Les matériaux d'électrodes pour batteries au lithium

Où en est-on ? Où va-t-on ?

Dominique Guyomard* *directeur de recherche CNRS*

Summary : ***Electrode materials for lithium batteries : present and future***

This paper gives an overview of present developments and new trends in the field of electrode materials for room temperature rechargeable lithium batteries. Present research activity on negative and positive electrode materials for Li-ion batteries, on positive electrode materials for Li-metal batteries and prospective research on new compounds with original electrochemical properties are summarized.

Mots clés : ***Batteries au lithium, anodes, cathodes, composés d'insertion, oxydes d'éléments de transition***

Key-words : *Lithium batteries, anodes, cathodes, insertion compounds, transition metal oxides.*

Le formidable développement des équipements électroniques portables (téléphones mobiles, micro-ordinateurs, caméras vidéo, jeux électroniques, etc.) au cours de la dernière décennie a suscité une très forte demande en nouveaux systèmes électrochimiques rechargeables (batteries) à haute densité d'énergie. Parmi les batteries rechargeables, les plus répandues (plomb acide, nickel-cadmium, nickel-hydrure métallique, lithium), les batteries au lithium offrent les plus grandes énergies massiques et volumiques [1], supérieures en moyenne de plus de 50 % à celles des systèmes nickel-hydrure métallique. Les batteries au lithium ont fait l'objet d'une intense activité de recherche ces dernières années - à la fois fondamentale et industrielle - qui s'est traduite par la commercialisation en 1991, par Sony, de la première batterie aux ions lithium pour équiper ses téléphones portables. Par ailleurs, les batteries lithium-polymère sont actuellement en développement industriel pour la traction électrique en Amérique du Nord (3M - Hydro-Québec) et en France (EDF - Bolloré Technologies). Ces succès ont dynamisé la recherche fondamentale et appliquée au niveau des différents constituants de la batterie : électrodes (matériaux actifs et inactifs) et électrolyte (solvants, sels, séparateurs, polymères, plastifiants).

Cet article se propose de faire le point sur les récents développements et les perspectives dans le domaine des matériaux d'électrodes pour batteries au lithium. C'est une suite à l'article « matériaux d'électrodes pour accumulateurs électrochimiques plus performants » publié dans le numéro spécial CNRS/SFC de *L'Actualité Chimique* de mars 1998 [2]. Cette revue est illustrée par des exemples généraux pris dans la littérature et des exemples plus précis concernant l'activité récente de l'IMN. Des revues plus complètes sur les matériaux d'électrodes peuvent être trouvées dans [3-7]. Le présent document s'articule de la manière suivante :

- la première partie concerne des rappels, d'abord sur le principe des deux types de batteries au lithium, puis sur les caractéristiques intrinsèques demandées aux matériaux d'électrodes de telles batteries,
- la seconde traite des développements actuels sur les matériaux d'électrodes négative et positive de batteries aux ions lithium et sur les matériaux d'électrode positive de batteries au lithium métal,
- la troisième partie s'intéresse à des développements récents sur des matériaux présentant un principe de fonctionnement nouveau ou original,
- les perspectives de développements futurs font l'objet de la dernière partie.

Quelques caractéristiques des batteries au lithium et des matériaux d'électrodes

Les deux types de batteries au lithium

Il existe deux types de batteries au lithium, schématisés sur la *figure 1*. Les systèmes basés sur une électrode négative en lithium métallique sont appelés batteries « au lithium métal ». Ceux basés sur une électrode négative à insertion de lithium sont appelés batteries « aux ions lithium » car il n'y a pas de lithium métallique dans la batterie. Les deux types de batteries utilisent une électrode positive à insertion de

* Institut des Matériaux de Nantes, BP 32229, 44322 Nantes Cedex 3. Tél. : 02.40.37.39.39. Fax : 02.40.37.39.95. E-mail : Dominique.Guyomard@cnrs-imn.fr

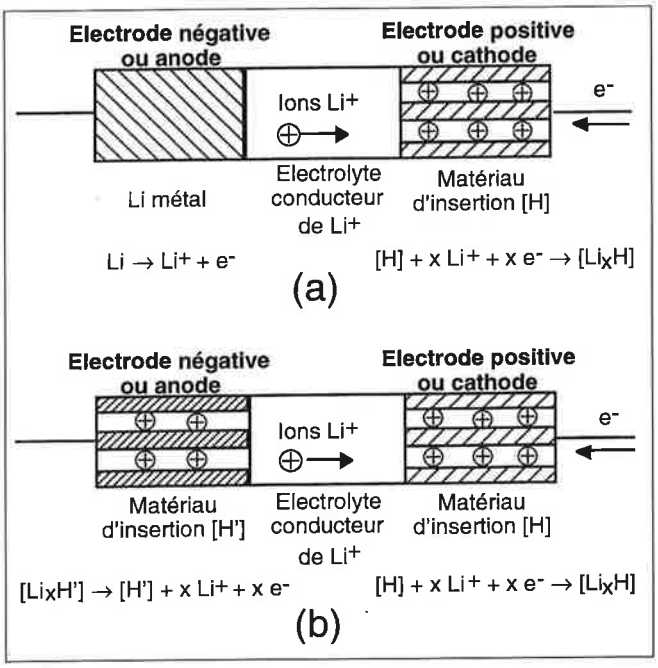


Figure 1 - Principe des deux types de batteries au lithium : (a) au lithium métal et (b) aux ions lithium. Cas d'une décharge.

lithium et un électrolyte conducteur d'ions Li^+, qui peut être liquide ou solide (polymère « sec », polymère gélifié ou composé inorganique vitreux).

Le type de matériau d'électrode positive utilisable dépend de la largeur de la fenêtre de potentiel de l'électrolyte du côté des potentiels oxydants. Actuellement, on ne peut pas dépasser 3,9 V en milieu polymère sec et 4,8 V en milieu liquide ou gel (voir *figure 2*). Il existe donc 3 grandes catégories de matériaux d'électrodes : les négatives, les positives fonctionnant à 4 V et les positives fonctionnant à 3 V.

Le domaine de température d'utilisation dépend de la stabilité et de la conductivité de l'électrolyte. Il se situe typiquement autour de la température ambiante sauf pour les polymères secs qui n'ont une conductivité suffisante qu'au-dessus de 60 °C (*tableau I*).

Le type d'applications est indiqué dans le *tableau I* pour les principales combinaisons possibles. Les batteries aux ions lithium à électrolyte liquide sont maintenant largement commercialisées, alors que les autres types de systèmes sont en développement industriel. Le développement de la technologie au lithium métal a été retardé du fait des problèmes de sécurité posés par la haute réactivité de l'interface Li/électrolyte liquide.

Tableau I - Différents types de batteries au lithium, domaine de température d'utilisation et domaine d'application.

Technologie	Électrolyte	Domaine de température	Application
Li métal	Vitreux	-20 - 60°C	Micro-électronique
	Polymère gélifié	-20 - 60°C	Électronique portable
	Polymère sec	60 - 120°C	Véhicule électrique
Aux ions lithium	Vitreux	-20 - 60°C	Micro-électronique
	Liquide	-20 - 60°C	Électronique portable. Véhicule électrique
	Polymère gélifié	-20 - 60°C	Électronique portable. Véhicule électrique

Relations entre performances de la batterie et caractéristiques intrinsèques des matériaux d'électrode

On demande d'abord à une batterie d'être bon marché, non toxique et sans danger, ce qui doit être vérifié pour chacun de ses constituants.

Au niveau des performances, la batterie doit fournir une énergie massique et volumique importante, une puissance disponible suffisante et fonctionner longtemps avec une faible autodécharge et une longue durée de vie en cyclage.

L'énergie de la batterie dépend de la capacité (Q) et du potentiel moyen (E_m) de chaque matériau d'électrode (positive et négative) par la relation :

$$W_{batt} = (1/Q^+ + 1/Q^-)^{-1} (E_m^+ - E_m^-) \quad (1)$$

La capacité des matériaux dépend de la quantité d'électrons Δx stockée par groupement formulaire et de leur masse molaire M (loi de Faraday) :

$$Q_m^+ (mAh/g) = 26806\ \Delta x^+ / M^+ (g) \quad (2)$$

Le potentiel moyen, lié au potentiel chimique du lithium dans la structure, contient une contribution ionique, liée à l'énergie de site de l'ion Li^+, et une contribution électronique, liée au niveau de Fermi. Pour les oxydes d'éléments de transition, le niveau de Fermi est fixé par la position des orbitales d de l'élément de transition. On s'attend donc à ce que le potentiel moyen augmente quand on passe des éléments 5d aux 4d, et aux 3d, et quand on se déplace vers la droite de la classification périodique pour une série donnée. On connaît maintenant des matériaux ayant un potentiel moyen dans la gamme 0,1 V à 5 V (par rapport à Li^+/Li ; tous les potentiels sont donnés par rapport à cette référence aussi notée Li). Les matériaux actuellement les plus étudiés sont représentés par leur domaine de potentiel de fonctionnement sur la *figure 2*.

La puissance dépend de la cinétique de la réaction d'insertion, donc de la conductivité électronique du matériau et de la mobilité de Li^+ dans la structure (vitesse de diffusion ionique ou de déplacement du front de biphasage, suivant le type, monophasé ou biphasé, de la réaction). D'autres paramètres extrinsèques, tels que la taille des grains et le taux de noir de carbone de l'électrode composite, interviennent également.

Enfin, la longévité de la batterie dépend de la stabilité des interfaces électrode/électrolyte, la cyclabilité étant liée au degré de réversibilité de la réaction d'insertion.

Les développements actuels

La sélection des matériaux d'électrode pour tel ou tel type de batteries est en fait basée sur un compromis entre les différentes propriétés intrinsèques de ces composés. Il n'existe pas de matériau idéal et il reste encore beaucoup à faire pour l'amélioration du comportement électrochimique des matériaux d'électrodes. Ces améliorations peuvent intervenir à

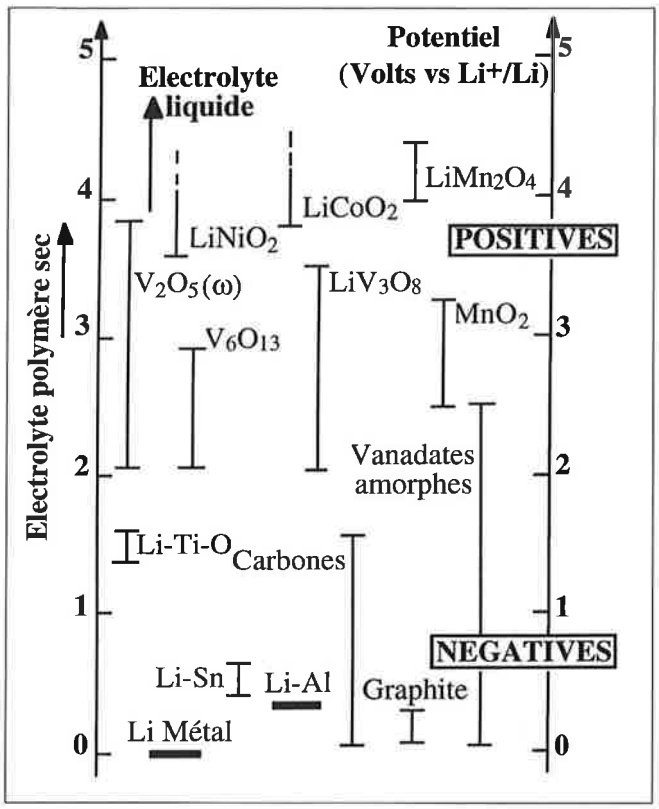


Figure 2 - Domaine de potentiel de fonctionnement des matériaux d'électrodes les plus étudiés et domaines de stabilité des électrolytiques classiques.

différents niveaux : recherche technologique (mise en forme des matériaux, optimisation des différents constituants de la batterie...), recherche appliquée (modification de matériaux connus : substitutions, traitements thermiques...) et recherche fondamentale (recherche de nouveaux matériaux, de nouvelles structures, de nouveaux principes de stockage de l'énergie...).

Les matériaux d'électrode négative des batteries aux ions lithium

Les matériaux d'électrode négative des batteries aux ions Li fonctionnent à bas potentiel (voir *figure 2*). Ce sont essentiellement les alliages avec le lithium, les composés d'insertion du carbone, les oxydes mixtes de vanadium amorphes, les oxydes mixtes à base d'étain et les oxydes mixtes à base de titane.

Les alliages avec le lithium

Les composés donnant un alliage avec le lithium par réaction électrochimique à température ambiante (Si, As, Al, Sn, Sb, Pb, etc.) ont été très étudiés [8, 9]. Les capacités massiques et volumiques obtenues sont extrêmement intéressantes (300 à 2 000 mAh/g et 1 500 à 2 200 mAh/mL), de même que les potentiels de fonctionnement (0,15 à 0,9 V). Cependant, le comportement en cyclage de ces composés est médiocre dans le cas de profondeurs de décharge importantes, ce qui exclut actuellement leur utilisation pour l'application.

Les composés carbonés

Les composés carbonés ont fait l'objet du plus grand nombre d'études de ces dernières années (voir par exemple [10]). Très schématiquement, les composés les plus performants sont le graphite, les carbones hydrogénés et les carbones durs (non graphitisables). Les carbones hydrogénés et durs présentent une capacité irréversible très importante lors du premier cycle insertion-désinsertion, ce qui est défavorable ; cependant, ils insèrent réversiblement beaucoup plus de Li que la composition maximale LiC_6 du graphite, ce qui est un avantage. Leur capacité réversible est donnée en fonction de la température de synthèse sur la *figure 3* [11] et leur comportement électrochimique type est indiqué sur la *figure 4* [11]. Le phénomène de stockage de l'énergie diffère suivant le type de carbone [11] : insertion réversible de Li dans le cas du graphite, adsorption de Li au voisinage des atomes H dans les carbones hydrogénés et adsorption de Li dans les nanopores des carbones durs.

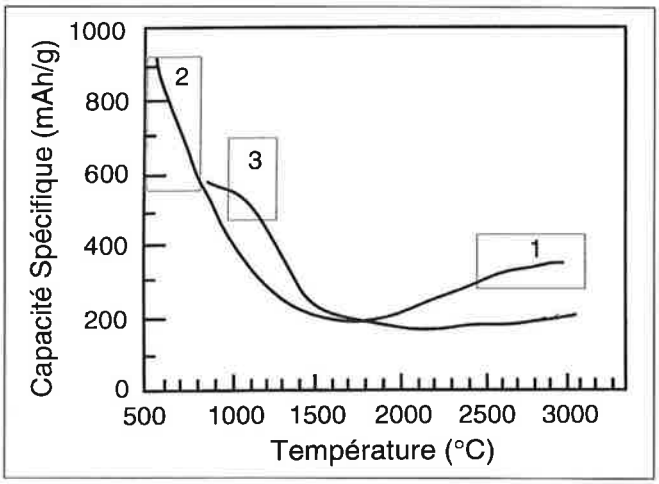


Figure 3 - Capacité réversible (2e cycle) en fonction de la température de traitement thermique [11] pour : 1 : le graphite, 2 : les carbones hydrogénés et 3 : les carbones durs.

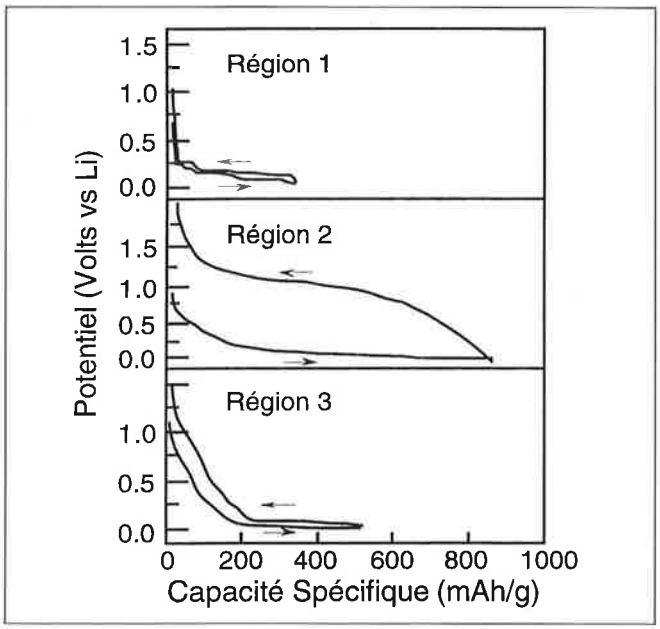


Figure 4 - Comportement potentiel-capacité type (2e cycle) [11] pour : 1 : le graphite, 2 : les carbones hydrogénés et 3 : les carbones durs.

Les oxydes mixtes de vanadium amorphes

De nombreux oxydes mixtes de vanadium amorphes présentent des propriétés intéressantes pour l'application électrode négative. Les composés amorphes Li_xMVO_4 (M = Ni, Co, Cd, Zn) [12] et $M'V_2O_{6+\delta}$ (M'= Mn, Fe, Co ; $0<\delta<1$) [13] présentent des capacités réversibles initiales supérieures à 800 mAh/g ou 3 500 mAh/mL (plus de 3 Li par élément de transition) à des potentiels moyens de l'ordre de 1 V (voir *figure 5*). La capacité réversible décroît au cours des premières dizaines de cycles, puis augmente pour se stabiliser, après environ 100 cycles, à des valeurs comprises entre 400 et 800 mAh/g selon les matériaux [12, 13].

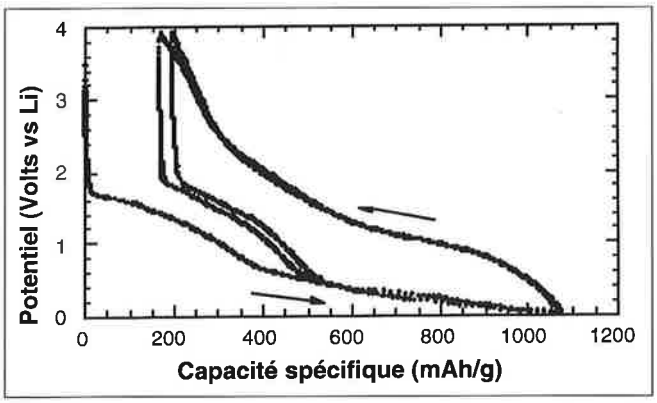


Figure 5 - Comportement potentiel-capacité type obtenu pour les oxydes mixtes de vanadium amorphes au cours des premiers cycles décharge-charge (cas du composé $MnV_2O_{6,96}$ à C/15).

L'étude des composés $Li_xMnV_2O_{6,96}$ par spectroscopies d'absorption X et de perte d'énergie des électrons transmis (EELS) [13] indique que le degré d'oxydation du vanadium passe réversiblement de +5 à +3 alors que son environnement, pyramidal à base carrée dans le composé de départ $MnV_2O_{6,96}$, devient octaédrique au cours de la décharge, puis tétraédrique au terme de la première charge. La réduction du manganèse au cours de la première décharge est en partie irréversible ; son degré d'oxydation passe de +4 à +2, alors que au cours des cycles suivants, il varie réversiblement entre +2 et +2,6. Son environnement reste octaédrique. La détermination d'un coefficient α permettant d'apprécier l'évolution du transfert électronique du lithium vers la matrice hôte met en évidence une nette diminution de ce transfert lorsque la teneur en lithium augmente. L'ensemble des résultats indique un mécanisme de stockage de l'énergie différent d'une réaction classique d'insertion du lithium [14].

Les oxydes mixtes à base d'étain

L'annonce en 1996, par la société japonaise Fuji Photo Film Co., du développement et de la production de nouvelles batteries aux ions lithium plus performantes et moins dangereuses, utilisant un oxyde d'étain comme électrode négative, a suscité un intérêt considérable pour de nouveaux oxydes à base d'étain (SnO, SnO_2, $SnSiO_3$, Li_2SnO_3, etc.). Ces composés délivrent des capacités réversibles de l'ordre de 500-600 mAh/g à un potentiel moyen de l'ordre de 0,5 V (*figure 6*) [15].

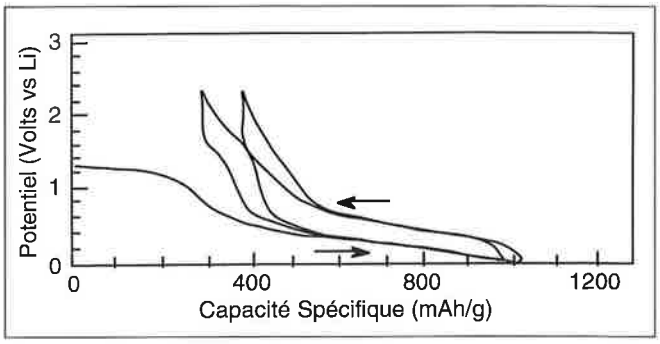


Figure 6 - Comportement potentiel-capacité obtenu pour le composé $SnSiO_3$.

Schématiquement, la réaction de stockage de l'énergie dans ces matériaux fait intervenir 2 étapes : la réduction de l'étain à l'état métallique puis la formation d'un alliage entre le lithium et l'étain. Des résultats récents d'EXAFS et de RMN montrent que le mécanisme est en réalité plus complexe [16]. Seule la seconde étape est réversible, mais elle présente une cyclabilité médiocre. Si on part de l'étain métallique, l'alliage ne cycle pas du tout : la matrice oxygénée entourant les particules de Sn métallique a réellement une influence particulière sur la cyclabilité en empêchant l'agrégation de ces particules.

Les oxydes mixtes à base de titane

De nombreux oxydes mixtes à base de titane (ex : différentes formes de TiO_2, $Li_4Ti_5O_{12}$, $Li_2Ti_3O_7$) insèrent réversiblement le lithium à des potentiels de l'ordre de 1,5 V. Compte tenu de ce potentiel très élevé pour une électrode négative, les batteries aux ions lithium construites avec ces composés délivrent des potentiels plus bas.

Les matériaux d'électrode positive des batteries aux ions lithium

De très nombreuses études portent actuellement sur $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiNi_{2-y}Co_yO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiMnO_2$ et $LiFeO_2$, matériaux fonctionnant à des potentiels élevés de l'ordre de 4 V compatible avec un électrolyte liquide (*figure 2*). Les progrès recherchés visent principalement à diminuer le coût du matériau et à améliorer les performances (augmenter la capacité et diminuer l'autodécharge).

Les composés à structure en couches $LiMO_2$ (M = Co, Ni)

Le matériau standard pour cette application est $LiCoO_2$. Il cycle réversiblement 0,5 Li/Co (140 mAh/g à un potentiel moyen de 3,9 V ; plus de 1 200 cycles), voir *figure 7*. C'est un matériau cher en raison du prix du cobalt.

Comparé à $LiCoO_2$, $LiNiO_2$ est plus difficile à synthétiser, moins cher et aussi performant (son potentiel moyen est plus bas : 3,7 V, voir *figure 7*). Le composé $Li_{0,5}NiO_2$ obtenu en charge, présente une décomposition exothermique à 200 °C, qui pourrait nuire à la sécurité de la batterie [17]. Pour cette raison, les études récentes se focalisent plutôt sur les composés substitués $LiNi_{1-y}Co_yO_2$.

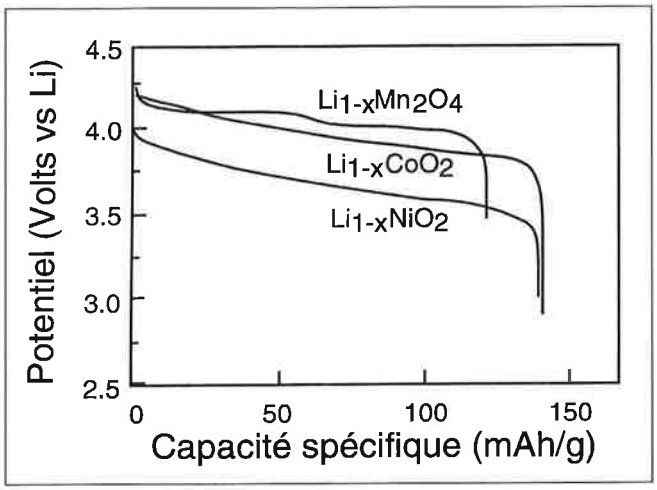


Figure 7 - Comparaison du comportement potentiel-capacité de $LiCoO_2$, $LiNiO_2$ et $LiMn_2O_4$ lors de la première décharge suivant une charge initiale.

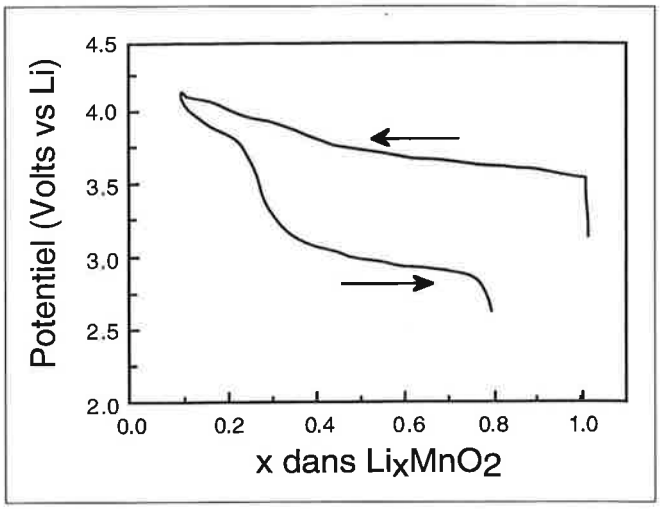


Figure 8 - Comportement potentiel-capacité type obtenu pour $LiMnO_2$ orthorhombique lors du premier cycle charge-décharge [19].

Les composés à structure spinelle, dérivés de $LiMn_2O_4$

Le spinelle $LiMn_2O_4$ présente un potentiel moyen plus élevé (4,1 V) que $LiCoO_2$ et $LiNiO_2$ et une capacité plus faible (120 mAh/g), voir *figure 7*. Il est bon marché et non toxique. Il est très difficile à préparer avec un comportement électrochimique optimisé. Il souffre d'une perte plus rapide de capacité en cyclage que les composés en couches $LiMO_2$ et d'une autodécharge plus importante, surtout aux températures de fonctionnement élevées (50-60 °C) [18].

Les problèmes de cyclabilité et d'autodécharge sont liés à une dissolution partielle du manganèse [18]. Plusieurs groupes ont maintenant montré que la substitution partielle de Mn par un cation monovalent (Li^+, conduisant aux formulations $Li_{1+y}Mn_{2-y}O_{4\pm\delta}$ avec y = 0,05-0,1 et $\delta \approx 0$), bivalent ou trivalent conduisent à un comportement électrochimique acceptable. Des systèmes utilisant des composés $LiMn_2O_4$ ainsi modifiés sont actuellement commercialisés par Moli Energy (Canada) et en développement industriel dans de nombreuses sociétés.

$LiMnO_2$

$LiMnO_2$ orthorhombique, facile à préparer, se transforme en spinelle lors des premiers cycles charge-décharge (*figure 8*). L'existence de 2 plateaux de potentiels, 4 V et 3 V, sur la courbe de décharge est un inconvénient pour l'application. De plus, le plateau à 3 V diminue beaucoup le potentiel moyen de la batterie. La capacité réversible initiale élevée (1 Li/Mn théorique, 0,65 Li/Mn expérimentale, soit près de 200 mAh/g) est un avantage. La cyclabilité est meilleure que celle obtenue avec un spinelle (comme composé de départ) cyclant sur les 2 plateaux à 4 V et 3 V, mais moins bonne que celle obtenue avec les composés $LiMO_2$ à structure en couches et les spinelles optimisés $Li_{1+y}Mn_{2-y}O_{4\pm\delta}$ cyclant à 4 V.

$LiMnO_2$ monoclinique, du type α-$NaFeO_2$ (à structure en couches), est difficile à préparer. Il a été obtenu par échange ionique à partir de $NaMnO_2$ par différents groupes (par exemple [20]). Il se transforme en spinelle lors de la première charge et présente des performances électrochimiques médiocres.

$LiFeO_2$

Les divers composés de formulation $LiFeO_2$ pourraient être intéressants en raison du faible coût de la matière première et de leur non-toxicité. Ils sont difficiles à préparer purs. De nombreuses synthèses (hydrothermale, échange ionique à partir d'un précurseur $AFeO_2$...) ont été mises en œuvre dans ce but. $LiFeO_2$ du type α-$NaFeO_2$ est presque inactif électrochimiquement. D'autres phases, isotypes de $LiMnO_2$ orthorhombique et à structure ramsdellite, intercalent le lithium à un potentiel peu élevé, environ 2-2,5 V après une charge initiale. Aucun résultat encourageant n'a été obtenu pour le moment sur les systèmes Li-Fe-O.

Les matériaux d'électrode positive des batteries au lithium métal

Les matériaux d'électrode positive des batteries au Li métal sont typiquement des oxydes de vanadium et des oxydes de Mn opérant autour de 3 V et compatibles avec un électrolyte polymère sec (voir *figure 2*). Cette partie traite des matériaux présentant un potentiel moyen entre 2,3 V et 3,5 V, pour lesquels le potentiel de fin de charge peut être fixé inférieur à 4 V.

Les oxydes de vanadium

Les oxydes de vanadium sont en général faciles à préparer, délivrent des capacités réversibles élevées (de 0,6 à 1,2 Li/V, soit de 180 à 360 mAh/g) à un potentiel moyen bien inférieur à 3 V (2,3 à 2,7 V suivant la structure) et présentent un bon comportement en cyclage [7].

Les composés donnant des performances intéressantes [7] sont : V_6O_{13}, LiV_3O_8, V_2O_5 (α, ω, amorphe, xérogel, aérogel, électrolytique), les bronzes $M_yV_2O_5$ (β, ε) et les vanadates $M_yV_2O_{5+y/2}$ (M = Fe, Cr). Le bronze $Cu_{0,2}V_2O_5$ (ε) (*figure 9*) et V_2O_5 (ω) (*figure 10*) délivrent les capacités les plus élevées de l'ordre de 350 mAh/g. LiV_3O_8 et V_2O_5 (ω) semblent les plus performants en terme de compromis entre capacité élevée et bonne cyclabilité. LiV_3O_8 et certaines formes anhydres de V_2O_5 sont en développement industriel

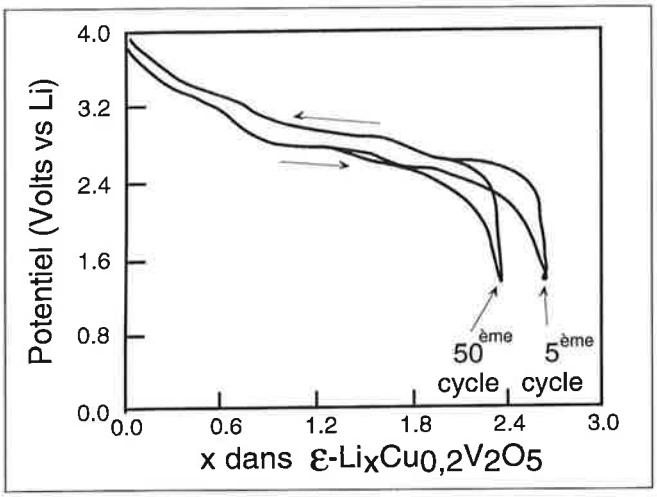


Figure 9 - Comportement potentiel-capacité obtenu pour $Cu_{0,2}V_2O_5$ (ε) [21].

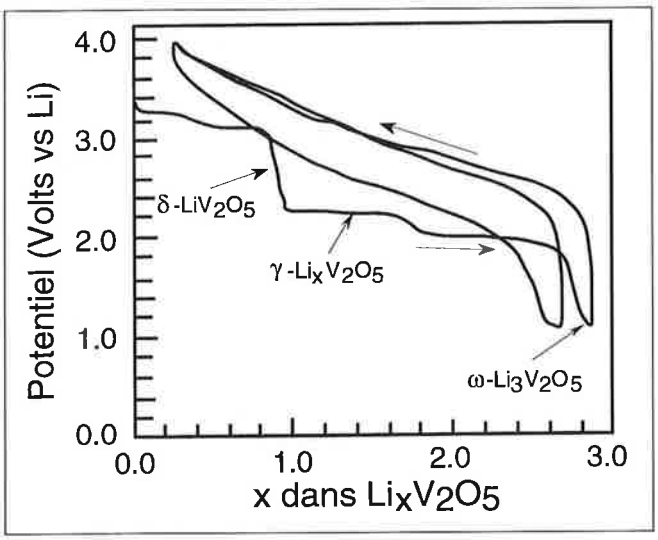


Figure 10 - Comportement potentiel-capacité obtenu pour V_2O_5 (ω) [22].

pour des applications batteries de réserve et traction électrique, respectivement.

Les oxydes de manganèse

Les oxydes de manganèse délivrent des capacités réversibles en général plus faibles que les oxydes de vanadium (0,5-0,6 Li/Mn, soit 150-180 mAh/g), ils sont moins performants en cyclage, mais fonctionnent à un potentiel moyen plus élevé (2,8-3 V) et sont moins toxiques [7].

Les composés qui semblent actuellement les plus intéressants [7] sont : $Li_{0,3}MnO_2$ (γ), dit CDMO (composite dimensional manganese oxide) et Li_yMnO_2 (α). $Li_{0,3}MnO_2$ (γ) est utilisé dans des batteries en développement industriel par la société israélienne Tadiran. Les composés MnO_2 (γ) et les spinelles de Mn^{IV} pourraient également se montrer prometteurs. Les phyllomanganates (à structure en couches) présentent les capacités initiales les plus favorables mais les cyclabilités les moins bonnes.

Des phyllomanganates synthétiques, possédant la charpente anionique du minéral ranciéite, ont été synthétisés par échange ionique en solution à partir du précurseur au potassium, préparé par réduction de $KMnO_4$ en solution acide [23]. Ces matériaux, de formulation A_yMnO_2, nH_2O ($A^+ = H^+, Li^+, Na^+, K^+$), sont stabilisés par la présence de cations A^+ entre les couches. Du fait de la méthode de préparation, ils présentent l'avantage d'un degré d'oxydation initial du manganèse très élevé (proche de IV), favorable à l'obtention d'une capacité spécifique élevée, mais l'inconvénient d'une structure mal cristallisée difficile à caractériser. L'insertion électrochimique du lithium dans ces ranciéites synthétiques a été systématiquement examinée et discutée, en fonction de la teneur en eau, du degré d'oxygène actif et du type de cation A^+. Les matériaux échangés au lithium et au sodium, puis déshydratés, présentent des performances tout à fait intéressantes : capacités massiques élevées correspondant à l'insertion réversible de 0,7 Li par Mn et potentiels moyens d'insertion proches de 3 V [23] (voir *figure 11*). Cependant, ils souffrent d'une perte de capacité en cyclage trop rapide. La modification des conditions de synthèse a permis de jouer sur la morphologie du composé en diminuant sa surface spécifique. Il a été montré que la cyclabilité dépend directement de la surface spécifique [24] (*figure 12*), ce qui est en accord avec une réaction parasite de dissolution du matériau.

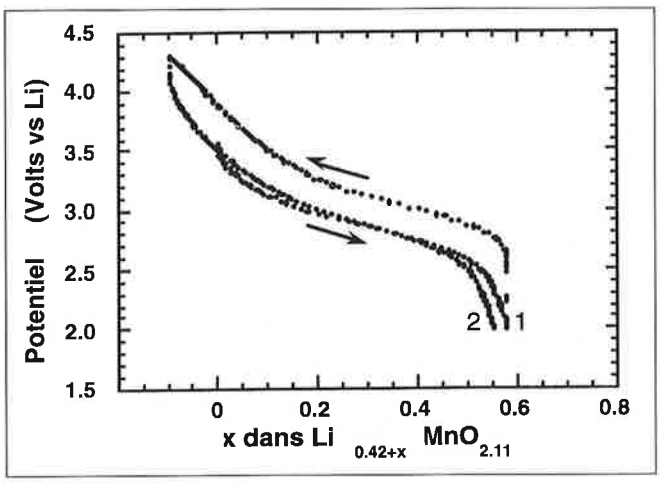


Figure 11 - Comportement potentiel-capacité obtenu aux premiers cycles pour $Li_{0,42}MnO_{2,11}$ de type ranciéite.

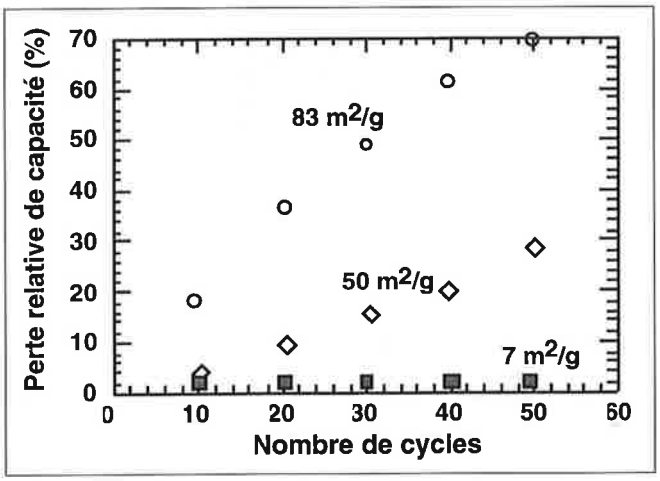


Figure 12 - Influence de la surface spécifique sur le comportement en cyclage de composés Li-Mn-O de type ranciéite.

Les résultats de la littérature relatifs à l'insertion de lithium dans des composés de type MnO_2 (γ) semblent peu reproductibles. Ceci résulte vraisemblablement de la difficulté liée à la caractérisation structurale de tels échantillons : les différents groupes travaillent sur des matériaux différents, mal caractérisés. La structure MnO_2 (γ) consiste en une intercroissance aléatoire de pyrolusite (taux P_r) dans la structure ramsdellite, comportant un taux de micromaclage Mt. La caractérisation structurale de ces composés implique donc le recours aux simulations des diagrammes de diffraction sur poudre. Une étude a été entreprise récemment dans le but de comprendre le lien entre les caractéristiques physico-chimiques et structurales et le comportement électrochimique des MnO_2 (γ) vis-à-vis de l'insertion du lithium [25].

L'une des voies de synthèse des MnO_2 (γ) est l'oxydation anodique à forte densité de courant à partir de solutions bouillantes de $MnSO_4$, suivie d'une déshydratation par chauffage. En jouant sur les conditions de synthèse, une large gamme de MnO_2 (γ), présentant des caractéristiques très variées, a été préparée. La capacité réversible d'insertion est d'autant plus grande que les taux de défauts de De Wolff (P_r) et de micromaclage (Mt) sont faibles, à l'exception de quelques pyrolusites dites « fautées » (Pr > 90 %) ayant les taux Mt les plus faibles (*figure 13*). Le comportement électrochimique type d'un composé MnO_2 (γ) est montré sur la *figure 14*. Les matériaux issus de MnO_2 (γ) avec un degré d'oxygène actif égal à 2 sont ceux qui conservent la plus grande capacité tout au long du cyclage.

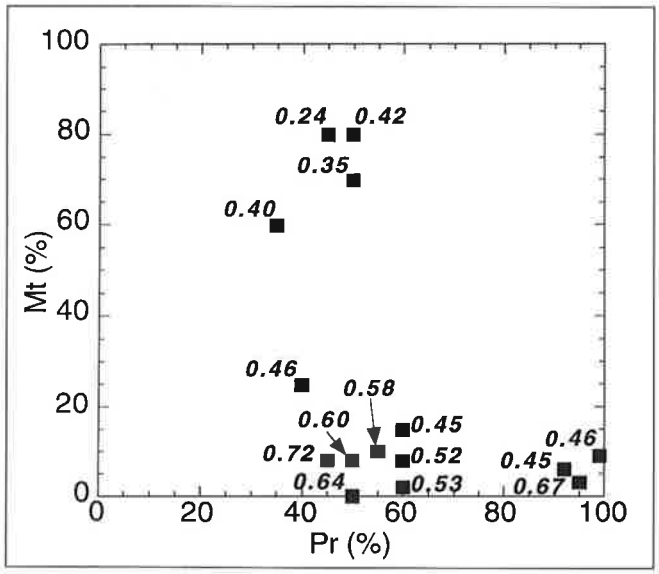


Figure 13 - Influence des paramètres structuraux Pr et Mt sur la capacité réversible maximale obtenue pour un composé MnO_2 (γ) (avec y = 2 dans MnO_y) à un régime de C/100.

Les polymères conducteurs

Des polymères conducteurs (polyaniline, polythiophène, polypyrrole, polydisulfures, et dérivés) ont aussi été proposés comme électrode positive. Ces composés présentent des potentiels moyens élevés (3,2-3,5 V) mais des capacités volumiques faibles et des cyclabilités médiocres.

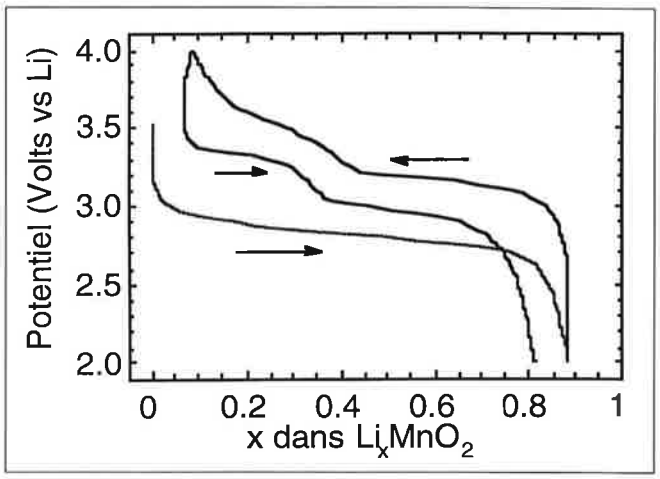


Figure 14 - Comportement potentiel-capacité type obtenu pour un composé MnO_2 (γ) (mesuré en volt-ampérométrie cyclique à 20 mV/h).

Les nouvelles classes de matériaux

Les matériaux « à 5 V »

La découverte récente de compositions d'électrolyte hautement résistantes à l'oxydation a ouvert la voie à des composés d'insertion fonctionnant à des potentiels voisins de 5 V. Ces composés sont des oxydes de manganèse à structure spinelle : $LiNiVO_4$, $LiMn_{2-y}M_yO_4$ avec M = Ni, Co, Cr. Les composés $LiMn_{2-y}M_yO_4$ (M = Ni, Co) présentent des capacités d'insertion réversibles élevées atteignant 100 mAh/g. Les composés au cobalt fournissent le potentiel le plus élevé de 5,1 V.

Les oxydes de métaux de transition à polyanions

Ces oxydes sont construits à partir de polyèdres (MO_n) (M = élément de transition) et de polyanions $(XO_p)^{m-}$ faisant intervenir un cation très polarisant X (X = P, S, V, As, Mo, W...). Ils présentent un potentiel de fonctionnement en général largement supérieur à celui du système redox $M^{\alpha+/(\alpha-1)+}$ dans un oxyde (anions O^{2-}) et d'autant plus élevé que le cation X est plus polarisant. Cette propriété s'explique par le principe des liaisons concurrentielles : l'effet polarisant de X dans la liaison X-O-M affaiblit la liaison M-O, ce qui diminue le niveau de Fermi et donc augmente le potentiel.

Le résultat est spectaculaire dans le cas des phosphates et sulfates de fer [26], comme indiqué sur la *figure 15*, et ces composés peuvent être maintenant considérés pour l'application électrode positive de batterie au lithium. Cependant, ils présentent l'inconvénient d'une conductivité électronique faible qui nuit bien sûr à leurs performances.

Les matériaux nanocomposites

Il a été montré récemment que les nanocomposites hybrides polymère/oxyde d'élément de transition présentent des propriétés électrochimiques meilleures que celles des constituants pris séparément. Ce principe d'un « mélange »

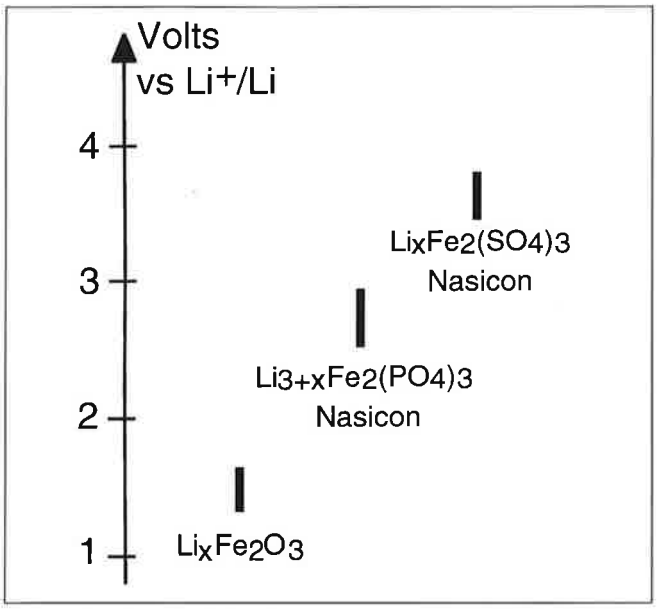


Figure 15 - Potentiel de fonctionnement des composés $Li_{3+x}Fe_2(PO_4)_3$ (de type nasicon) et $Li_{3+x}Fe_2(SO_4)_3$ (de type nasicon) comparé à celui du composé $Li_xFe_2O_3$.

à l'échelle microscopique pourrait conduire à de nouveaux composés hybrides à comportement macroscopique original.

Perspectives de développements futurs

La capacité des batteries aux ions lithium est limitée actuellement par celle de la positive. C'est donc du coté de la positive que l'effort de recherche doit être le plus important. Il faudrait atteindre des capacités proches de 1 Li par élément de transition tout en conservant une bonne cyclabilité. On peut penser que les oxydes Li-Mn-O représentent à terme une solution aux problèmes de coût, de toxicité et d'environnement des batteries aux ions lithium. Cependant, la chimie des systèmes Li-Mn-O est complexe et demande encore beaucoup de travail au niveau de la compréhension des phénomènes structuraux et interfaciaux intervenant lors des réactions électrochimiques.

Une augmentation supplémentaire de la capacité des carbones n'augmentera pas de manière sensible la capacité totale de la batterie aux ions lithium. La course aux plus grandes capacités ne semble donc pas un enjeu pour l'électrode négative. Par contre, des progrès restent à faire au niveau de la compréhension des mécanismes réactionnels dans les oxydes de vanadium et d'étain et de l'optimisation de leur comportement en cyclage.

Dans le cas des matériaux d'électrode positive de batteries au lithium métal, le but serait d'obtenir un autre matériau de positive plus performant, présentant un compromis entre les bonnes capacité et cyclabilité des meilleurs oxydes de vanadium d'une part, et le potentiel élevé et la non-toxicité des oxydes de manganèse d'autre part. Il est nécessaire de poursuivre les recherches sur la synthèse et la caractérisation de nouveaux oxydes mixtes d'éléments de la première série de transition à base de vanadium, manganèse ou fer.

De manière plus générale [27], pour pouvoir optimiser le comportement électrochimique des matériaux d'électrodes, il est essentiel de bien comprendre le rôle de divers paramètres intrinsèques (texture, morphologie, porosité, composition, structure, défauts, chimie de surface... du matériau actif) et extrinsèques (morphologie, composition, structure, teneur... des constituants dits inactifs de l'électrode composite) sur ce comportement. D'où la mise en œuvre de techniques de caractérisation variées, si possible dans des expériences in situ.

Les méthodes de calcul ab initio permettent maintenant de prévoir dans certains cas le comportement électrochimique (potentiel, transformations de phase...) de divers matériaux à partir de leur structure. Cet outil est précieux pour guider l'électrochimiste du solide dans la recherche de nouveaux matériaux d'électrodes mais ne remplacera pas complètement la synthèse systématique de nouveaux matériaux. L'obtention de nouvelles phases est en effet tributaire de la synthèse. Des techniques originales doivent être mises en œuvre, conduisant à des matériaux métastables, mais présentant tout de même une stabilité parfaite dans les conditions opératoires requises (température, composition en lithium...). Les synthèses par voie sol-gel, en solution, par modification d'un précurseur, par voie hydrothermale, électrochimique, mécanochimique, en sont des exemples actuellement en développement dans divers laboratoires.

La conception de matériaux d'électrodes différents des composés habituels doit également être considérée. Les développements récents semblent montrer certaines potentialités pour les composés à polyanions et les matériaux nanocomposites.

Conclusion

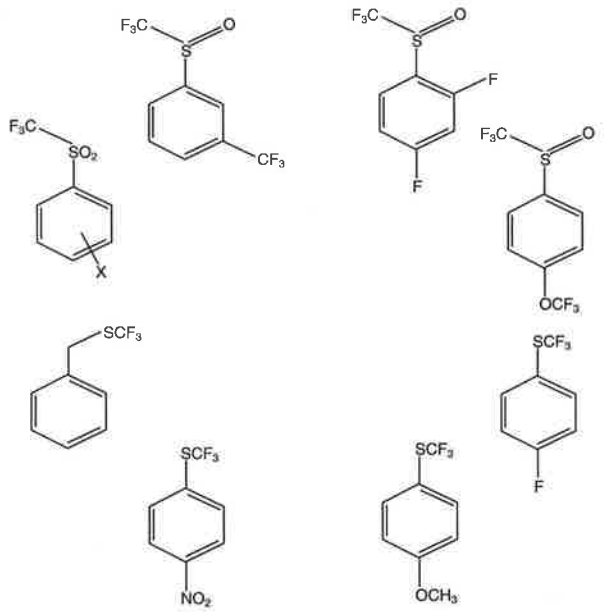
Les problèmes liés à l'amélioration des performances des batteries au lithium, opérationnelles à ce jour, sont pour une large part des problèmes de matériaux. Au cours des quinze dernières années, beaucoup de progrès ont été faits au niveau de la technologie des batteries au lithium, mais peu de nouveaux matériaux ont été proposés. Les principales caractéristiques du cahier des charges d'un bon matériau pour batteries au lithium sont connues. Des efforts doivent donc être poursuivis au niveau de la recherche fondamentale et appliquée dans le domaine des matériaux dans le but de découvrir des composés plus performants ou présentant des mécanismes réactionnels originaux pouvant conduire à de nouveaux systèmes de stockage. Pour être efficace, cette recherche doit se situer à l'interface entre la chimie du solide et l'électrochimie.

Références

[1] de Guibert A., *Lettre des Sciences Chimiques* n° 65/*L'Actualité Chimique*, **1998**, *3*, p. 15.
[2] Tarascon J.-M., Percheron-Guégan A., *Lettre des Sciences Chimiques* n° 65/*L'Actualité Chimique*, **1998**, *3*, p.12.
[3] Ohzuku T., Ueda A., *Solid State Ionics*, **1994**, *69*, p. 201.
[4] Thackeray M.M., *Mat. Res. Soc. Proc.*, vol. 369, **1995**, p. 17.
[5] Koksbang R., Barker J., Shi H., Saidi M.Y., *Solid State Ionics*, **1996**, *84*, p. 1.
[6] Bruce P.G., *Chem. Commun.*, **1997**, p. 1817.
[7] Guyomard D., in *New Trends in Electrochemical Technology :*

Energy Storage Systems for Electronics, Editeurs : T. Osaka & M. Datta, Gordon & Breach, chapitre C1-9, accepté.
[8] Huggins R.A., *J. Power Sources*, **1989**, *26*, p.109.
[9] Besenhard J.O., Yang J., Winter M., *J. Power Sources*, **1997**, *68*, p. 87.
[10] Dahn J.R., Sleigh A.K., Shi H., Way B.M., Weydanz W.J., Reimers J.N., Zhond Q., von Sacken U., dans *Lithium Batteries : New Materials, Developments and Perspectives*, Ed.: G. Pistoia, Industrial Chemistry Library, Elsevier, **1994**, vol. *5*, p. 1.
[11] Dahn J.R., Zheng T., Liu Y., Xue J.S., *Science*, **1995**, *270*, p. 590.
[12] Guyomard D., Sigala C., Le Gal La Salle A., Piffard Y., *J. Power Sources*, 68, 692 (1997).
[13] Piffard Y., Leroux F., Guyomard D., Mansot J.-L., Tournoux M., *J. Power Sources*, **1997**, *68*, p. 698.
[14] Leroux F., Guyomard D., Ouvrard G., Mansot J.-L., *Chem. Mater.*, submitted.
[15] Courtney I.A., Dahn J.R., *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, *144*, p. 2045.
[16] Goward G.R., Power W.P., Nazar L.F., Proceedings of MRS Fall Meeting 1998 (résumé EE5.6 p. 572), à paraître.
[17] Dahn J.R., Fuller E.W., Obrovac M., von Sacken U., *Solid State Ionics*, **1994**, *69*, p. 265.
[18] Blyr A., Sigala C., Amatucci G., Guyomard D., Chabre Y., Tarascon J.-M., *J. Electrochem. Soc.*, **1998**, *145*, p. 194.
[19] Croguennec L., Deniard P., Brec R., *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, *144*, p. 3323.
[20] Capitaine F., Gravereau P., Delmas C., *Solid State Ionics*, **1996**, *89*, p. 187.
[21] Garcia-Alvarado F., Tarascon J.-M., *Solid State Ionics*, **1993**, *63-65*, p. 401.
[22] Delmas C., Bretes S., Menétrier M., *J. Power Sources*, **1991**, *34*, p. 113.
[23] Leroux F., Guyomard D., Piffard Y., *Mat. Res. Soc. Proc.*, **1995**, vol. *369*, p. 47.
[24] Gascoin S., Sarciaux S., Guyomard D., Piffard Y., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1998**, *311*, p. 57.
[25] Sarciaux S., Le Gal La Salle A., Verbaere A., Piffard Y., Guyomard D., *J. Power Sources*, sous presse.
[26] Padhi A.K., Nanjundaswamy K.S., Masquelier C., Goodenough J.B., *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, *144*, p. 2581.
[27] Delmas C., Guyomard D., Sanchez J.-Y., Tarascon J.-M., dans *Matériaux pour le Stockage et la Transformation de l'Énergie, Cahiers de Synthèse en Science et Génie des Matériaux*, CNRS, **1997**, p. 289.

RHODIA ORGANIQUE FINE PROPOSE UNE NOUVELLE FAMILLE DE PRODUITS



EXEMPLES DE MOLECULES :

- TRIFLUOROMETHYL SULFURES
- TRIFLUOROMETHYL SULFOXYDES
- TRIFLUOROMETHYL SULFONES

RHODIA ORGANIQUE FINE
LEADER DANS LES INTERMEDIAIRES ORGANOFLUORES