

Vers des accumulateurs plus performants

Un problème de matériaux et d'interfaces

Jean-Marie Tarascon

Summary

Solving materials and interfaces issues for better batteries

A resume of the state of the art of the various battery technologies is given with special attention to the emerging technologies, namely Ni-HM and Li-ion. For these two, the recent developments concerning the materials, the interfaces as well as the design are presented, and the still-standing technological barriers pinpointed. A projection of tomorrow's electrodes materials and electrochemical systems will end up this presentation.

Mots-clés

Batteries, matériaux, électrodes, interfaces, énergie.

Key-words

Batteries, electrodes, materials, interfaces, energy.

Les évolutions rapides de notre société et la demande croissante en énergie favorisent le développement des technologies liées au stockage de l'énergie. Les nouvelles perspectives de marchés, qui apparaissent tous les jours, incitent les chercheurs à intensifier leurs travaux dans ce domaine. Avec la chute récente de l'indice des valeurs des technologies de l'informatique, le Nasdaq, ce secteur devient encore plus attirant car les investisseurs reviennent vers des valeurs plus traditionnelles. Le contexte économique est donc très favorable mais comporte aussi des risques. Avec l'essor d'un tel marché, on peut craindre que la recherche de profits à court terme et une médiatisation à outrance l'emportent sur la patience nécessaire à l'innovation technologique. Malgré la croissance stupéfiante du marché mondial des accumulateurs, source d'énergie de toute la nouvelle électronique portable (téléphones, ordinateurs), les avancées scientifiques dans ce secteur de recherche sont souvent critiquées par les médias en raison de leur lenteur. Il est vrai que les progrès dans ce domaine ne sont pas comparables à ceux de l'informatique. Nous avons cependant vécu ces dernières années des avancées spectaculaires tant au niveau des matériaux qu'à celui du contrôle des interfaces, et ces technologies peuvent encore largement progresser car, aujourd'hui, d'autres configurations d'accumulateurs pointent à l'horizon.

Il y a maintenant deux siècles qu'Alessandro Volta inventait la pile électrique. Cette découverte a été à l'origine de grandes avancées de la chimie et de la physique au XIX^e siècle avec de nombreuses retombées, parmi lesquelles les accumulateurs qui font maintenant partie intégrante de notre vie quotidienne. L'ancêtre de la batterie rechargeable, l'accumulateur au plomb découvert en 1859 par Gaston Planté, n'est-il pas toujours présent dans chacune de nos voitures ? Cependant, bien que celui-ci ait fait l'objet de multiples améliorations et reste encore théoriquement perfectible, il ne peut répondre aux exigences de l'ère de la miniaturisation dans laquelle nous vivons.

L'électrode de nickel, découverte en 1897 et basée sur le couple $\text{NiOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$, fut presque immédiatement utilisée industriellement. Couplée à une électrode de cadmium, elle a donné naissance en 1909 à l'accumulateur Ni-Cd plus performant que le système au plomb (figure 1) et qui est encore aujourd'hui irremplaçable pour les applications de puissance, malgré les problèmes d'environnement liés à la toxicité du cadmium. L'utilisation d'hydrures métalliques comme électrode négative, proposée dans les années 70, a conduit à la mise au point de batteries nickel/hydrure métallique (Ni/HM) qui ont réellement pris un essor commercial depuis 1990. Ces accumulateurs fournissent aujourd'hui une alternative écologique à la technologie Ni-Cd, supplantant cette dernière dans les domaines de l'électronique légère, ou du transport avec les premiers

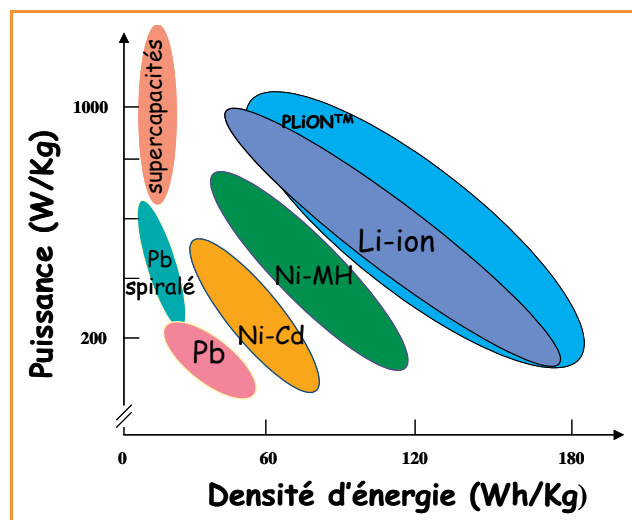
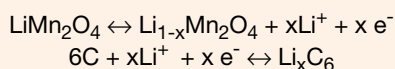


Figure 1 - Comparaison des courbes d'énergie et de puissance spécifiques pour les différents types d'accumulateurs.

Principe de fonctionnement d'un accumulateur

Un accumulateur est généralement composé de plusieurs cellules électrochimiques connectées en série et/ou en parallèle. Son principe de fonctionnement repose sur la restitution sous forme électrique de l'énergie stockée sous forme chimique grâce à des réactions électrochimiques se produisant aux électrodes, avec échanges ioniques *via* l'électrolyte et échanges électroniques *via* le circuit extérieur.

Si ces réactions électrochimiques ne sont pas réversibles, le système ne peut être rechargé et on parlera de pile et non d'accumulateur. Pour la batterie lithium-ion, schématisée figure 2, les matériaux d'électrode mis en jeu sont le LiMn_2O_4 de structure spinelle à l'électrode positive et le graphite à la négative, l'électrolyte étant du LiPF_6 dissous dans un solvant organique anhydre. Les réactions redox mises en jeu sont des réactions d'insertion/désinsertion :



L'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 les figures de mérite les plus importantes pour comparer les différents types d'accumulateurs.

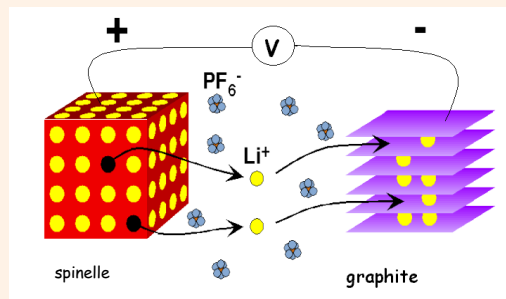


Figure 2 - Schéma de principe d'un accumulateur à ions lithium.

véhicules hybrides commercialisés (Prius Toyota, 106 Peugeot...).

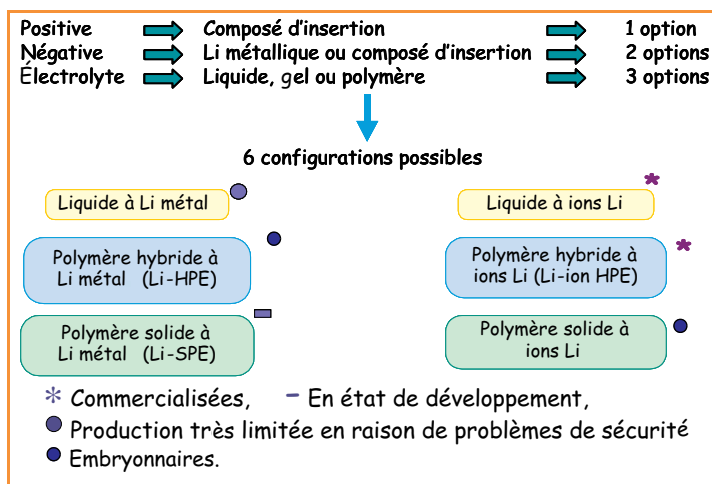
Les performances des batteries Ni-HM restent toutefois inférieures à celles des systèmes au lithium apparus à la même époque dans les laboratoires (figure 1). La première génération de batteries au lithium comportait une électrode négative en lithium métallique, attrayante par sa forte densité d'énergie, mais qui posait des problèmes de sécurité (courts-circuits) associés à la croissance progressive de dendrites sur l'électrode de lithium métallique au cours des charges de la batterie. La technologie lithium métal a donc dû laisser place à la technologie dite à ions lithium en électrolyte liquide. Ce type de batterie, dont l'électrode négative est constituée d'un composé d'insertion en remplacement du lithium métallique, est commercialisé depuis 1991 au bénéfice des utilisateurs d'électronique portable haut de gamme. Le remplacement de l'électrolyte liquide par un électrolyte hybride (i.e. une matrice polymère imprégnée d'électrolyte liquide) a donné jour en 1994 à la technologie « tout plastique » à ions lithium.

En général, la capacité d'un accumulateur, c'est-à-dire la quantité d'électricité qu'il peut fournir, est gouvernée par la structure électronique et cristallographique des matériaux d'électrodes, alors que sa tenue en cyclage et son vieillissement sont fortement fonction de l'interaction électrode/électrolyte qui a lieu au point le plus critique de tous les systèmes électrochimiques : l'interface. L'état de la recherche et les perspectives de progression, à la fois au niveau des matériaux d'électrodes et des interfaces pour les technologies émergentes que sont celles à ions lithium et Ni-HM, seront donc présentés afin de souligner les défis et opportunités pour chacun de ces systèmes. Chacun d'eux repose sur l'utilisation, comme matériaux d'électrodes tant positives que négatives, de composés d'insertion qui ont la particularité de pouvoir insérer/désinsérer de façon réversible de larges quantités d'ions (Li^+ ou H^+), sans modification irréversible de leur structure cristallographique. En revanche, ils diffèrent par la nature de l'électrolyte qu'ils utilisent, l'un étant aqueux (potasse concentrée) pour les systèmes Ni-HM et l'autre non aqueux (sel de Li dissous dans un solvant organique) pour les systèmes au lithium.

Matériaux pour la technologie au lithium

Selon la nature de l'électrolyte (liquide, gel ou polymère), de l'électrode négative (composé d'insertion ou lithium métallique) et de l'électrode positive (composé d'insertion), les accumulateurs au Li peuvent exister sous six configurations différentes (tableau I).

Tableau I – Les différentes configurations d'accumulateurs à ions lithium.



Parmi celles-ci, les technologies liquides et plastiques à ions lithium sont bien acceptées du grand public alors que les technologies liquides ou polymères à Li métal, bien que théoriquement beaucoup plus performantes en terme de capacité, n'ont pu franchir les portes du laboratoire pour des raisons de sécurité pour la version liquide, et par manque de polymère de haute conductivité ionique pour la version polymère. Il s'agit cependant d'une situation évolutive, liée aux capacités des chercheurs à lever certains verrous technologiques. Quels sont ces derniers pour la technologie à ions lithium ?

Pour que le succès de l'accumulateur à ions Li ne soit pas éphémère, sa densité d'énergie devra être augmentée ; mais

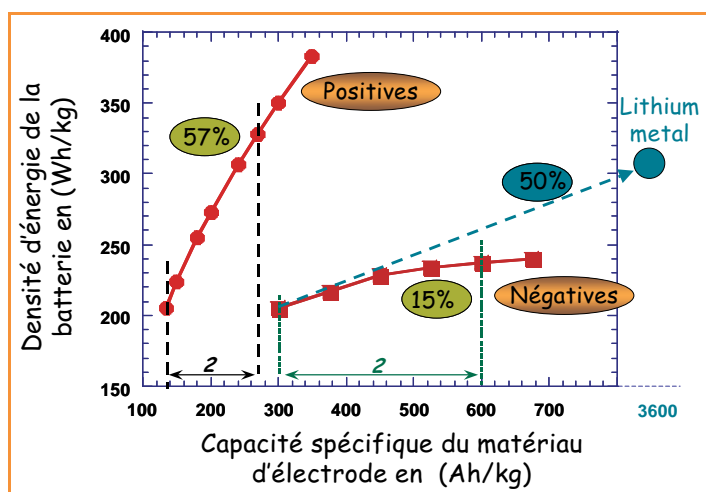


Figure 3 - Évolution de la densité d'énergie de l'accumulateur plastique à ions lithium (LiCoO_2/C) lorsque l'on double soit la capacité de l'électrode positive, soit celle de l'électrode négative, ou que l'on remplace l'électrode de carbone par du lithium métal, tout autre paramètre, tel que le potentiel de chaque électrode, la quantité d'électrolyte plastique ou l'emballage, restant constant.

de quelle façon ? Les programmes de simulation, certes non suffisants, peuvent nous aider dans cette tâche. A titre d'exemple, ces derniers prédisent que la densité d'énergie d'un accumulateur plastique à ions lithium LiCoO_2/C , avoisinant aujourd'hui les 200 Wh/kg, augmenterait de seulement 15 % si l'on doublait ou triplait la capacité de l'électrode négative, mais de 57 % si l'on doublait la capacité de l'électrode positive, atteignant, voire dépassant ainsi celle d'un accumulateur au Li métal (figure 3). On se gardera cependant de conclure rapidement sur les axes de recherche à privilégier, puisque cette évaluation, outre la nature de l'électrolyte et le facteur sécurité, ne tient pas compte du facteur risque lié aux caprices de la chimie à ne pas fournir des matériaux performants sur demande. Durant ces dernières décennies, cette chimie a d'ailleurs été moins innovante pour ce qui est des matériaux d'électrodes positives dont la capacité n'a augmenté que de 20 %, tandis que celle des matériaux d'électrodes négatives a doublé, voire triplé. Nous présentons donc les tendances actuelles des travaux de recherche sur les matériaux d'électrodes, positives et négatives, et les électrolytes pouvant être mis en jeu dans les technologies à ions lithium.

Électrode positive

Les critères de choix d'un composé d'insertion dépendent de la technologie considérée, Li-métal ou à ions lithium. Pour la technologie Li-métal, le lithium métallique étant présent à l'électrode négative, le composé d'insertion de l'électrode positive n'a pas besoin d'être initialement lithié. En revanche, dans le cas de la technologie à ions lithium, en l'absence de Li-métal à l'électrode négative, le matériau d'électrode positive est le réservoir initial d'ions lithium. Le matériau de l'électrode positive est donc lithié et doit, par ailleurs, avoir un potentiel d'insertion/désinsertion par rapport au lithium plus élevé que 3,2 V, potentiel critique en-dessous duquel le composé s'oxyde spontanément en

présence d'humidité, ce qui ne permet plus une manipulation dans un environnement non contrôlé.

La figure 4 montre l'état des recherches sur les matériaux d'électrodes positives pour les accumulateurs à ions lithium. La plupart porte encore sur les composés lamellaires LiCoO_2 et LiNiO_2 testés depuis plus de deux décennies. LiCoO_2 , à partir duquel il est possible de désinsérer réversiblement 0,6 lithium entre 3,9 et 4,3 V par rapport au lithium métal, est quasiment le seul utilisé dans les accumulateurs à ions lithium actuellement commercialisés. L'utilisation de LiNiO_2 , qui présente pourtant des capacités supérieures à LiCoO_2 , a toujours été différée pour des problèmes d'instabilité à l'état chargé liés à une réaction fortement exothermique en présence d'électrolytes organiques.

Afin de combiner le meilleur des oxydes lamellaires à base de Co et de Ni et d'éliminer les problèmes de sécurité, tout un travail de chimie de substitution a été initié. Les systèmes monosubstitués ($\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$) ont vu le jour, suivis rapidement des systèmes bi-, tri- et polysubstitués tels $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mg}_{y/2}\text{Ti}_{y/2}\text{O}_2$ avec, pour ces derniers, des avantages considérables tant au niveau de leur stabilité structurale (i.e. possibilité d'extraire plus de lithium, donc plus forte capacité) que de leur stabilité chimique (i.e. absence de réaction exothermique).

Le composé lamellaire LiMnO_2 , identifié depuis fort longtemps comme étant l'un des composés les plus prometteurs d'un point de vue économique, n'a pu être synthétisé que récemment, par une réaction d'échange ionique à partir de NaMnO_2 . Ses performances électrochimiques s'avèrent cependant peu attrayantes en raison d'une transformation non réversible de sa structure lamellaire vers une structure cubique lors de cycles de désinsertion/insertion répétés du lithium. Grâce à l'élaboration récente de composés substitués $\text{LiMn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$, les performances électrochimiques ont pu être améliorées, mais l'ajout de chrome pénalise considérablement ce type de matériaux en terme de coût et de toxicité.

En dehors des oxydes lamellaires, le spinelle LiMn_2O_4 est considéré par les fabricants d'accumulateurs comme le composé d'insertion idéal, en raison de l'abondance du Mn,

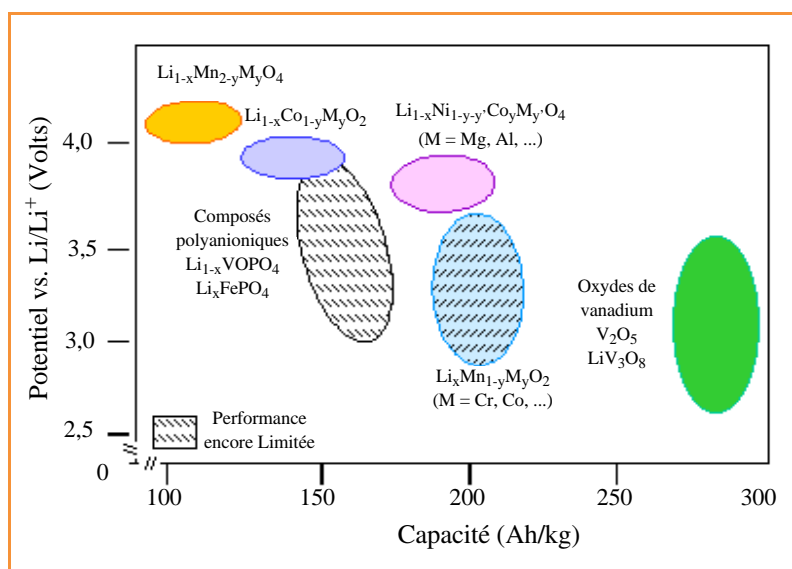


Figure 4 - Classification des matériaux d'électrodes positives pour la technologie à ions lithium, selon leur potentiel et leur capacité. A titre de comparaison, on a aussi reporté les oxydes de vanadium utilisés dans la technologie à Li métal.

de son faible coût et de sa non toxicité. Pourtant, il n'a toujours pas été utilisé en raison de ses performances médiocres au stockage et en cyclage à 55 °C, température à laquelle un phénomène de dissolution du spinelle apparaît. Grâce à une double substitution (quelques %) du manganèse par de l'aluminium et de l'oxygène par du fluor, couplée à une passivation de la surface, la tenue en température de ce composé a pu être considérablement améliorée, si bien que les accumulateurs $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C}$ sont à l'aube de la commercialisation.

Dans la recherche de meilleurs matériaux d'électrodes positives, J.B. Goodenough a récemment montré que des structures de type polyanionique, construites à partir d'octaèdres MO_6 et de tétraèdres $(\text{XO}_4)_n^{n-}$ ($\text{X} = \text{Mo}, \text{W}, \text{S}, \text{P}, \text{As}$) reliés entre eux, pouvaient servir de structure d'accueil pour les ions lithium en raison de leurs caractères de conducteurs mixtes. C'est ainsi qu'un composé naturel, LiFePO_4 , capable d'insérer à 3,5 V un Li par atome de fer (170 mAh/g) avec une cinétique intéressante à 55 °C après des traitements de surface adéquats, devient aujourd'hui le matériau phare, même s'il est pénalisé par une conductivité globale encore trop limitée pour des applications à température ambiante. Dans cette classe de matériaux, le fait de pouvoir ajuster à la demande le potentiel d'insertion de la structure polyanionique par un choix judicieux du couple cation/polyanion ouvre un grand champ d'investigation. C'est ainsi qu'en dehors des phosphates, la chimie des silicates et des germanates est actuellement réexaminée dans l'espoir de trouver le matériau « idéal ».

Électrode négative

Le cahier des charges d'une électrode négative impose 1) l'usage d'un matériau capable d'insérer réversiblement un très grand nombre d'ions lithium par unité formulaire, et 2) que son potentiel de fonctionnement soit voisin du couple Li^+/Li^0 pour minimiser la chute de la force électromotrice de l'accumulateur. Les matériaux de type graphite peuvent intercaler réversiblement jusqu'à un atome de lithium pour six atomes de carbone (LiC_6) à un potentiel proche de 90 mV, comme cela a été démontré dans les années 80. Ils répondent donc au cahier des charges et sont largement utilisés dans tous les accumulateurs à ions lithium commercialisés aujourd'hui. Néanmoins, ces matériaux carbonés sont en constante évolution. Il existe actuellement des carbones désordonnés (carbones durs), élaborés à basse température par pyrolyse de substances organiques, qui atteignent des capacités réversibles de 450 à 500 mAh/g, nettement supérieures aux 372 mAh/g du graphite.

Au vu des critères donnés précédemment, le faible potentiel d'insertion du lithium dans le carbone constitue un avantage indéniable, mais on ne peut complètement négliger le risque de dépôt de lithium métal sur le carbone lors de charges rapides de l'accumulateur. La tendance actuelle est donc de trouver d'autres matériaux capables d'insérer autant, voire plus, d'ions lithium que le carbone mais pour des potentiels sensiblement voisins de celui du Li (figure 5).

C'est ainsi qu'a resurgi l'intérêt pour la formation d'alliages de lithium avec de nombreux métaux. Les composés de ce type avaient jadis été considérés comme de possibles substituts au lithium, puis rapidement délaissés à cause d'une expansion volumique désastreuse de la maille. En effet, l'ajout électrochimique d'ions lithium dans de tels alliages provoque l'accroissement du volume d'un facteur 2 ou 3 et conduit inéluctablement à un effritement de

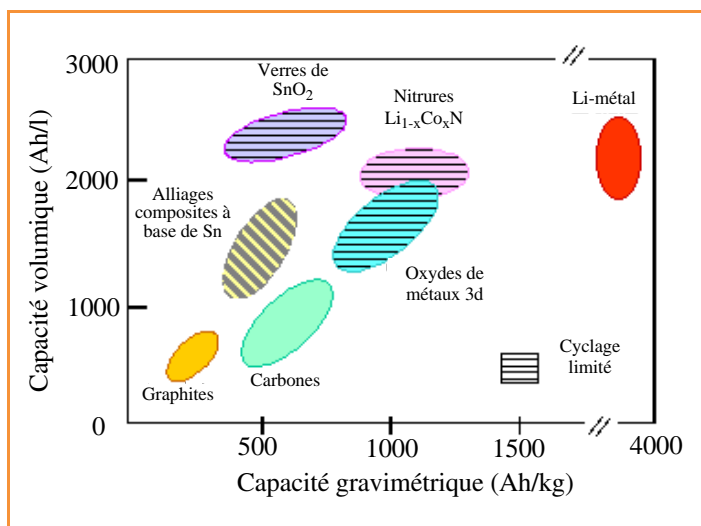


Figure 5 - Variation de la capacité volumique en fonction de la capacité gravimétrique pour les matériaux d'électrode négative en cours de développement pour la technologie à ions lithium. Le lithium métal y est également reporté comme référence.

l'électrode au cours du cyclage. Pour contourner cette difficulté, les chimistes ont eu récemment l'idée d'introduire directement ou indirectement une matrice inerte à l'égard du lithium jouant ainsi le rôle de tampon « élastique » et limitant par conséquent les changements de volume. Une première tentative a consisté à mélanger deux métaux réagissant avec le lithium à des potentiels différents, de telle sorte que l'un puisse être inactif et serve de matrice tampon pendant que l'autre subit la lithiation. Poursuivant ce concept, des progrès récents ont été faits dans le domaine des intermétalliques de type Cu_6Sn_5 ou FeSn_2 . Dans ce cas, la réaction avec le lithium conduit à une électrode composite constituée de nanoparticules de $\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$ dispersées dans une matrice tampon de Cu ou de Fe, puisque ces deux éléments ne forment pas d'alliage avec le lithium. Une approche similaire, développée par Fuji Corp., a également conduit à l'utilisation d'une électrode de SnO_2 amorphe (dénomé ATCO pour « Amorphous Tin Composite Oxide »). Lors de la première réduction par le lithium, une telle électrode en consomme irréversiblement une quantité notable, associée à une première étape de décomposition de SnO_2 en un mélange intime de particules d'étain métalliques et de Li_2O électrochimiquement inactif. Son fonctionnement réversible (avec une capacité double de celle du graphite), a lieu à des potentiels plus réducteurs, et correspond à la formation de nanoparticules d'alliage $\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$ dispersées dans la matrice à base de Li_2O .

Tous ces matériaux, type ATCO ou intermétalliques, présentent des capacités réversibles considérables (600 à 800 mAh/g), mais ne peuvent malheureusement être intégrés dans les accumulateurs commerciaux. La raison en est une tenue en cyclage limitée due à l'agrégation continue des nanoparticules d'étain lors des cycles successifs d'injection et de retrait du lithium.

D'autres pistes de recherche de matériaux d'électrodes négatives plus performants sont en cours. L'une des plus innovantes est celle initiée par P. Poizot et consiste à étudier la réactivité d'oxydes simples de métaux de transition type M_xO_y ($\text{CoO}, \text{NiO}, \text{FeO}$) jusqu'à la réduction complète de l'élément métallique. Ces composés avaient été jusqu'ici délaissés puisqu'ils ne possédaient pas la structure requise

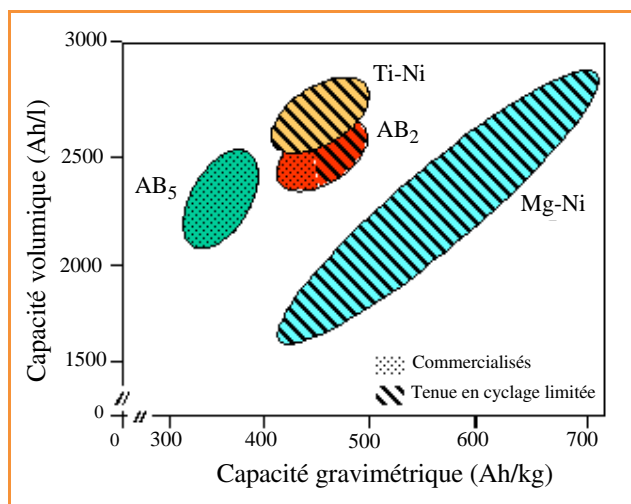


Figure 6 - Comparaison des matériaux d'électrodes négatives pour la technologie Ni/HM en termes de capacités gravimétriques et volumétriques.

pour des réactions d'insertion vis-à-vis du Li. Pourtant, il s'est avéré que CoO et Co_3O_4 par exemple, sont capables de réagir de façon réversible sur plus de 100 cycles avec respectivement 2 ou 2,7 atomes de lithium par métal de transition. Des capacités de 740 à 1 000 mAh/g (2 à 3 fois supérieures à celle du graphite) peuvent aussi être atteintes. Cette surprenante réactivité, contraire à une croyance bien ancrée, a pu être expliquée par un mécanisme totalement différent des mécanismes classiques présentés précédemment. Dès la première décharge, l'oxyde est réduit sous forme de nanoparticules de Co métallique suffisamment réactives pour reformer CoO lors de la ré-oxydation de l'électrode. La clef de ce nouveau mécanisme repose sur la haute réactivité des nanoparticules du métal de transition qui permet de répéter les réactions de formation/décomposition de Li_2O . Ces résultats ouvrent de nouvelles voies de recherche et montrent combien l'utilisation de nanomatériaux peut être aussi bénéfique dans le domaine du stockage d'énergie, avec des propriétés tout à fait particulières.

Matériaux pour la technologie Ni-HM

L'électrode positive à hydroxyde de nickel, commune aux accumulateurs Ni-Cd et Ni-HM et vieille d'un siècle, met en jeu une chimie très complexe que de nombreuses années de recherche ont partiellement permis de cerner et d'améliorer. Le composé de base actuellement utilisé a pour formule $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x(\text{OH})_2$ ($x = 0,06$). L'enrobage des particules de $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x(\text{OH})_2$ par de l'hydroxyde de cobalt, qui se transforme en un oxy-hydroxyde de cobalt conducteur lors de la charge, s'est récemment révélé très bénéfique pour la performance électrochimique de cette électrode dont il améliore la conductivité.

L'accumulateur Ni-HM, dont la tension de sortie n'est seulement que de 1,2 V comparée à 3,6 V pour la technologie à ions lithium, utilise un matériau hydrurable comme électrode négative (figure 6). Il s'agit généralement d'un composé intermétallique à base de terre rare capable de stocker de l'hydrogène, dans des conditions de pression et de température ambiantes, et de former par réaction solide-gaz des hydrures de façon réversible. Le composé LaNi_5 , qui appartient à la famille de matériaux de type AB_5 ,

fut le matériau le plus étudié. Intrinsèquement, celui-ci peut réagir réversiblement par réaction solide-gaz avec 6 protons par unité formulaire conduisant à des capacités théoriques de 370 mAh/g. Plusieurs années ont cependant été nécessaires pour atteindre électrochimiquement de telles capacités sur un grand nombre de cycles. Cela est dû à une pulvérisation du composé LaNi_5 , lors de la réaction d'absorption/désorption, suite à une forte variation de volume (20 %), à laquelle s'ajoute une corrosion importante dans l'électrolyte alcalin (KOH). Par le biais d'une chimie de substitution consistant à substituer partiellement le nickel par d'autres éléments comme le cobalt et l'aluminium, et le lanthane par d'autres terres rares comme le néodyme, le cérium et le praséodyme, des alliages de type $\text{La}_{1-y}(\text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd})_y\text{Ni}_{5-x}(\text{Al}, \text{Mn}, \text{Co})_x$, présentant une capacité de 340 mAh/g sur au moins 800 cycles, ont été mis au point. Ces derniers sont partie intégrante des accumulateurs Ni-HM actuellement commercialisés.

Dans le but d'obtenir des intermétalliques plus performants, un intérêt tout particulier s'est porté sur les composés appartenant à la famille des AB_2 , tels ZrV_2 et ZrMn_2 . De tels matériaux présentent des capacités supérieures à 400 mAh/g en réaction solide-gaz. Cependant, leur stabilité thermodynamique ne permet pas d'envisager leur charge et décharge par voie électrochimique. Une fois encore, une chimie de substitution a permis de contourner ce problème en offrant des phases substituées ($\text{ZrCr}_{2-x}\text{M}_x$ où $\text{M} = \text{V}, \text{Mn}$ et Ni) actives électrochimiquement. De plus, la découverte d'une méthode astucieuse d'élaboration d'alliages basée sur la précipitation de phases secondaires aux joints de grains a non seulement permis d'augmenter la capacité de ces intermétalliques, mais également la cinétique d'absorption et de désorption. Cependant, leur faible tenue en cyclage limite encore leur utilisation.

Toujours en suivant cette même démarche qui vise à augmenter la capacité de l'intermétallique par une diminution de sa masse molaire, des travaux sont actuellement en cours sur les composés de type AB (TiFe, TiNi...) dont la capacité par voie solide-gaz est proche de 2 à 3 H par unité formulaire (i.e. 400 à 500 mAh/g). Mais, même pour des hydrures substitués de type AB comme $\text{Ti}_{0,7}\text{Zr}_{0,2}\text{V}_{0,1}\text{Ni}$, les capacités électrochimiques plafonnent à 350 mAh/g. Parmi ce type de phases AB, le composé MgNi est jugé très prometteur, car le magnésium, de faible masse atomique, présente une grande aptitude à insérer des protons. Cependant, son bas point de fusion rend la synthèse d'alliages Mg-Ni difficile par les méthodes classiques de co-fusion des éléments constituants sous atmosphère contrôlée. Plusieurs équipes ont contourné cette difficulté en mettant à profit le broyage réactif de quantités variées de Mg et de Ni. C'est ainsi que des alliages Mg_xNi_y ayant des capacités électrochimiques réversibles de 500 à 600 mAh/g qui, malheureusement aussi, chutent rapidement lors du cyclage, ont été obtenus. La préparation d'un produit substitué à l'yttrium a permis d'obtenir une meilleure stabilité, mais celle-ci reste encore insuffisante. Ce composé canalise actuellement de nombreux efforts et il semble qu'une solution pour sa tenue en cyclage ait été trouvée, permettant ainsi son intégration dans les accumulateurs Ni-HM.

Les électrolytes

Bien que le rôle de l'électrolyte soit apparemment banal (assurer la conduction ionique entre les électrodes positive

et négative), son choix est essentiel et dépend de la nature du système (aqueux ou non) et de la force oxydante/réductrice des matériaux d'électrodes qu'il va imprégner. Pour les accumulateurs alcalins (Ni-HM), le choix est limité à une solution aqueuse concentrée d'hydroxyde de potassium (KOH) dont la fenêtre théorique de stabilité thermodynamique est de 1,23 V avec, au-delà, des risques liés au dégagement d'hydrogène ou d'oxygène. En revanche, il existe un nombre pratiquement incalculable de combinaisons d'électrolytes pour les accumulateurs à ions lithium. Ces électrolytes non aqueux, dont la stabilité thermodynamique est maximale dans la plage de potentiel de 1 à 3,5 V, sont en effet constitués d'une solution d'un sel de lithium, inorganique (LiPF_6 , LiAsF_6 ...) ou organique ($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$...), dans un mélange de solvants organiques choisis principalement dans la famille des esters, éthers, carbonates, lactones, etc. Le nombre de combinaisons possibles n'en facilite pas pour autant le choix, car la technologie à ions lithium utilise pour l'électrode positive des matériaux très oxydants (> à 4 V vs Li^+/Li métal) et des matériaux très réducteurs à la négative (< à 1 V vs Li^+/Li métal). Cette technologie doit donc utiliser des électrolytes opérant en dehors de leur domaine de stabilité thermodynamique. Une telle problématique ne doit cependant pas décourager, car nous savons tous que les accumulateurs au plomb délivrent une tension de 2 V, alors qu'ils utilisent un électrolyte aqueux dont le domaine de stabilité thermodynamique est en-deçà de 1,23 V. Leur fonctionnement provient tout simplement des limitations cinétiques familières aux électrochimistes, la vitesse de décomposition de l'eau étant très lente dans les conditions imposées par le fonctionnement de l'accumulateur.

Par des mesures classiques de voltampérométrie cyclique, utilisant comme électrode de travail du platine ou du carbone, on peut généralement cerner les compositions d'électrolyte (solvant + sels) les plus stables, sans pour autant pouvoir déterminer la meilleure puisque de telles mesures ne prennent pas en compte l'effet catalytique joué par le matériau d'électrode. C'est ainsi qu'un électrolyte adéquat pour LiMn_2O_4 (solution molaire de LiPF_6 dans un mélange 50/50 en masse de carbonate d'éthylène (CE) et de carbonate de diméthylène (CDM)), l'est moins pour LiCoO_2 et LiNiO_2 , pour lesquels le CDM doit être remplacé par le carbonate de diéthylène (CDE). Le comportement d'un électrolyte est donc spécifique au matériau d'électrode étudié et dépend fortement de son état de surface, lieu des réactions de décomposition. L'utilisation d'additifs peut être un moyen efficace de minimiser la cinétique des réactions de décomposition de l'électrolyte. C'est ainsi que l'addition de carbonate de vinylidène dans les électrolytes pour batteries à ions lithium permet de mieux contrôler l'épaisseur et la densité de la couche solide (dénommée SEI, pour « solid electrolyte interphase ») se formant à l'interface carbone/électrolyte. La nature et la concentration des additifs différencient la qualité d'un produit par rapport à l'autre et sont, de ce fait, souvent passées sous silence par les fabricants d'accumulateurs.

L'interface électrode/électrolyte

Synthétiser un nouveau matériau, indépendamment de la méthode utilisée, n'est que le premier maillon de la réalisation d'un accumulateur. En effet, ce matériau devra être mis en contact avec un électrolyte, et c'est finalement l'interface électrode/électrolyte, siège de réactions parasites,

qui va définir sa plage d'utilisation. Pour ces raisons, les recherches actuelles visent à la modifier en intervenant au niveau du matériau d'électrode (de sa composition et de son état de surface) pour minimiser les réactions parasites, tout en maintenant, voire améliorant, son activité.

Pour ce faire, les recherches actuelles tournent autour de trois axes :

- utilisation de substituants comme nous l'avons déjà vu pour les hydrures et oxydes,
- précipitation *in situ* de phases secondaires à l'échelle du grain du matériau comme indiqué dans le cas des intermétalliques hydrurables (AB_2),
- enrobage de particules électrochimiquement actives par d'autres phases inertes au moyen de méthodes physiques (broyage mécanique) ou chimiques, avec notamment l'emploi d'agents chélatants tels l'acétylacétone.

Pour contrôler une interface, il est parfois nécessaire d'avoir recours à l'effet conjoint de substitutions et de techniques d'enrobage (dépôts d'une fine pellicule de borates et/ou de carbonates) ; tel fut le cas pour le spinelle LiMn_2O_4 , pour pallier à sa dissolution à haute température dans l'électrolyte avec la mise au point du composé poly-substitué $\text{LiMn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{4-y}\text{F}_y$.

Malgré toutes ces possibilités d'action sur les interfaces et après deux décennies de recherche, les problèmes de l'interface lithium/électrolyte ne sont pas encore totalement résolus. Ils empêchent la commercialisation d'accumulateurs au lithium métallique, dont la capacité massique dépasserait pourtant de 50 % celle à ions lithium. Des travaux récents, qui s'appuient sur l'enrobage *in situ* de la surface du lithium par un élastomère ou *ex situ* par une couche nanométrique d'un composé vitreux, laissent cependant espérer une solution rapide.

Quels matériaux, quels systèmes pour demain ?

Les problèmes rencontrés dans le domaine du stockage de l'énergie sont très nombreux, tout comme les enjeux économiques. On ne peut faire de recherche dans ce domaine sans une connaissance du monde industriel, afin d'identifier les besoins d'aujourd'hui et d'anticiper ceux de demain. Ce sont eux qui dicteront les stratégies de recherche. C'est ainsi que dans les années 90, dictée par l'arrivée de l'ère de la miniaturisation de l'électronique, la recherche de sources d'énergie de plus grande capacité volumique, ultra plates et plus flexibles, s'est intensifiée. Un des résultats marquants a été la batterie plastique à ions lithium (PLiONTM) commercialisée en 2000 (figure 7). Elle présente l'avantage d'une grande flexibilité grâce à la matrice polymère (PVDF-HFP) et peut s'adapter parfaitement à la forme du dispositif électronique qu'elle doit alimenter. Dans le contexte de cet article, il est important de souligner qu'une telle amélioration n'aurait pu être possible sans une recherche poussée pour l'élaboration d'une matrice polymère aux propriétés spécifiques permettant un contrôle pointu de l'interface polymère/collecteurs de courant.

Le domaine des téléphones portables est également en constante évolution. Grâce aux progrès constants de la microlithographie, on s'achemine vers une microélectronique pouvant opérer à de plus basses tensions. Les tensions de coupure qui étaient de 5 V il y a 5 ans, sont aujourd'hui réduites à 3,6 V et sur le point de devenir inférieures à 2,5 V. Cela influencera notre stratégie de recherche sur les

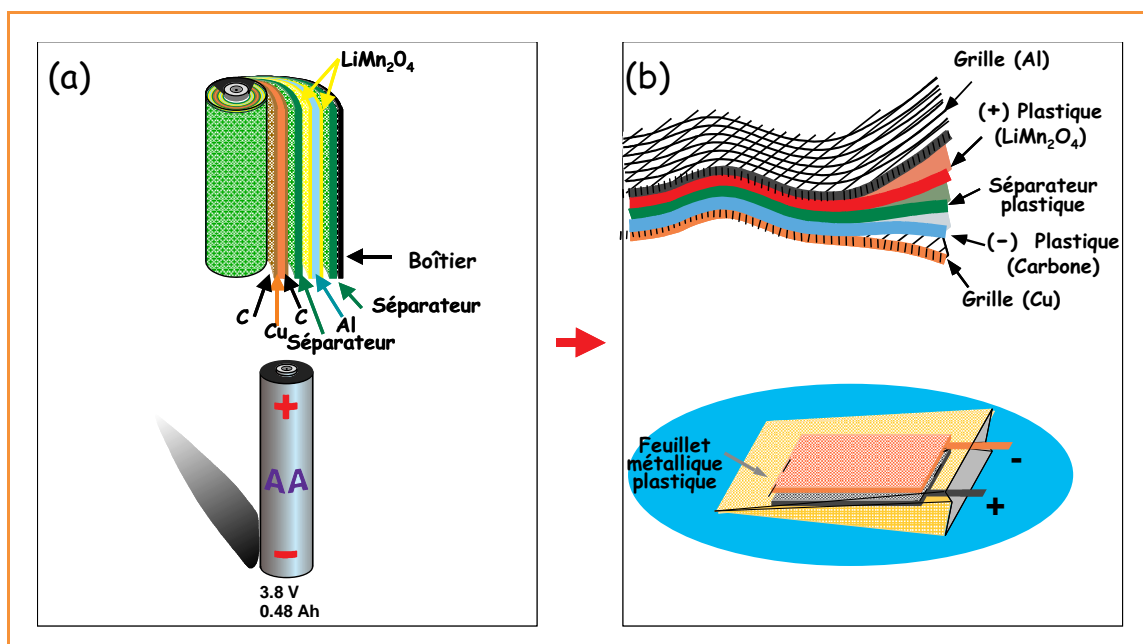


Figure 7 - Des batteries cylindriques à ions lithium (a) aux batteries plastiques ultra plates à ions lithium (b).

Principe d'un supercondensateur

Le principe d'un supercondensateur diffère radicalement de celui d'un accumulateur en ce sens que le stockage d'énergie ne correspond pas à une réaction redox (i.e. transfert de charge).

Nous sommes tous bien familiers avec les condensateurs plans dont la capacité est donnée par la relation $C = \epsilon \cdot S/d$, où ϵ est la constante diélectrique du matériau isolant d'épaisseur d pris en sandwich entre deux plaques conductrices de surface S . On obtient donc une augmentation de capacité par augmentation de S et diminution de d .

C'est le cas pour les supercondensateurs constitués d'une électrode contenant un matériau conducteur très divisé tel que le carbone actif de très grande surface et immergé dans un électrolyte.

Il se forme alors à l'interface électrode/électrolyte une accumulation d'électrons du côté de l'électrode compensée par une quantité égale de cations du côté de l'électrolyte (H^+ ou Li^+ selon les systèmes). La double couche d'Helmholtz ainsi constituée n'a que quelques dizaines d'angströms d'épaisseur. Cette couche ultra fine associée à une électrode de grande surface (de l'ordre de $1\ 000\ m^2/g$ pour des carbones) conduit à des capacités de l'ordre de la dizaine de Farad par gramme ou par cm^3 , d'où le terme de supercondensateur. Finalement, le carbone

peut être remplacé par d'autres matériaux tels RuO_2 , qui présentent, en plus de l'effet supercapacitif, une capacité faradique notable à cinétique rapide, permettant ainsi d'obtenir des systèmes de plus grande énergie spécifique appelés supercondensateurs hybrides. La puissance maximale disponible aux bornes d'un tel dispositif (hybride ou non) chargé sous une tension U est donnée par la relation simple $P = U^2/4R_s$, R_s étant la résistance série équivalente du supercondensateur. R_s doit être minimisée pour augmenter la puissance, et aussi pour diminuer la constante de temps $\tau = R_s \cdot C$. Ces deux valeurs R_s et τ sont donc les figures de mérite les plus importantes pour l'élaboration de nouveaux supercondensateurs.

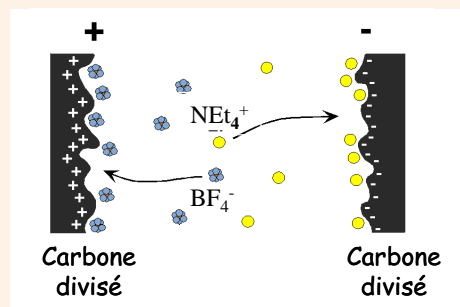


Schéma d'un supercondensateur.

nouveaux matériaux d'électrodes négatives pour la technologie à ions lithium, où l'accent devra être mis sur la capacité du matériau plutôt que sur l'élévation du potentiel de la batterie si nous voulons conserver une bonne énergie massique.

Par ailleurs, certaines des applications futures (le véhicule électrique entre autres) demandent de telles puissances qu'aujourd'hui une seule source d'énergie de grande capacité ne pourrait les satisfaire. On pouvait espérer que l'engouement récent pour les matériaux multi-fonctionnels aurait apporté une solution. Il n'en est rien, et pour l'heure, on constate un net regain d'intérêt pour les systèmes

électrochimiques hybrides couplant accumulateur et supercondensateur. De nouvelles études sont en cours s'attachant à la fois au concept de base du supercondensateur et à son couplage en parallèle avec un accumulateur, où l'option de deux fonctions au sein d'un même boîtier peut être envisagée. Enfin, dans le souci constant d'augmenter l'énergie, d'autres dispositifs couplant de façon harmonieuse une électrode purement capacitive (carbone) et une électrode purement faradique (composé d'insertion tel $Li_4Ti_5O_{12}$) ont vu le jour. De tels dispositifs, appelés supercondensateurs hybrides asymétriques, sont très prometteurs bien qu'encore à l'état embryonnaire.

Finalement, afin d'obtenir des systèmes électrochimiques plus performants, il faut rappeler les nombreuses tentatives d'utilisation de cations divalents ou trivalents, capables de libérer lors de leur réduction 2 ou 3 électrons contre 1 pour les éléments monovalents (Li^+ , H^+) actuellement utilisés. Les essais s'étaient révélés vains jusque-là, parce qu'il est difficile de contrôler les réactions de dépôt et de retrait de ces métaux à l'électrode négative. Ces obstacles semblent aujourd'hui levés, puisque Aurbach *et al.* viennent de décrire la réalisation d'un nouvel accumulateur électrochimique dont le fonctionnement repose sur la réaction d'insertion/désinsertion d'un cation divalent, Mg^{2+} dans un sulfure de molybdène Mo_6S_8 . Bien que la performance d'un tel système ne le rende pas compétitif sur le marché actuel, elle ouvre de nouvelles possibilités. Progresser dans cette nouvelle voie demandera un effort considérable pour identifier et élaborer des matériaux susceptibles d'insérer/désinsérer ces cations di- ou trivalents. Outre les bases thermodynamiques et les concepts d'iono-covalence, le chimiste devra utiliser tout son talent et son intuition pour réussir.

Conclusion

Notre aptitude en qualité de chimistes à répondre à la demande en adaptant les propriétés physico-chimiques des matériaux existants, en élaborant de nouveaux matériaux ou en optimisant astucieusement des interfaces, a permis d'améliorer la performance des accumulateurs qui font partie de notre vie quotidienne. Cependant, ces progrès restent insuffisants, limitant l'essor de nouvelles technologies. Ce n'est qu'à partir d'études fondamentales que l'on saura dénicher le matériau « idéal » avec les meilleures capacités ou que l'on pourra minimiser les problèmes de longévité d'accumulateurs par la mise en œuvre d'une chimie de surface très élaborée. Les chances de réussite d'un projet de

ce type seront d'autant plus grandes que les acteurs sauront se situer au croisement de plusieurs cultures afin de cadrer parfaitement la conception et la fonctionnalité des matériaux et des interfaces. Le domaine du stockage de l'énergie est voué à un bel avenir... sachons en pourvoir la plate-forme scientifique nécessaire.



Jean-Marie Tarascon

est professeur et directeur du LRCS à l'université de Picardie Jules Verne*.

* Laboratoire de réactivité et chimie des solides, UMR-6007, 33 rue Saint Leu, 80000, Amiens. Tél. : 03 22 82 75 72. Fax : 03 22 82 75 90. E-mail : jean-marie.tarascon@sc.u-picardie.fr

Pour en savoir plus

- Percheron A., Tarascon J.-M., Matériaux émergents, *Traité des matériaux*, vol. 19(9), Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 2001.
- Guyomard D., Advanced cathodes materials for lithium batteries, *New trends in electrochemical technology: energy storage systems for electronics*, eds. T. Osaka, M. Datta, Gordon & Breach Science Publishers, 2000, 9, p. 253.
- Lassègues J.-C., *Supercondensateurs* Techniques de l'ingénieur, *Traité de génie électrique*, 2001, vol. D3 334, p.1-25.