

Généralités sur les accumulateurs au lithium

II.1. Choix du lithium

Le lithium est l'élément solide le plus léger dans le tableau périodique (masse atomique 6,941 g/mol ; densité 0,53 g/cm³) et possède le potentiel électrochimique le plus faible de tous les métaux (-3,04 V vs électrode d'hydrogène standard). La haute capacité qui en résulte de par le poids et les tensions élevées de la cellule combinées à différents matériaux cathodiques en font le matériau d'électrode idéal pour les accumulateurs d'énergie chimique. Ainsi, différents types de batteries au lithium ont été découvertes par les chercheurs [8].

II.2. Différentes technologies :

Pour les accumulateurs au lithium, on distingue trois technologies selon la constitution de l'électrode négative et la composition de l'électrolyte.

II.2.1. Accumulateurs aux lithium-métal :

La technologie Lithium-métal a été commercialisée dans les années 1980. Le lithium métallique est utilisé comme électrode négative tandis que pour l'électrode positive on emploie un composé d'insertion de lithium, ce qui permet aux ions lithium Li⁺ de passer d'une électrode à l'autre [2].

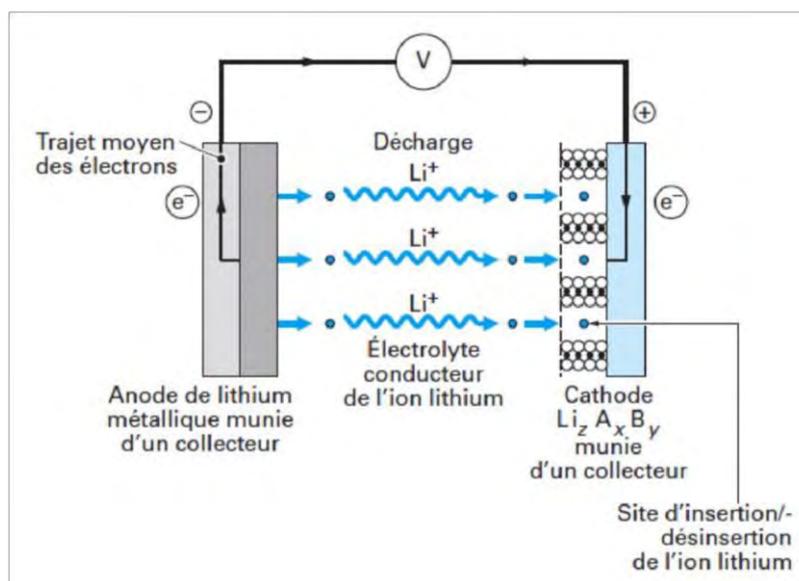


Figure 4: Principe de fonctionnement d'un accumulateur Li-métal [D]

Cette technologie donne lieu à une couche de passivation (isolation des grains de métal déposés sur l'électrode) non homogène (création de dendrites générant des courts-circuits

entre les deux électrodes donc des courants de fuite) [5]. Pour pallier à ce problème, l'électrolyte utilisé est une solution d'un sel de lithium dans un solvant organique ou plus favorablement un sel de LiAsF₆ (ce sel s'oppose à la création de dendrites et favorise la réversibilité du cyclage). [6]

Tableau 1: Caractéristiques d'éléments accumulateurs Li-métal [2]

Tension à vide	3,5V
Capacité spécifique théorique	3 862Ah.kg ⁻¹
Capacité spécifique pratique	de l'ordre de 1000Ah.kg ⁻¹
Densité énergétique massique	50Wh.kg ⁻¹
Durée de vie	nombre de cycles = 400

II.2.2. Accumulateurs au lithium-polymère :

Pour limiter la croissance des dendrites de lithium, Armand et coll. proposèrent en 1978 de remplacer l'électrolyte organique liquide par un électrolyte polymère à base de PEO (PolyEthyleneOxide) fondu chargé en sel de lithium, ce qui donna naissance aux batteries lithium-polymère. L'avantage de l'utilisation du lithium pur à l'anode est de pouvoir conserver une très grande capacité avec une telle technologie. D'autres types de polymère virent également le jour, dont des polymères hybrides (gels) pour lesquels une matrice polymérique abrite des solvants liquides ainsi que les sels de lithium. Ces types d'accumulateurs ont cependant un risque de court-circuit même si ce risque est minime [8].

II.2.3. Accumulateurs au lithium-ion :

La technologie Lithium-ion a été commercialisée par Sony en 1991 [5]. Le principe de fonctionnement décrit pour un accumulateur Li-ion est le même que celui d'un accumulateur Li-métal, à la différence près que l'électrode négative est un composé d'insertion, évitant ainsi le contact direct du Lithium à l'état métal avec l'électrolyte [10]. Il offre une grande densité d'énergie et une capacité importante.

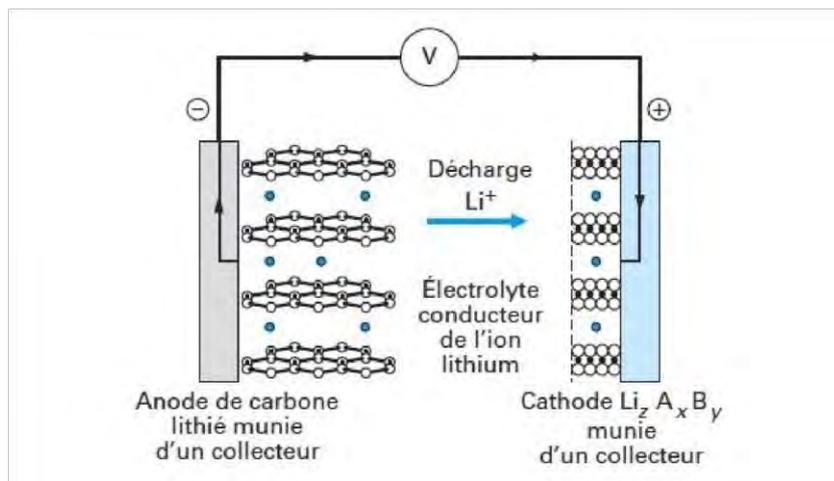


Figure 5: Principe de fonctionnement d'un accumulateur li-ion [2]

L'électrode négative est un matériau permettant l'insertion de lithium (principalement carboné) (**Tableau 2**) [2].

Tableau 2: Matériaux d'insertion anodiques pour accumulateur li-ion

Matériaux d'insertion anodiques	Capacité spécifique théorique
LiC ₆ (graphite)	372Ah.kg ⁻¹
Li _{0,5} C ₆ (coke)	185Ah.kg ⁻¹
LiWO ₂ (tungstène)	120Ah.kg ⁻¹
LiMoO ₂ (molybdène)	199Ah.kg ⁻¹
LiTiS ₂ (titane)	226Ah.kg ⁻¹
Li-Al	800Ah.kg ⁻¹

La capacité spécifique du carbone lithié (insertion de Li) est de 372 Ah.kg⁻¹, soit 10 fois moins que la capacité spécifique théorique du lithium à l'état métal, qui est de 3 862Ah.kg⁻¹. Comme pour l'électrode négative, l'électrode positive est un composé permettant l'insertion ou la désinsertion de l'ion Li+. Les matériaux d'insertion cathodiques sont: oxyde de

vanadium (V_6O_{13} ou V_2O_5), bronze de vanadium (LiV_3O_8), disulfure de titane (TiS_2), disulfure de molybdène (MnO_2), polymères (polyacéthylène, polypyrolle, polyaniline, polythiophène), oxydes de métaux de transition lithiés $LiCoO_2$, $LiNiO_2$ et $LiMn_2O_4$ (**Tableau 3) [2,3] Tableau 3: Matériaux d'insertion cathodiques pour accumulateur li-ion [2]**

Matériaux d'insertion cathodiques « haute tension »	Capacité spécifique pratique
$LiCoO_2$	$180Ah.kg^{-1}$
$LiNiO_2$	$220Ah.kg^{-1}$
$LiMn_2O_4$	$140Ah.kg^{-1}$

:

Tableau 4 : Caractéristiques d'un élément accumulateur li-ion [2]

Tension à vide	>3,5V
Capacité spécifique théorique	$370Ah.kg^{-1}$
Capacité spécifique pratique	$25 \text{ à } 40Ah.kg^{-1}$
Densité énergétique massique	$90 - 180Wh.kg^{-1}$
Densité énergétique volumique	$200 - 300Wh.dm^{-3}$
Durée de vie	nombre de cycles = de 500 à 1000
Températures d'utilisation	stockage : de $-20^{\circ}C$ à $+50^{\circ}C$ charge : de $0^{\circ}C$ à $+45^{\circ}C$ décharge : de $-20^{\circ}C$ à $+60^{\circ}C$
Rendement faradique global	entre 90 et 95%
Autodécharge	environ 0,3% par jour

II.3. Principe de fonctionnement :

Lors de la décharge, l'électrode négative (l'anode) est le siège d'une réaction d'oxydation conduisant à une libération d'électrons et d'ions Li^+ [11]. Les ions lithium traversent l'électrolyte pour s'intercaler dans le matériau hôte. Les électrons, acheminés par un collecteur de courant, transitent par le circuit extérieur (créant ainsi le courant électrique utilisable) pour participer à la réduction du matériau d'électrode positive (la cathode) [4]. Pendant la charge, la réaction inverse est imposée, conduisant à une oxydation du matériau d'électrode positive et une réduction de l'électrode négative. Le système revient à l'état initial si les réactions d'oxydoréduction sont parfaitement réversibles [12].

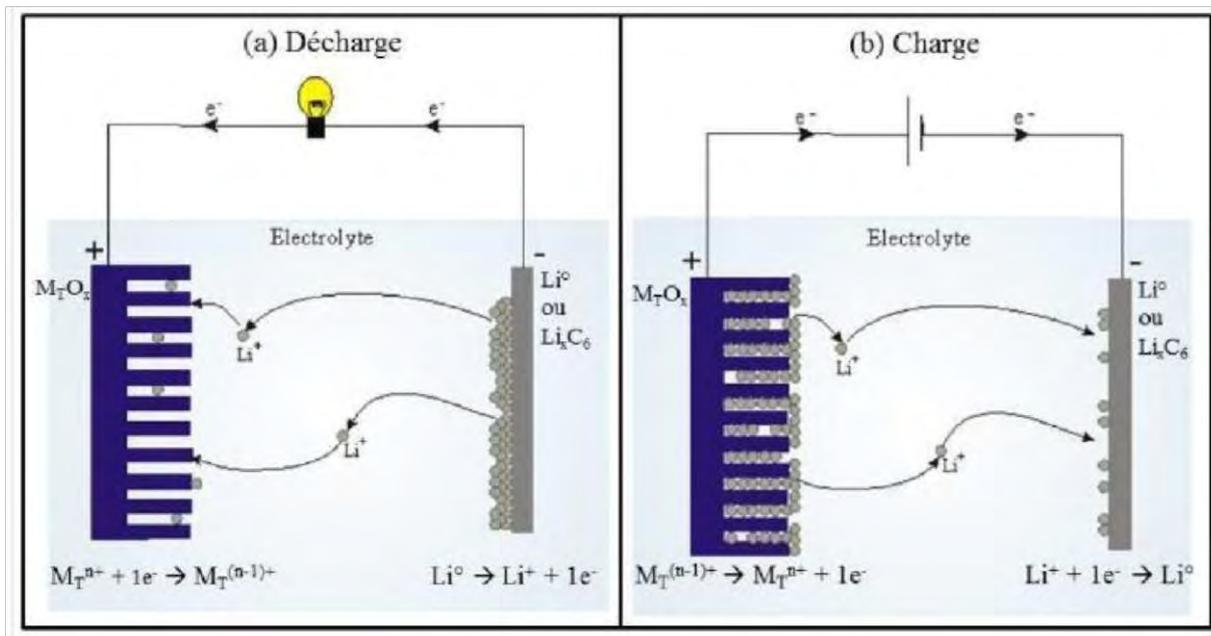
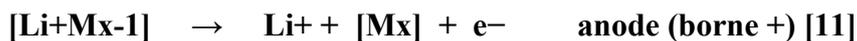


Figure 6: Principe de fonctionnement d'une batterie au lithium.

III. La technologie lithium-ion :

III.1. L'électrode négative :

Les matériaux d'électrode négative des batteries lithium-ion fonctionnent à bas potentiel c'est à dire proche de 0 V vs Li/Li^+ . Différents matériaux sont utilisés pour assurer le rôle d'électrode négative dans une batterie lithium-ion, mais les plus courants sont le carbone graphite C6 et le spinelle $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [10].

Le graphite présente un potentiel de réduction relativement bas (entre 0,85 V et 2,1 V vs Li^+/Li) et une capacité spécifique stable (372 mAh/g). Au cours de la première charge de la batterie, le graphite va être complètement lithié donnant ainsi lieu à des réactions de réduction des espèces présentes dans l'électrolyte à la surface de l'électrode et s'accompagne d'une consommation irréversible de lithium. Les produits issus de la réduction de l'électrolyte vont précipiter à la surface de l'électrode et former une couche de passivation hétérogène appelée SEI (Solid Electrolyte Interphase). Cette couche possède une bonne conductivité ionique, assurant ainsi les échanges des ions lithium entre le graphite et l'électrolyte [6,10].

Le titanate de lithium $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (~ 150 mAh/g) est utilisé comme électrode négative pour s'affranchir des réactions chimiques qui peuvent se produire entre la négative et l'électrolyte. [6,10]. La tension d'une telle électrode est inférieure à celle obtenue avec des électrodes négatives à base de carbone, mais elle permet d'ouvrir la voie à la formulation d'électrolytes qui ne contiennent pas de solvant ou de sel favorisant la formation d'une couche de passivation de bonne qualité.

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ est un matériau de structure spinelle où tous les sites sont occupés à l'exception des sites octaédriques. A la fin du processus d'intercalation, les ions lithium (maximum 8) sont insérés dans la maille dans les sites octaédriques. Simultanément, les atomes de lithium qui étaient situés initialement dans les sites tétraédriques se déplacent vers les sites octaédriques.

Le principal défaut de ce matériau est la faible conductivité électronique ($\sim 10^{-10}$ mS/cm) [10].

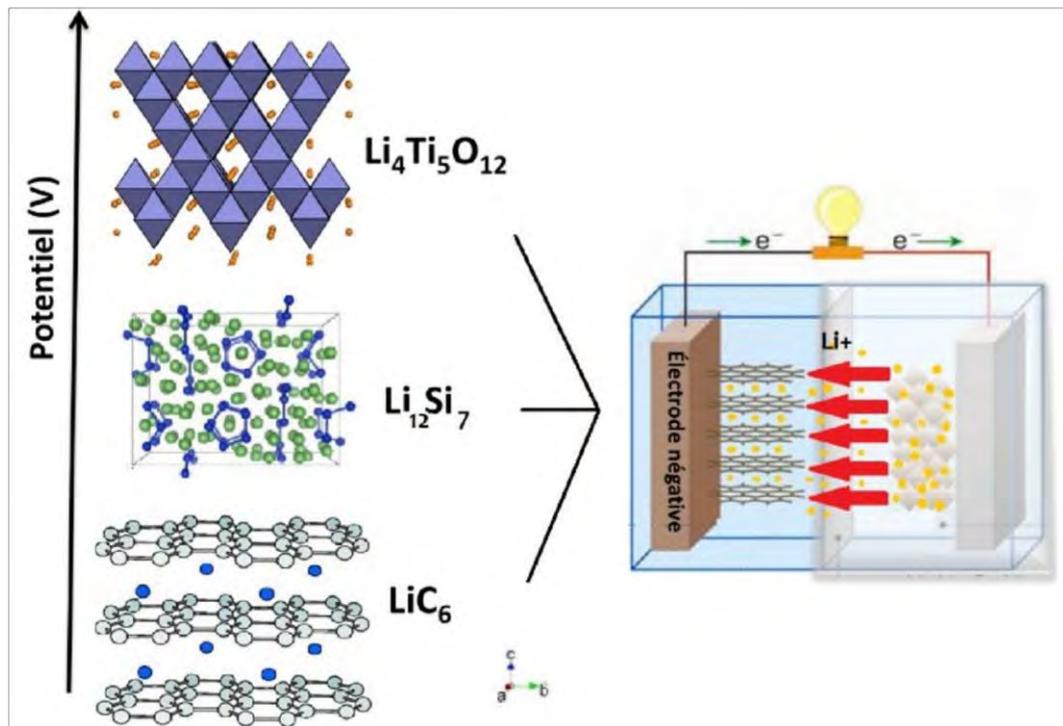


Figure 7: Récapitulatif de certaines structures de composés d'électrode négative sous la forme déchargée [6].

III.2. L'électrolyte :

Le rôle de l'électrolyte est de permettre un bon transport des ions lithium. Il doit donc avoir une conductivité ionique élevée et une conductivité électronique faible afin de limiter l'autodécharge. La plupart des électrolytes liquides anhydres utilisés dans les batteries à ions lithium sont composés d'un sel de lithium inorganiques dissous dans un mélange de solvants organiques particulièrement les carbonates.

Le premier électrolyte utilisé dans une batterie consistait en un mélange du perchlorate de lithium LiClO_4 dans du carbonate de propylène (PC) [10;11]. Mais le perchlorate de lithium étant dangereux et causant des problèmes de diffusion des ions lithium, il fut vite délaissé pour l'héxafluorophosphate de lithium LiPF_6 dans des solvants à base de carbonates linéaire et cyclique comme le carbonate de propylène (PC) et le carbonate de diéthyle (DEC) [6,10]. Plutard, le professeur Jun-Ichi Yamaki a proposé que le sel de lithium LiPF_6 soit plutôt dissout dans un mélange d'éthylène carbonate (EC) et de diméthyle carbonate (DMC). Cet

électrolyte possède d'excellentes propriétés notamment une conductivité ionique de 10 mS/cm et une fenêtre de stabilité allant de 1,1 à 5,1 V [6,].

Ensuite les recherches se sont concentrées plus récemment sur les liquides ioniques à température ambiante RTIL. Ils présentent une meilleure stabilité thermique mais leur haute viscosité diminue significativement la conductivité des ions lithium. Les candidats les plus prometteurs sont le liquide ionique à base d'imidazole, qui n'est malheureusement pas stable à 1,0 V vs Li^+/Li , et le pyrrolidium, un substitut stable électrochimiquement à 1 V. L'introduction du Bis-(trifluorométhane) sulfonimide de lithium $\text{Li}^+(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NSO}_2\text{CF}_3)$ – (LiTFSI) a été le point de départ des électrolytes polymères secs offrant une conductivité du lithium intéressante

(10^{-4} S/cm à 80°C), notamment lorsqu'il est intégré dans une matrice d'oxyde de polyéthylène (POE) [6]. Une option alternative à l'utilisation de l'électrolyte polymère sec est l'élaboration d'une membrane élastique constituée du co-polymère vinylidène fluorure/hexafluoropropylène (PVDF/HFP) imprégnée d'électrolyte liquide. Cette technologie porte le nom de PLiON et a été développée par les laboratoires Bellcore© en 1996 [6,12]. Elle est actuellement commercialisée sous licence dans plusieurs systèmes de stockage. Une autre alternative a aussi été développée, la gélification de l'électrolyte conventionnel (LiPF_6 / EC-DMC) dans une matrice de polymère, en l'occurrence du poly(acrylonitrile) (PAN) ou du poly méthacrylate de méthyle (PMMA), qui donne lieu aux électrolytes hybrides. Ces derniers demeurent toujours en développement. De ce fait, l'électrolyte liquide conventionnel $\text{LiPF}_6/\text{EC-DMC}$ demeure l'option la plus répandue dans les batteries commercialisées [6].

III.3. L'électrode positive :

Tout d'abord, le matériau d'électrode doit présenter un élément, comme un métal de transition, qui va participer aux réactions d'oxydoréduction lors de l'insertion et de l'extraction du lithium. Il va donc devoir réagir de manière réversible selon une réaction de type intercalation et doit posséder comme propriétés :

- une grande capacité d'insertion du lithium, de préférence un ion lithium par atome de métal de transition,
- une grande tension, limitée par l'électrolyte, afin de mener à un stockage énergétique important.

- l'insertion et l'extraction du lithium doivent se faire le plus rapidement possible afin d'obtenir de grandes densités de puissance
- le matériau doit également être un bon conducteur électronique, les métaux étant alors privilégiés, afin de permettre l'échange d'électrons entre le matériau d'électrode et le collecteur de courant lors des réactions électrochimiques et ne pas avoir à se limiter aux zones où un éventuel additif conducteur serait présent (noir de carbone, par exemple).
- La structure du matériau doit être stable lors des cyclages dans la gamme de potentiel testée. Notamment, la structure hôte ne doit pas être modifiée lors de l'intercalation du lithium, ou tout au moins ne pas s'effondrer.
- le matériau doit être à plus bas coût possible et non néfaste pour l'environnement. Face à cette contrainte, l'utilisation du fer comme métal de transition est extrêmement prometteuse mais ce dernier est limité en potentiel, une solution alternative étant le manganèse ou le nickel, malheureusement moins abondants, ou encore le cuivre.

L'exploration de matériaux pour électrodes positives a suscité des recherches plus approfondies.

De très nombreuses études portent sur LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$, LiMn_2O_4 , LiMnO_2 et LiFeO_2 qui fonctionnent à des potentiels élevés de l'ordre de 4V de façon à être compatible avec un électrolyte liquide. [4,5]

Trois classes de matériaux d'électrode positive sont majoritairement étudiées (Figure 8)

- ✓ les composés lamellaires avec une structure anionique compacte de type $\alpha\text{-NaFeO}_2$ ou presque compacte avec alternance de feuillets de lithium et feuillets de polyèdre du métal de transition (LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$, $\text{LiNi}_y\text{Mn}_y\text{Co}_{1-2y}\text{O}_2\dots$) (**figure 8 a**)
- ✓ les spinelles, cas particulier de composés lamellaires présentant une symétrie Fd-3m où les cations du métal de transition se trouvent dans tous les feuillets (**figure 8 b**);
- ✓ les structures ouvertes de types olivine ou similaires, de symétrie Pnma, comme les oxydes de vanadium et les phosphates de métaux de transition (**figure 8 c**).

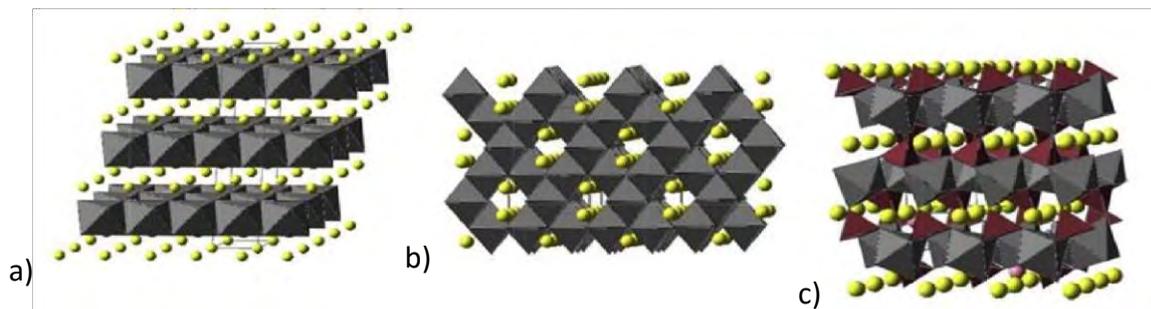


Figure 8: Types de structures des matériaux d'insertion d'électrodes positives III.3.1.

Oxydes Lamellaires :

Actuellement, les électrodes positives les plus utilisées dans les batteries commerciales à ions lithium sont des oxydes de métaux de transition LiCoO_2 ou LiNiO_2 . [10]

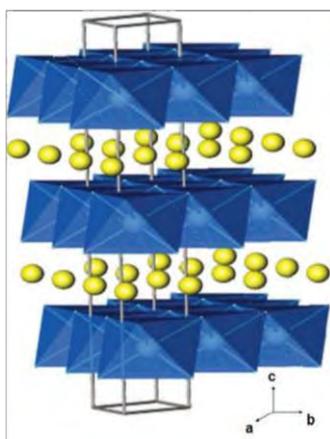


Figure 9: Structure lamellaire des composés Li_xTiS_2 , LiCoO_2 et LiNiO_2 représentant en jaune les ions lithium entre les feuillets d'oxydes ou de sulfures métalliques en bleu. L'empilement des métaux de transition dépend du type de métal et d'anions présents [6].

III.3.1.1. L'oxyde de cobalt lithié (LiCoO_2):

LiCoO_2 fut le premier oxyde lamellaire démontré une (des) insertion réversible du lithium, grâce aux travaux de Goodenough [13]. Ce composé cristallise dans la structure $\alpha\text{-NaFeO}_2$, selon un arrangement cubique face centrée dans lequel les cations du métal de transition occupent tous les sites octaédriques [6,13]. Les interactions ioniques sont minimisées par cet arrangement de couches (MO_2) [3]. Il est possible de désinsérer l'intégralité des ions lithium

en montant en potentiel, la délithiation ayant lieu vers 4 V vs Li⁺/Li. Cependant, de nouvelles phases apparaissent, dont certaines sont métastables, rendant impossible une réversibilité acceptable, et limitant la délithiation à 0,5 lithium par ion cobalt, que ce soit pour des raisons de sûreté ou de cyclage. La capacité effective baisse alors jusqu'à la valeur de 138 mAh.g⁻¹. Il faut noter que le cobalt est plus coûteux et moins disponible que d'autres métaux de transition comme le manganèse, le nickel ou le fer. De plus, il n'est pas aussi stable que d'autres matériaux car la présence du cobalt seul peut conduire à une dégradation des performances de la cellule en cas de surcharge.

III.3.1.2. L'oxyde de nickel lithié (LiNiO₂) :

Après la découverte du LiCoO₂, les recherches se sont intensifiées sur les oxydes de métaux de transition et s'orientent rapidement sur LiNiO₂, dont on pensait qu'il réagirait de la même manière mais à plus haut potentiel puisque y a une similitude entre les deux structures [10]. Elle est certes moins coûteuse et présente une meilleure densité énergétique (l'énergie volumique est supérieure de 15 % alors que l'énergie massique est supérieure de 20 %). Le problème majeur de cette électrode réside dans sa stabilité chimique et électrochimique. LiNiO₂ est une électrode moins ordonnée que l'électrode de cobalt car des ions nickel occupent des sites cristallographiques qui devraient être occupés par les ions lithium. C'est pourquoi, pour tirer le meilleur parti des deux électrodes précédemment citées, des électrodes de type LiNi_{1-x}Co_xO₂ (x ~ 0,2) ont été développées.

Les recherches se portèrent alors sur des métaux de transition plus abondants, moins coûteux et si possible moins nocifs pour l'environnement, comme le manganèse ou le fer. Les travaux sur les oxydes de fer ne portèrent pas réellement leurs fruits, contrairement à ceux sur le manganèse.

En effet, même si peu de succès fut rencontré pour l'oxyde LiMnO₂ à cause de son instabilité thermodynamique, le très stable LiMn₂O₄, de structure spinelle et issu de la semi-délithiation de LiMnO₂ a tenu toutes ses promesses.

III.3.2. Spinelles :

Les spinelles sont des matériaux présentant une formule AB₂O₄, et portent le nom du minéral MgAl₂O₄. En électrochimie et plus particulièrement dans le domaine des accumulateurs Li-ion, on parle du composé LiMn₂O₄ ainsi que toutes ses substitutions. Ce matériau présente une structure spinelle dans laquelle les ions lithium occupent les sites tétraédriques et les ions manganèse les sites octaédriques. Ceci implique que l'insertion-désinsertion se fait au sein

d'un réseau à trois dimensions (plutôt qu'à deux dimensions dans le cas des électrodes présentées précédemment). Ces matériaux présentent une bonne conductivité (conductivité électronique : 10^{-4} S.cm⁻¹, diffusivité Li⁺ : 10^{-9} cm².s⁻¹). Les spinelles sont généralement plus stables que les composés lamellaires, grâce à la présence du couple Mn⁴⁺ /Mn³⁺ et surtout grâce à sa structure ouverte (3D), mais certains dopages peuvent diminuer ces propriétés, notamment en ce qui concerne l'utilisation du nickel. [11]

Thackeray et coll. ont essayé de remplacer totalement le manganèse par d'autres métaux de transition, ce qui a donné lieu à d'autres spinelles comme LiV₂O₄ ou encore LiCo₂O₄.

Cependant, les meilleures performances sont obtenues par substitution d'une partie seulement du manganèse. On a recensé des matériaux susceptibles de monter à haut potentiel de type

Li_xMyMn_{2-y}O₄ (M=Ni, Co, Fe, Cr, ...). [6]

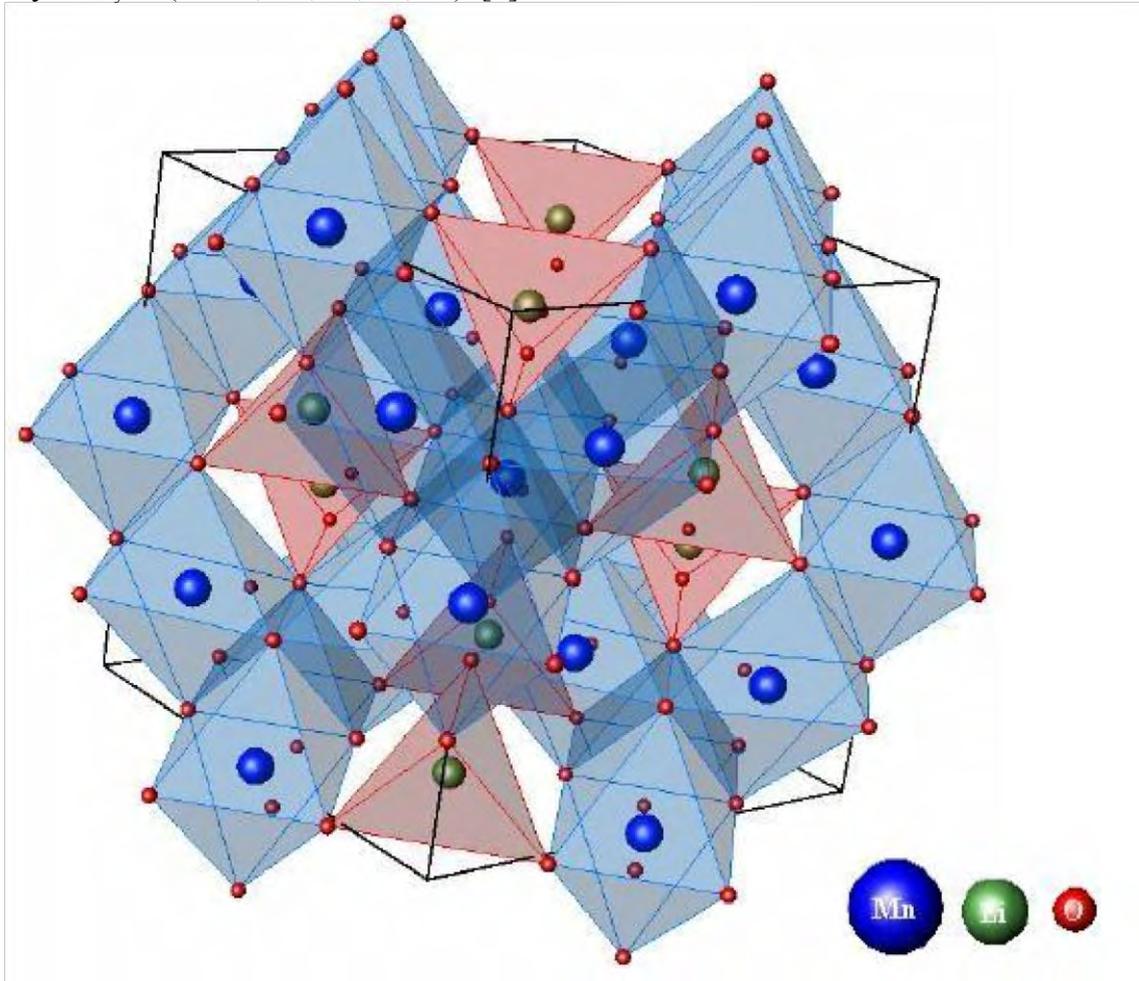


Figure 10: Structure cubique spinelle de LiMn₂O₄.

Bien que présentant une capacité plus faible que les oxydes lamellaires, les spinelles sont tout de même de très bons candidats comme matériaux de cathode, notamment en raison de leur

potentiel élevé, du bas coût et de la non-toxicité du manganèse. De nombreux travaux ont donc cherché à optimiser ce matériau tant du point de vue de sa stabilité ou de sa perte de capacité après cyclage par de nombreuses techniques, ce qui en fait un matériau très utilisé dans le véhicule électrique et en particulier chez Renault.

III.3.3. Olivine (Phosphates de métaux de transition):

Les phosphates LiMPO_4 (M représentant un métal de transition) sont des matériaux qui ont la particularité de présenter une structure de type olivine dans laquelle les ions phosphore occupent les sites tétraédriques, le métal de transition, les sites octaédriques et les ions lithium forment une chaîne selon la direction $[010]$. Le phosphate le plus utilisé est le LiFePO_4 (160 mAh/g). Délithié, il forme FePO_4 ce qui implique que l'ion fer (II) est oxydé en ion fer (III)

[6;10]. LiFePO_4 possède donc une structure olivine, où l'oxygène forme une maille hexagonale distordue et dans laquelle les ions Li^+ et Fe^{2+} occupent une moitié des sites octaédriques et P^{5+} un huitième des sites tétraédriques. La distance entre les ions Fe et O est plus grande que pour un octaèdre FeO_6 classique, les répulsions électrostatiques entre Fe et P affaiblissent cette liaison, ce qui augmente le potentiel.

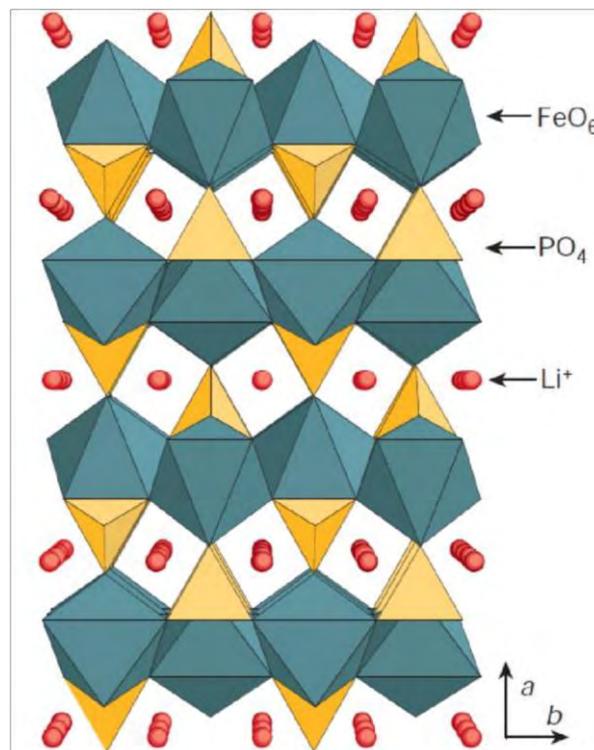


Figure 11: La structure du composé LiFePO_4 observée dans la direction $[001]$. Les octaèdres FeO_6 , présentés en bleu, partagent un côté dans le plan (b, c) . Les tétraèdres PO_4 sont donnés en jaune et les ions lithium en rouge. [6]