Les matériaux d'électrodes

Matériaux d'électrodes pour accumulateurs électrochimiques plus performants

Un défit scientifique et économique

Jean-Marie Tarascon* *professeur à l'université de Picardie Jules Verne,*
Annick Percheron-Guégan** *directeur de recherche CNRS*

Summary : ***Electrode materials for performant rechargeable batteries, a scientific and industrial challenge***

High energy density (both volumetric and gravimetric), long life, cost and environmental impact have been the driving forces for the spectacular emergence in recent years of performant rechargeable batteries.
These characteristics depend of the nature, the composition and the microstructure of the electrode materials forming the rechargeable batteries.
It is the role played by the chemist to imagine new structures, new synthesis methods in the aim to prepare very well fitted compounds to improve the performance of the full device.

Mots clés : ***Composés d'insertion, intermétalliques, batteries, ion lithium, nickel-hydrures.***

Key-words : *Intercalation compounds, intermetallics, batteries, lithium ion, nickel hydrides.*

Les accumulateurs s'adaptent à la demande

La récente explosion du marché des **appareils portables,** associée à la perspective d'un marché pour la **voiture électrique**, a provoqué l'intensification de la recherche dans le domaine des accumulateurs. Un accumulateur est composé de plusieurs éléments (électrodes, électrolyte). Sa fonction est de stocker de l'énergie sous forme chimique pour ensuite la restituer, à la demande de l'utilisateur, en énergie électrique, grâce à des **réactions chimiques réversibles** se produisant **aux deux électrodes**, et à des **échanges ioniques** ayant lieu **via l'électrolyte**. La **quantité d'énergie électrique produite par unité de poids** (Wh/kg) **ou de volume** (Wh/L), directement liée aux réactions se produisant aux électrodes de l'accumulateur, ainsi que la puissance spécifique (W/kg ou W/L) constituent l'un des critères les plus utilisés pour comparer les divers types d'accumulateurs.

* Laboratoire de réactivité et de chimie des solides, URA 1211, Université de Picardie Jules Verne, 33, rue Saint-Leu, 80039 Amiens.
Tél. : 03.22.82.75.72. Fax : 03.22.82.75.90.
E-mail : jean-marie.tarascon@u-picardie.fr

** Laboratoire de chimie métallurgique des terres rares, UPR 209, 1, place Aristide Briand, 92195 Meudon Cedex.
Tél. : 01.45.07.53.54. Fax : 01.45.07.58.44.
E-mail : perchero@cnrs-bellevue.fr

Un accumulateur : deux électrodes dans un électrolyte

En dehors des accumulateurs plomb-acide et Ni-Cd qui nous sont les plus familiers, deux nouveaux types d'accumulateurs, **nickel-hydrures** (Ni-MH) et à **ions lithium**, envahissent aujourd'hui le marché du portable. La technologie Ni-MH présente, par rapport à la technologie Ni-Cd dont elle dérive, outre un gain énergétique, l'avantage de ne pas utiliser le cadmium. La technologie à ions lithium domine ses concurrentes du point de vue énergétique, mais reste pour l'instant relativement chère.

Le point commun à ces deux types d'accumulateurs est qu'ils fonctionnent sur un principe équivalent : ils utilisent en tant que matériaux d'électrodes des **composés pouvant insérer réversiblement des atomes d'hydrogène ou des ions lithium (Li^+) sans pour autant modifier leur structure.** Une différence, cependant, doit être soulignée : **les accumulateurs à ions lithium fonctionnent avec des électrolytes non aqueux contrairement aux accumulateurs Ni-MH qui utilisent des solutions aqueuses alcalines.**

Les performances de tels accumulateurs se trouvent directement liées aux propriétés intrinsèques des matériaux d'électrodes. Ainsi, elles dépendent :

1) de **l'énergie libre de formation du composé inséré (potentiel),**

2) de leur **aptitude à accueillir de grandes quantités d'ions** (large **capacité** électrochimique),

3) de leur conductivité électronique et surtout de leur facilité à permettre la **diffusion des ions** (**puissance**).

Aucun matériau connu ne réunit aujourd'hui toutes ces qualités. Le fabricant d'accumulateurs se trouve donc dans l'obligation de faire des **compromis**, d'autant plus difficiles à trouver que le contexte économique actuel oblige à produire des accumulateurs de plus en plus petits et plus autonomes pour répondre aux marchés associés au développement des télécommunications et de l'informatique.

Il appartient donc au chimiste de faire preuve de créativité et d'innovation dans la conception et l'élaboration de matériaux d'électrodes plus performants. Deux types d'approches sont poursuivis : on peut, soit préparer et mettre en œuvre de **nouveaux matériaux**, soit modifier les propriétés de **matériaux existants** grâce à de nouvelles méthodes d'élaboration ou au travers de substitutions chimiques, de contrôles de morphologie/textures ou de propriétés de surface. Ainsi, en dehors de la méthode céramique classique, où les **réactions chimiques entre solides** sont réalisées **à haute température**, des méthodes de synthèse en solution comme la **méthode sol-gel**, ou par voie physico-chimique comme la **mécanosynthèse**, sont fréquemment utilisées pour synthétiser des matériaux d'électrodes. Nous illustrerons donc cette démarche et les progrès effectués dans le cadre des deux technologies citées ci-dessus (Li et Ni-MH), sachant que des recherches du même type existent pour d'autres technologies (accumulateurs plomb-acide, nickel-cadmium ou nickel-hydrogène).

Les matériaux d'électrodes à base de lithium

Les accumulateurs à ions lithium doivent avoir une électrode positive constituée d'un matériau dont le **potentiel d'insertion/désinsertion du lithium** soit le plus élevé possible pour contrebalancer le potentiel de désinsertion/insertion du lithium à l'électrode négative et obtenir une différence de potentiel d'au moins 3 volts. Ce potentiel est non seulement relié à la **structure cristallographique** du matériau, mais aussi à sa structure électronique et, plus particulièrement, à la **position de son niveau de Fermi.** Les matériaux de choix sont des **oxydes de métaux de transition** $LiMn_2O_4$, $LiNiO_2$, et $LiCoO_2$ qui sont actuellement utilisés dans les accumulateurs à ions lithium commerciaux. Ce dernier matériau devrait, théoriquement, désintercaler un ion lithium par atome de cobalt selon la réaction électrochimique :

$$LiCoO_2 \leftrightarrow CoO_2 + Li^+ + e^-$$

En réalité, on ne parvient à désintercaler que 0,5 lithium en raison de l'instabilité du matériau pour de faibles taux de lithium Li_xCoO_2 ($x < 0,5$). Etre capable de préparer des matériaux susceptibles d'insérer réversiblement 1 Li par métal 3d reste l'un des défis à relever dans ce domaine. De nombreux travaux de substitution du cobalt par le nickel et/ou l'aluminium semblent très prometteurs pour stabiliser la phase Li_xCoO_2 ($x < 0,5$). Une autre voie intéressante à développer est l'étude de **composés polyanioniques de type $LiFePO_4$** : on double ainsi le nombre de combinaisons chimiques et on peut élaborer toute une palette de composés dont le potentiel s'étend de 3,5 à 4 V.

A l'électrode négative, la technologie à ions lithium nécessite l'emploi de **matériaux pouvant se réduire à des potentiels très faibles** vis-à-vis du lithium. Cette difficulté a d'ailleurs largement retardé l'émergence de la technologie à « ions lithium » : plus de dix ans se sont écoulés entre l'arrivée du concept et sa réalisation. Ce n'est qu'en découvrant la possibilité d'**insérer réversiblement un lithium pour six atomes de carbone dans le graphite** que la technologie à ions lithium a pu voir le jour. Depuis, d'autres matériaux à plus grande capacité, capables d'insérer/désinsérer réversiblement 2 lithiums pour six carbones, ont été obtenus, soit **par pyrolyse** de diverses substances organiques, soit par **broyage mécanique** des carbones en jouant, dans ce dernier cas, sur la morphologie du matériau. Des oxydes cristallisés ou amorphes (**vanadates**) ou à l'état vitreux (**SnO_2**) se posent actuellement comme des **concurrents sérieux du carbone**. La société Fuji a récemment démontré la possibilité d'utiliser de tels matériaux à l'électrode négative, donnant ainsi un nouveau souffle à ces recherches.

Une nouveauté récente : les électrolytes polymères

Bien que le **rôle de l'électrolyte** soit banal, son choix est **essentiel** : il est en contact avec des matériaux très oxydants (électrode positive) et très réducteurs (électrode négative) : son domaine de stabilité électrochimique doit donc être très étendu (de 0 à 5 V) de manière à ne pas se dégrader au cours du fonctionnement en provoquant des réactions parasites. Ces électrolytes peuvent être **liquides, gélifiés, plastiques ou secs** comme dans la technologie polymère. A l'heure actuelle, les **électrolytes polymères conducteurs ioniques**, bien que découverts en 1980, **posent** encore des **problèmes d'intégration**. Leur conductivité ionique, trop faible à température ambiante, impose des conditions de fonctionnement trop limitatives (température supérieure à 60 °C), réduisant ainsi leurs domaines d'applications. En revanche, l'approche « électrolytes gélifiés », proposée dès 1974, a conduit au récent développement de la technologie plastique à ions lithium qui se trouve adaptée à la miniaturisation de l'électronique.

Les matériaux d'électrodes à base d'hydrures

L'histoire de la technologie **nickel-hydrures** (Ni-MH) permet d'illustrer l'importance considérable des matériaux et de leur méthode de préparation. La possibilité, pour certains composés intermétalliques, de **stocker de l'hydrogène** et de former **des hydrures de façon réversible** (dans des conditions de pression et température normale, grâce à une réaction de dissociation de l'hydrogène à leur surface, suivie par une diffusion à l'intérieur du matériau de l'hydrogène atomique en réaction solide-gaz) est connue depuis 1970. La **réaction en milieu électrochimique** est connue depuis 1975 dans le cas de type de composés $LaNi_5$.

Elle correspond à la réaction à l'électrode négative :

$$LaNi_5 + 6\,H^+ + 6e^- \leftrightarrow LaNi_5H_6$$

Cependant, en raison de problèmes de corrosion, liés à la nature de l'électrolyte (KOH 8N) engendrant une durée de vie faible, un travail systématique de substitution partielle du nickel a été nécessaire avant l'utilisation industrielle de ces composés. La composition utilisée actuellement **$MmNi_{4-x}$ (Al, Mn, Co)$_x$** (Mm = Mischmetal, c'est-à-dire mélange de terres rares), conduit à des performances intéressantes tant du point de vue capacité (320 mAh/g) que tenue au cyclage (400 à 800 cycles sans diminution de capacité selon les applications).

La recherche de performances accrues en terme de capacité de stockage a, naturellement, conduit à l'étude de matériaux mettant en jeu des éléments plus légers que le lanthane ou les terres rares. La famille de matériaux de type AB_2, principalement basée sur les composés **à base de zirconium (ZrV_2, $ZrMn_2$, $ZrCr_2$)**, répond à ces objectifs, puisqu'ils présentent en réaction solide-gaz des capacités plus élevées de 25 % que celles des composés dérivés de $LaNi_5$ (> 400 mAh/g). Cependant, la stabilité thermodynamique des hydrures ne permet pas d'envisager leurs charge et décharge par voie électrochimique. A partir de modèles prédictifs, établis sur des considérations thermodynamiques et géométriques pour des composés de type AB_5 et basés sur la **relation entre pression d'équilibre de l'hydrure et volume de maille du composé intermétallique**, il a été possible, là encore, d'adapter les propriétés d'hydrogénation de ces composés pour une utilisation comme électrode négative. Les performances prometteuses en réaction solide-gaz, des composés de type $ZrCr_{2-x}M_x$, où M = V, Mn, Ni par exemple, donnent de moins bons résultats en milieu électrochimique, liés à des problèmes de passivation de la surface par l'électrolyte. La découverte d'une méthode astucieuse d'élaboration d'alliages permet d'obtenir la **précipitation de phases secondaires** ayant des propriétés catalytiques. La présence de ces phases secondaires, réparties de façon homogène dans les grains de l'alliage, afin de réaliser des matériaux composites à l'échelle microscopique, a permis d'améliorer considérablement la **cinétique d'absorption et désorption de l'hydrogène, de ce type de composés.**

L'élaboration de ces **composés intermétalliques** (de type AB_5 et AB_2) se fait par **cofusion** des éléments constituants par des méthodes de **métallurgie haute température** adaptée à des éléments réfractaires et réactifs (four à induction, à arc, fonctionnement sous vide ou gaz neutre). Des traitements thermiques appropriés permettent de contrôler la microstructure des composés. Cependant, différentes techniques de synthèse corrélées à l'état cristallin du matériau sont également développées. A titre d'exemple, la **mécanosynthèse** permet la formation d'alliages contenant des éléments légers très volatils et, également, de modifier les caractéristiques des matériaux massifs en augmentant la densité de défauts et en augmentant considérablement le rapport surface/volume.

Couples électrode/électrolyte : problèmes et progrès attendus

Quelle que soit la technologie, une fois le matériau optimisé, notamment au niveau des capacités et des potentiels, le chimiste doit résoudre les **problèmes de stabilité** de celui-ci dans l'électrolyte. Qu'il s'agisse d'électrolytes aqueux à base de potasse pour les systèmes à hydrures, ou d'électrolytes non aqueux à base de sels de lithium pour le système à ions lithium, la problématique reste la même. Il faut pouvoir contrôler la surface des matériaux, puisque les dégradations qu'ils subissent dans l'électrolyte font intervenir des réactions de surface. Les recherches actuelles visent essentiellement à modifier **l'interface électrode/électrolyte** pour minimiser les réactions parasites, tout en maintenant, voire améliorant, son **activation**, sa **durée de vie** et sa cinétique vis-à-vis des réactions d'intercalation/désintercalation. Les solutions sont multiples : ajouts de substituants, précipitation à l'échelle du grain lors de leur élaboration de phases secondaires protectrices, broyage et enrobage par voie mécanique, traitement de surface par des composés chélatants. L'approche **enrobage**, bien qu'efficace, est délicate par sa mise en œuvre. En effet, la couche déposée doit non seulement posséder une **conductivité ionique élevée,** mais doit aussi être assez mince pour permettre le **passage d'électrons par effet tunnel**, car toute réaction électrochimique nécessite en tout point la **dualité ions-électrons**.

Malgré la très belle chimie associée à l'élaboration des matériaux d'électrodes, les progrès réalisés dans le domaine du stockage de l'énergie restent très lents, du moins par rapport à ceux de l'électronique ou du stockage d'informations. Le stockage d'énergie **manque encore de matériaux très performants**, bien que certains dispositifs, tels que ceux évoqués ici (Ni-MH, à ion lithium), ont déjà fortement pénétré les marchés de l'électronique portable. Des **progrès restent à faire** pour mettre au point de nouveaux matériaux par le jeu de nouvelles synthèses ou de nouvelles substitutions, et pour améliorer les performances des matériaux existants. Relever ce défi nécessite d'associer un champ très vaste de compétences en chimie minérale, métallurgie, électrochimie, chimie des polymères, chimie de surface. Une approche pluridisciplinaire, associant plusieurs groupes de recherche, s'avère indispensable pour se maintenir dans une compétition mondiale actuellement dominée par le Japon.

Pour en savoir plus :

- Idota, Y., Kubota T., Matsufuji A., Maekawa Y., Miyasaka T., *Science*, **1977**, vol. *276*, p. 1935.
- Feuillade G., Perche Ph., *J. Appl. Electrochem.*, **1975**, *5*, p. 63-9.
- Gozdz T., Schmutz C., Tarascon J.M., US Patent 5, 296, 318.
- Armand M., Chabagno J.M., Duclot M.J., *Fast ion transport in solids*, Eds. P. Vashishta, J.M. Mundy, G.K. Shenoy (North-Holland, New York), **1979**, p. 131.
- Armand M., *Materials for advanced batteries*, Eds. D.W. Murphy, J. Broadhead, B.C.H. Steele (Plenum Press, New York), **1980**, p. 145.
- Tarascon J.M., Gozdz A.S., Schmutz C., Shokoohi F., Warren P.C., Solid state ionics, **1996**, *86*, p. 49.
- Van Vucht J.-H. N., Kuijpers F.A., Bruning H C.A.M., *Philips Res. Repts*, **1970**, *25*, p. 133.
- Percheron-Guégan A., Achard J.C., Sarradin J., Bronoël G., French patent 7516160, **1975** ; US patent 688537, **1978**.
- Joubert J.M., Latroche M., Percheron-Guégan A., Ansara I., *J. Phase Equilibria*, **1995**, *16*(6), p. 485.
- Joubert J.M., Da Lin Sun, Latroche M., Percheron-Guégan A., *J. Alloys and Compounds*, **1997**, *253-254*, p. 564-569.