

### Les batteries au lithium, une histoire (qui aurait pu être) française ?

Dans le document publié par la Royal Swedish Academy of Sciences pour justifier le prix Nobel de chimie 2019 à John B. Goodenough, M. Stanley Whittingham et Akira Yoshino [1], les travaux de plusieurs Français sont cités : Nicolas Gautherot (1753-1803) pour les premières études électrochimiques [2], Gaston Planté (1834-1889), l'inventeur de la batterie au plomb [3], mais aussi Jean Rouxel (1935-1998), Michel Danot et Jean Bichon [4] pour un article des *Comptes Rendus de l'Académie des sciences* de 1973 sur l'intercalation des ions alcalins dans les lamellaires  $TiS_2$ , et deux articles de Michel Armand et coll. sur le graphite comme matériau d'électrode, de 1977 et 1980 [5-6]. Le premier article cité des prix Nobel, de Whittingham, ne date que de 1974 [7] (voir *tableau*). Lorsque l'on recherche les publications à l'origine de la compréhension de l'intercalation ionique et du développement des batteries à haute densité indispensables pour les dispositifs électroniques mobiles et les véhicules électriques [8-11], deux problématiques sont concernées : des électrodes « légères » à large fenêtre électrochimique pour maximiser le voltage fourni ( $Li^+/Li$  : - 3,05 V), et des électrolytes, liquide ou solide, à forte conductivité ionique mais très faible conductivité électronique. En effet, pour éviter la polarisation des électrodes et maintenir l'efficacité, soit les électrodes, soit l'électrolyte doivent être liquides, et la surface de réaction doit être maximale. Les composés d'intercalation permettent, par leur double conductivité ionique et électronique, leur grande surface de réaction et pour certains leur large non-stœchiométrie, leur légèreté et leur grande stabilité électrochimique, de maximiser la densité d'énergie fournie.

#### Composés d'intercalation

L'utilisation du graphite comme électrode des fours électriques date d'Henri Moissan (prix Nobel 1906) et son usage dans des dispositifs électrochimiques était donc « naturel » comme collecteur de courant. L'insertion d'ions alcalins dans le carbone est connue depuis les années 1925 [12] et ce phénomène d'insertion d'ions, d'acides et de composés plus complexes fut largement étudiée [13-14], avec un regain d'attention dans les années 1970, y compris en France [5-6, 15-16], du fait de l'attention portée par les chercheurs des Bell Labs ou de Stanford, les leaders scientifiques de l'époque [16-17]. La thèse de Michel Armand portait sur les carbones intercalés et il effectua un séjour à Stanford dans le laboratoire de Robert Huggins, où se trouvait aussi M. Stanley Whittingham (Huggins est avec John B. Goodenough l'un des pionniers des études physiques de la conduction ionique après la découverte des propriétés superconductrices de l'alumine bêta). La démonstration de l'insertion du lithium dans le graphite date des années 1950 [17]. Les travaux du groupe de Jean Rouxel à Nantes sur l'intercalation dans les chalcogénures lamellaires [18], mais aussi ceux de Jean Galy et Michel Pouchard à Bordeaux sur les oxydes de vanadium dans le laboratoire de Paul Hagemuller, datent de 1967-1968 (*tableau*) [19]. Ils constituent le terreau

sur lequel se développeront les batteries au lithium. Au tournant des années 1960-1970, l'effort de recherche est mis sur le développement des batteries au sodium (Na liquide/alumine bêta solide/ $NaS_x$  liquide), plus performantes que la solution lithium et pouvant ainsi permettre le stockage d'énergie et les voitures électriques, à l'initiative aux États-Unis du laboratoire Ford Motor à Schenectady (W.L. Roth *et coll.*), en France des laboratoires de Marcoussis de la CGE/SAFT (Y. Lazennec, R. Desplanches, A. Le Méhauté...) et de l'ENSCP-CECM à Vitry (R. Collongues *et coll.*), et au Japon, seul pays où la production industrielle s'est réalisée [9].

La solution alternative – électrodes solides/électrolyte liquide – utilise les travaux des années 1960 sur les électrolytes non aqueux (esters : diméthyle, éthylène ou propylène carbonates) [1], adaptés à l'incorporation et à la diffusion des ions  $Li^+$ . Au meeting de Belgirate de 1972 [10], Michel Armand présente l'intérêt des électrodes « rocking-chair » comme le graphite pouvant accepter réversiblement l'incorporation et la désincorporation d'ions et l'accent est mis par les différents groupes sur le  $TiS_2$  découvert par le groupe de Jean Rouxel. L'ammoniac liquide, le n-butyl lithium ou des mélanges  $LiClO_4$ -esters sont utilisés comme électrolyte : il faut empêcher l'oxydation explosive du lithium ! Pour limiter ce risque réel, toujours présent [20] – de nombreuses explosions sont connues à l'époque dans les laboratoires –, les manipulations doivent se faire en boîtes à gants sans trace d'oxygène ; un alliage Li-Al est utilisé pour l'électrode négative en remplacement du lithium pur. Armand se tournera vers des polymères, l'oxyde de polyéthylène (PEO), pour limiter ces problèmes de sécurité. En 1975, Whittingham dépose le premier brevet pour Esso (devenu Exxon Research) [21], curieusement en Belgique et en français. Il est vrai que dans les articles antérieurs de Rouxel, l'intercalation n'était pas électrochimique [18, 22].

#### Brevets et politique industrielle

Si l'antériorité de Whittingham en termes de brevet est claire, elle ne l'est pas sur le plan scientifique, et cela à plusieurs étapes. Nous l'avons vu avec  $TiS_2$ . Ce composé breveté, les équipes françaises se focalisent sur  $NiPS_3$  et  $FePS_3$  et déposent un brevet le 19 février 1977, mais un brevet américain de Whittingham a, vu les réglementations différentes, une antériorité au 19 avril 1976 ! Au début des années 1980, la CGE avec les laboratoires de Marcoussis dispose d'un portefeuille de brevets concernant les matériaux pour batteries lithium, mais sa filiale SAFT développe la batterie Ni-Cd au fort impact commercial [23]. Mais il n'y a pas en Europe de producteurs de petite électronique portable comme au Japon (les baladeurs de Panasonic, Sony, etc. équipés par des batteries fabriquées par Yuasa) et SAFT, ayant un bureau au Japon, vend son portefeuille de brevets à Yuasa. Michel Armand, Jean-Michel Chabagno et Michel Duclot déposent de leur côté un brevet en 1980 [11], mais là aussi, en raison d'une divulgation prématurée, la démarche fait l'objet d'un litige avec le

Tableau - **Les principaux jalons sur la route des batteries au lithium.** Ce tableau présente les étapes vers les batteries modernes à haute densité d'énergie. Le travail fondateur de J.T. Kummer (Ford Motor Co Lab) sur l'échange ionique dans l'alumine bêta de 1967 (déjà noté dans l'« à propos » sur la voiture électrique [8]) est à nouveau mis en exergue [1] car il montre que les ions peuvent diffuser aussi vite dans un solide que dans un sel fondu et atteindre des densités d'énergie de plus de 1 000 Wh/kg [9]. La réunion de Belgirate (Italie) organisée en 1972 par Van Gool avec le support de l'OTAN [10] fut le creuset où en quelque sorte naquit la batterie au lithium avec les présentations de Brian C.H. Steele et Michel Armand. Le lecteur intéressé peut trouver les interviews des principaux acteurs français et étrangers, dont M.S. Whittingham et M. Armand, réalisés en 2001 par la philosophe Bernadette Bensaude-Vincent [11].

Date	Pays	Composé	Auteurs	Motivation/Applications Remarques
1926 1938	Allemagne	Graphite	K. Fredenhagen, G. Cadenbach	Structure, intercalation ( $K^+$ )
			W. Rüdorff, U. Hofmann	
1965		NaCrS <sub>2</sub>	W. Rüdorff <i>et al.</i>	
1967	Italie	ZrHPO <sub>4</sub> , nH <sub>2</sub> O	G. Alberti	Purification de solutions aqueuses (nucléaire, santé)
	États-Unis		A. Clearfield	
	France, Bordeaux	Li <sub>x</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	J. Galy, M. Pouchard	Structure, intercalation
	États-Unis	Alumine bêta	J.T. Kummer <i>et al.</i> , brevet Ford	Échange ionique, batteries Na/ $\beta$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /NaS <sub>x</sub> pour véhicules
1968	France, Nancy	Graphite	A. Hérold <i>et al.</i>	Structure, intercalation
1969	Allemagne	TiS <sub>2</sub>	R. Ruthard, A. Weiss	Structure
	Nantes, France	K <sub>x</sub> TiS <sub>2</sub>	J. Rouxel <i>et al.</i>	Structure
> 1971	France, Nantes	K <sub>x</sub> ZrS <sub>2</sub> , Na <sub>x</sub> TiS <sub>2</sub> , M <sub>x</sub> SnS <sub>2</sub>	J. Rouxel <i>et al.</i>	Structure, Li <sup>+</sup> et Na <sup>+</sup> intercalation
	France, Paris, Marcoussis	Alumine bêta	CGE (SAFT)/CECM, R. Collongues <i>et al.</i>	Batteries
1972- 1973	Japon, RCA Labs	TiS <sub>2</sub>	T. Takahashi, O. Hamada	Magnétisme, piles
	États-Unis, Esso	TiS <sub>2</sub>	B.G. Silbernagel <i>et al.</i>	Structure
	États-Unis, Bell Labs	H <sub>x</sub> TaS <sub>2</sub>	F.J. DiSalvo, D.W. Murphy <i>et al.</i>	Superconductivité, diffusion
	États-Unis, Exxon	LiTiX <sub>2</sub> , NaTiX <sub>2</sub>	B.G. Silbernagel <i>et al.</i>	
	France, Grenoble	M <sub>x</sub> /Graphite/CrO <sub>3</sub>	M. Armand <i>et al.</i> , stage à Stanford (laboratoire de R. Huggins)	Batteries « rocking-chair » Belgirate Nato Meeting
	Grande-Bretagne, Imperial College	Électrodes, électrolytes	B.C.H. Steele	Belgirate Nato Meeting Fast-ion transport in solids (W. Van Gool, Ed, North Holland)
	États-Unis, Japon	Li/Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	Différentes sociétés	Piles de pacemakers
1974	Paris, France	Sulphures	O. Gorochov	Intercalation et non-stœchiométrie
1975	États-Unis, Exxon	M <sub>x</sub> TX <sub>2</sub>	M.S. Whittingham	Brevet belge Batteries à base de chalcogénures
		M <sub>x</sub> TX <sub>2</sub>	B.M.L. Rao, R.W. Francis	Structure, intercalation
	France, SAFT	Li/SOCl <sub>2</sub>	J.-P. Gabano	Batteries militaires
	États-Unis	Ni/H <sub>2</sub>		Batteries spatiales
	États-Unis, Zenith Radio Corp.	M <sub>x</sub> WO <sub>3</sub>	H.N. Hersh <i>et al.</i> , B.W. Faugham <i>et al.</i>	Afficheur électrochromes
Bells Lab	M <sub>x</sub> TX <sub>2</sub> , n-butyl lithium	F.J. DiSalvo <i>et al.</i>	Batteries (tests)	
1976	États-Unis, Exxon	Li <sub>x</sub> /Na <sub>x</sub> TiX <sub>2</sub> NiPS <sub>3</sub> , FePS <sub>3</sub>	M.S. Whittingham, B.M.L. Rao <i>et al.</i>	Cathode Brevet américain 1976
	États-Unis, Env. Impact	Li <sub>x</sub> TiS <sub>2</sub>	G.L. Holleck, J.R. Driscoll	Batteries
	CGE, Nantes, Grenoble	Électrodes Li/Al Électrolyte : LiClO <sub>4</sub> /éthers	J. Rouxel, M. Armand, A. Le Méhauté	Batteries, électrochimie
1977	CGE, Nantes, Grenoble	NiPS <sub>3</sub> , FePS <sub>3</sub> Li <sub>x</sub> FeS <sub>2</sub>	Brevet français 1977	
1979	États-Unis, Bell Labs		D.W. Murphy <i>et al.</i>	
>1980	Bordeaux	Oxydes et chalcogénides	M. Delmas <i>et al.</i>	Supercondensateurs solides
	Orsay	Électrolytes solides	M. Pham Thi, G. Velasco <i>et al.</i>	
	Paris	Instrument (analyseur d'impédances complexes)	I. Epelboin - Schlumberger	Solartron
1985	France	M <sub>x</sub> TX <sub>2</sub>	CNRS, SAFT/CGE, Elf-Aquitaine	Vente des brevets aux Japonais
	Japon, Asahi	Li/CoO <sub>2</sub>	A. Yoshino	Batteries

Bureau des brevets américain. Le brevet débouche sur un projet auquel collaborent le CNRS, la compagnie pétrolière Elf-Aquitaine et le service public d'électricité canadien Hydro-Québec. Ce projet vise la mise au point d'une batterie lithium-polymère pour les véhicules électriques. Avec Ballard, le Canada est aussi en avance sur les véhicules électriques motorisés par la pile à combustible à hydrogène [8]. Entre 1980 et 1986, une trentaine de brevets sont déposés. Puis en 1986, le CNRS cède la propriété des brevets à Elf-Aquitaine, qui à son tour les cède de nouveau à la compagnie japonaise, Yuasa. Hydro-Québec tente de faire valoir ses droits mais se trouve finalement obligé de collaborer avec Yuasa et de quitter Elf-Aquitaine [11].

## Sécurité

Le problème des explosions a été rencontré dès la conception des batteries au lithium. Akira Yoshino, récipiendaire du prix Nobel 2019, consacre son activité à renforcer la sécurité de la batterie lithium-ion [24]. Il promeut l'usage de structures particulières de carbone assurant une insertion réversible du lithium, c'est-à-dire selon le concept « rocking-chair » proposé par Armand dix ans auparavant, permettant d'atteindre 200 Wh/kg. En France, les polymères conducteurs sont testés. Le problème reste néanmoins présent [20].

## Une contribution involontaire ?

Ce survol met en évidence l'apport indiscutable des recherches effectuées en France sur la naissance des batteries au lithium, tant dans les laboratoires académiques de Nantes, Grenoble et Bordeaux qu'industriels (CGE/SAFT), et leur contribution au développement des produits par les sociétés étrangères Exxon puis Yuasa. Comme nous le mentionnions sur la problématique plus générale du financement de la recherche [8], le manque de niches clientes en Europe et la volatilité des politiques industrielles françaises – en particulier du fait de la séquence nationalisation-dénationalisation bouleversant les structures de décision – ont joué un rôle ; la volatilité des tutelles académiques a aussi conduit des acteurs majeurs à s'expatrier ou à changer de thématique. L'impact académique, pourtant fondateur, s'est estompé : les articles originaux ont été publiés en français ou dans des revues françaises qui ne sont pas numérisées et sont donc aujourd'hui ignorés. À l'opposé, les récipiendaires du prix Nobel sont les auteurs de « textbooks » ou d'articles de mise au point de qualité et au très fort impact dans les communautés concernées. Sans sa disparition prématurée [22], Jean Rouxel aurait-il été mis de côté par l'Académie Suédoise ?

- [1] Scientific background on the Nobel Prize in Chemistry 2019: lithium-ion batteries, [www.nobelprize.org/uploads/2019/10/advanced-chemistryprize2019.pdf](http://www.nobelprize.org/uploads/2019/10/advanced-chemistryprize2019.pdf); Voir aussi : Simon P., Prix Nobel 2019 : les batteries qui ont révolutionné notre quotidien, **2019**, 446, p. 7.
- [2] Gautherot N., Sur le galvanisme, *Ann. Chim.*, **1801**, 39, p. 203.
- [3] Planté G., Nouvelle pile secondaire d'une grande puissance, *C. R. Acad. Sci.*, **1860**.
- [4] Bichon J., Danot M., Rouxel J., Systématique structural pour les séries d'intercalaires  $MxTiS_2$  ( $M = Li, Na, K, Rb, Cs$ ), *C. R. Acad. Sci., Sér. C. Sci. Chim.*, **1973**, 276, p. 1283.
- [5] Armand M.B., Intercalation electrodes, in *Materials for Advanced Batteries*, NATO Conf. ser. (VI Mater. Sci.), D.W. Murphy, J. Broadhead, B.C. Steele (eds), Springer, **1980**, 2, p. 145.
- [6] Armand M., Touzain P., Graphite intercalation compounds as cathode materials, *Mater. Sci. Eng.*, **1977**, 31, p. 319.
- [7] Yao Y.-F., Kummer J.T., Ion exchange properties of and rates of ionic diffusion in beta alumina, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1967**, 29, p. 2453.
- [8] Colombar P., La demande sociale doit-elle piloter la recherche pour être efficace ?, *L'Act. Chim.*, **2020**, 448, p. 9.
- [9] Colombar P., Les superconducteurs ioniques : un liquide ionique dans un réseau solide, *L'Act. Chim.*, **2016**, 408-409, p. 159.
- [10] Van Gool W. (ed.), Fast ion transport in solids: solid state batteries and devices, *Proceedings of the NATO sponsored Advanced Study Institute on Fast Ion Transport in Solids*, Belgirate, Italy, 5-15 sept. 1972, American Elsevier, Amsterdam, **1973**.
- [11] [www.sho.espci.fr/spip.php?article8](http://www.sho.espci.fr/spip.php?article8)
- [12] Fredenhagen K., Cadenbach G., Die Bindung von Kalium durch Kohlenstoff, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1926**, 158, p. 249.
- [13] Rüdorff W., Hofmann U., Über Graphitsalze, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1938**, 238, p. 1.
- [14] Rene A., Ubbelohde J.P., Electrical anisotropy of synthetic metals based on graphite, *Proc. Roy. Soc. Lond. A*, **1972**, 327, p. 289.
- [15] Hérolid M., Réflexions sur la synthèse des composés lamellaires, *Mat. Sci. Eng.*, **1977**, 31, p. 1.
- [16] [https://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/144850/9/09\\_chapter%202.pdf](https://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/144850/9/09_chapter%202.pdf)
- [17] Monconduit L., Croguennec L., Dedryvère R., *Électrodes de batteries Li-ion : Matériaux, mécanismes et performances*, ISTE Editions, Londres, **2015**.
- [18] Danot M., Le Blanc A., Rouxel J., Les composés intercalaires  $K_xTiS_2$ , *Bull. Soc. Chim. France*, **1969**, 8 ; Le Blanc A., Danot M., Rouxel J., Sur l'insertion de métaux alcalins dans les structures de  $CdI_2$  du disulfure d'étain, *Bull. Soc. Chim. France*, **1969**, 1.
- [19] Casalat A., Lavaud D., Galy J., Hagenmuller P., Les bronzes oxygènes de vanadium de formule  $Cu_xV_2O_5$ . II. Mécanisme de conduction et degré d'oxydation du cuivre, *J. Solid State Chem.*, **1970**, 2, p. 544 ; Pouchard M., Hagenmuller P., Le système  $K_xV_2O_5$  : sur quelques nouvelles familles de bronzes oxygènes de vanadium, *Mater. Res. Bull.*, **1967**, 2, p. 799.
- [20] <https://fr.theepochtimes.com/batteries-au-lithium-lautre-frayeur-des-compagnies-aeriennes-3865.html>
- [21] Whittingham M.S., Batteries à base de chalcogénures, Brevet belge 815672, **1975**.
- [22] Jean Rouxel est décédé en 1998 ([www.lactualitechimique.org/L-apport-de-Jean-Rouxel-a-la-chimie](http://www.lactualitechimique.org/L-apport-de-Jean-Rouxel-a-la-chimie)).
- [23] Communication personnelle de A. Le Méhauté.
- [24] Yoshino A., The birth of the lithium-ion battery, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, p. 5798.

**Philippe COLOMBAN,**

Directeur de recherche émérite au CNRS, Laboratoire MONARIS (UMR 8233), Sorbonne Université, Paris.

\*philippe.colomban@sorbonne-universite.fr

