolés par des batteries Na-ion, il ne semble pas économiquement généralisable à l'échelle d'un pays.

De la science aux batteries et de la batterie aux nouveaux matériaux

G. Ceder a étudié pour la première fois les matériaux d'électrodes par les méthodes *ab initio* en 1997 dans le cas des oxydes lamellaires [25]. Ces travaux ont pris rapidement une importance considérable et sont actuellement développés dans de très nombreux laboratoires. Toutes les propriétés peuvent être simulées ou prédites avec une bonne concordance avec la réalité : diagrammes de phase, phénomènes d'ordre, calcul du potentiel, structure de bandes, diffusion. Ils permettent également de simuler les spectres RMN. A. Van der Ven a étudié les phases Li_xCoO_2 et a proposé, pour la première fois à partir de calculs théoriques, l'existence d'un nouvel empilement oxygéné pour la composition $Li_{0,15}CoO_2$ [26], qui a été confirmé expérimentalement par diffraction des RX. Dans le cas des phases Li-rich, il faut mentionner les contributions de G. Ceder [27] et de M.L. Doublet [28] qui ont proposé des modèles sur la contribution de l'oxygène à la réaction redox.

Sur le plan expérimental, de nombreuses techniques de caractérisation sont utilisées ; elles permettent de caractériser le cœur du matériau ou sa surface qui joue un rôle essentiel dans le transfert ionique. Certaines d'entre elles ont été adaptées pour étudier le matériau, *in operando*, pendant le fonctionnement de la batterie. Alors que les techniques de diffraction des RX et des neutrons donnent des informations moyennes, d'autres comme la spectrométrie RMN et Mössbauer sont des sondes locales. Le développement de

la microscopie électronique a été considérable ces dernières années. On peut directement visualiser non seulement les atomes lourds, mais aussi les éléments légers, comme l'a montré Y. Ikuhara [29] ; ceci a ouvert la voie à de nombreuses recherches. Cette technique permet par exemple de mettre en évidence des déplacements cationiques dans les structures et la modification de la surface induite par le cyclage de la batterie.

Si la science a contribué au développement des batteries lors des soixante dernières années, les batteries sont aussi un moyen de synthèse de nouveaux matériaux. La majeure partie des phases qui se forment lors des réactions d'intercalation ou de désintercalation sont métastables. Le plus souvent, seules les phases initiales peuvent être synthétisées par les voies classiques de la chimie du solide. Lors de la charge (ou de la décharge) d'une batterie, le changement de composition des matériaux d'électrodes est fixé par le courant imposé et la durée. On peut passer par exemple de la composition $Li_{0,5}MO_2$ à $Li_{0,6}MO_2$ en quelques minutes ou en quelques jours. On peut presque dire que dans ce dernier cas, on injecte les Li^+ et les e^- les uns après les autres. Simultanément, on mesure la tension aux bornes avec une précision du mV. Cette tension est la différence de niveau de Fermi entre les deux électrodes. Il est sensible à tous les phénomènes structuraux qui se produisent aux électrodes. C'est donc un moyen de mettre en évidence la formation de nouveaux matériaux et de les synthétiser. Les résultats obtenus, par exemple dans le cas du système Na_xMoO_2 , montrent la puissance de la méthode. Neuf phases sont observées dans le domaine $0,55 < x < 0,77$. Elles ne diffèrent que par l'ordre Na^+ /lacunes dans l'espace interfeuillet et la distribution des liaisons Mo-Mo dans les feuillets MoO_2 (figure 4) [30].

Et demain

Après quarante-cinq années d'études, les batteries lithium-ion (et sodium-ion) sont devenues un des composants technologiques majeur des prochaines décennies. Il est toutefois nécessaire d'accroître leurs performances et leurs durées de vie. Les performances dépendent de la capacité massique (nombre d'électrons échangés par atomes actifs et masse molaire) et de la tension. Aujourd'hui, on peut échanger un électron par élément de transition dans une réaction d'intercalation dont la structure est maintenue. Échanger deux électrons conduit à utiliser deux couples redox et à intercaler (désintercaler) deux $Li^+(Na^+)$ tout en gardant une masse molaire faible. Ceci est une utopie car les structures cristallines deviennent instables pour les compositions extrêmes.

Les recherches actuelles qui conduiront aux matériaux d'électrodes de demain deviennent de plus en plus sophistiquées (dopage, gradient de concentration, coating). La morphologie des matériaux joue aussi un rôle essentiel. La sophistication concerne aussi les électrolytes liquides qui sont multi-composants et contiennent des additifs spécifiques.

Une des solutions pour le futur est d'utiliser un électrolyte solide inorganique qui supprimerait les réactions avec les électrodes (meilleure stabilité thermique de la batterie). Il pourrait être utilisé avec une électrode négative métallique (Li ou Na) si des dendrites ne se forment pas au sein de l'électrolyte. Le challenge actuel est d'obtenir une interface (en partie 3D) entre l'électrolyte et le matériau d'électrodes qui permettrait d'avoir un contact à l'échelle atomique facilitant le transfert des ions $Li^+(Na^+)$. Résoudre ce problème est

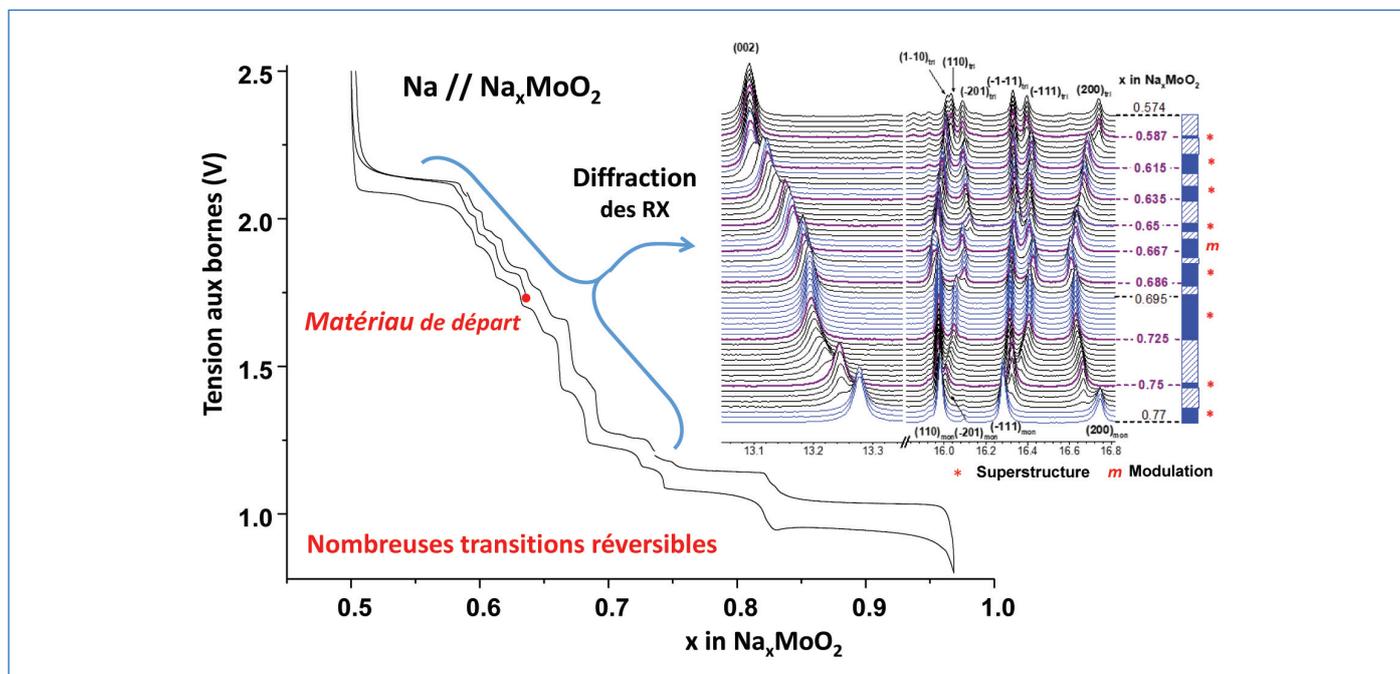


Figure 4 - Variation du potentiel d'une batterie Na//Na_xMoO₂ et diagrammes de diffraction des RX réalisés *in situ* lors de la décharge de la batterie. Les plateaux de potentiel indiquent la présence de mini-domaines biphasés de compositions voisines. Au niveau du laboratoire, on utilise toujours une batterie au lithium pour caractériser les matériaux d'électrodes ; le lithium métal sert simultanément d'électrode négative et de référence. Dans l'encart, les domaines biphasés sont indiqués par les zones hachurées. Adaptée avec permission de [30]. © 2021, ACS.

particulièrement ardu car pendant le cyclage de la batterie le volume des particules du matériau d'électrode change continuellement. L'ajout d'un polymère conducteur ionique qui jouerait un rôle d'interface est certainement une voie d'avenir. Ceci est le défi à relever pour les prochaines années, si l'on veut développer à très grande échelle les véhicules électriques et les systèmes de lissage associés aux énergies renouvelables.

[1] G. Bronoel, J. Sarradin, A. Percheron-Guegan, J.C Achard, Some fundamental aspect of the electrochemical storage of hydrogen in LaNi₅ alloys, *Mat. Res. Bull.*, **1978**, *13*, p. 1268-71.
 [2] A. Hérol, Réflexions sur la synthèse des composés lamellaires, *Mat. Sci. Eng.*, **1977**, *31*, p. 1-16.
 [3] B.C.H. Steele, Chemical diffusion, in *Fast Ion Transport in Solids: Solid State Batteries and Devices*, W. Gool (ed.), North-Holland, Amsterdam, **1973**, p. 103-119.
 [4] M. Armand, New electrode materials, in *Fast Ion Transport in Solids: Solid State Batteries and Devices*, W. Gool (ed.), North-Holland, Amsterdam, **1973**, p. 665-673.
 [5] M.S. Whittingham, Electrical energy storage and intercalation chemistry, *Science*, **1976**, *192*, p. 1126-27.
 [6] D. Win, J. Shemilt, B. Steele, Titanium disulfide and intercalation chemistry, *Mat. Res. Bull.*, **1976**, *11*, p. 559-566.
 [7] C. Fouassier, G. Matejka, J. M. Réau, P. Hagenmuller, Sur de nouveaux bronzes oxygénés de formule Na_xCoO₂, *J. Solid State Chem.*, **1973**, *6*, p. 532-537.
 [8] J.J. Braconnier, C. Delmas, C. Fouassier, P. Hagenmuller, Comportement électrochimique des phases Na_xCoO₂, *Mat. Res. Bull.*, **1980**, *15*, p. 1797-1804.
 [9] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough, LiCoO₂ (0 < x < 1): a new cathode material for batteries of high energy density, *Mat. Res. Bull.*, **1980**, *15*, p. 783-789.
 [10] M. Menetrier, D. Carlier, M. Blangero, C. Delmas, On "really" stoichiometric LiCoO₂, *Electrochem. Solid State Lett.*, **2008**, *11*, p. A179-182.
 [11] A. Nadiri, C. Delmas, R. Salmon, P. Hagenmuller, Chemical and electrochemical intercalation in the 3D-framework or Fe₂(MoO₄)₃, *Revue de Chimie Minérale*, **1984**, *21*, p. 537-544.
 [12] C. Delmas, A. Nadiri, J.L. Soubeyrou, The Nasicon type titanium phosphates ATi₂(PO₄)₃ (A = Li, Na) as electrode materials, *Solid State Ionics*, **1988**, *28-30*, p. 419-423.
 [13] A. Manthiram, J. Goodenough, Lithium insertion into Fe₂(SO₄)₃, *J. Power Sources*, **1989**, *26*, p. 403-408.
 [14] A. Yoshino *et al.*, Basic patent of the LIB: certain crystalline carbon, **1985**, USP4668595 et JP198293.
 [15] J. Dahn, U. Von Stacken, C. Michel, Structure and electrochemistry of Li_{1±y}NiO₂ and a new Li₂NiO₂ phase with the Ni(OH)₂ structure, *Solid State Ionics*, **1990**, *44*, p. 87-97.

[16] T. Ohzuku, H. Komori, M. Nagayama, K. Sawai, Y. Hirai, Synthesis and characterization of lithium nickel dioxide (R3̄m) for rechargeable nonaqueous cells, *Chem. Express*, **1991**, *6*, p. 161.
 [17] C. Delmas, I. Saadoun, Electrochemical and physical properties of the Li_xNi_{1-y}Co_yO₂ phases, *Solid State Ionics*, **1992**, *53-56*, p. 370-375.
 [18] T. Ohzuku, A. Ueda, M. Kouguchi, Synthesis and characterization of LiAl_{0.25}Ni_{0.75}O₂ for lithium-ion battery, *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, *142*, p. 4033-39.
 [19] H. Koga, L. Croguennec, M. Ménétrier, S. Belin *et al.*, Operando X-ray absorption study of the redox processes involved upon cycling of the Li-rich layered oxide Li_{1.20}Mn_{0.54}Co_{0.13}Ni_{0.13}O₂ in Li ion batteries, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, p. 5700-09.
 [20] M. Sathiy, J.M. Tarascon *et al.*, Reversible anionic redox chemistry in high capacity layered-oxide electrodes, *Nature Mat.*, **2013**, *12*, p. 827-835.
 [21] C. Delmas, H. Cognac-Auradou, J.M. Cocciantely, M. Ménétrier, J.P. Doumerc, The Li_xV₂O₅ system: an overview of the structure modifications induced by the lithium intercalation, *Solid State Ionics*, **1994**, *69*, p. 257-264.
 [22] J. Lee, A. Urban, X. Li, G. Haugier, G. Ceder, Unlocking the potential of cation-disordered oxides for rechargeable lithium batteries, *Science*, **2014**, *343*, p. 519-522.
 [23] S. Karupiah, C. Haon *et al.*, A scalable nanowires-grown-on graphite composite for high energy lithium batteries, *ACS Nano*, **2020**, *14*, p. 12006-1015.
 [24] N. Yabuuchi, S. Komaba *et al.*, P2-type Na_xFe_{1/2}Mn_{1/2}O₂ made from earth-abundant elements for rechargeable Na batteries, *Nature Mater.*, **2012**, *11*, p. 512-517.
 [25] G. Ceder *et al.*, Identification of cathode materials for lithium batteries guided by first-principles calculations, *Nature*, **1998**, *392*, p. 694-696.
 [26] A. Van der Ven, M. Audinot, G. Ceder, First principles evidence for stage ordering in Li_xCoO₂, *J. Electr. Chem. Soc.*, **1998**, *145*, p. 2149-55.
 [27] D. Seo, G. Ceder *et al.*, The structural and chemical origin of the oxygen redox in layered and cation-disordered Li-excess cathode materials, *Nature Chem.*, **2016**, *8*, p. 692-697.
 [28] M. Ben Yahaia, J. Vergnet, M. Saubanière, M.L. Doublet, Unified picture of anionic redox in Li/Na-ion batteries, *Nat. Mater.*, **2019**, *18*, p. 496-502.
 [29] R. Huang, Y. Ikuhara, STEM characterization for lithium-ion battery materials, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **2012**, *16*, p. 31-38.
 [30] L. Vitoux, M. Guignard, C. Delmas *et al.*, The Na_xMoO₂ phase diagram (1/2 ≤ x < 1): an electrochemical devil's staircase, *Chem. Mater.*, **2017**, *29*, p. 7243-54.

Claude DELMAS*,
 Directeur de recherche émérite, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB, UMR CNRS 5026), Université de Bordeaux, Pessac.

* delmas@icmcb-bordeaux.cnrs.fr