

# Le stockage de l'énergie électrochimique en technologie Lithium-ion

par Ivan T. LUCAS et Antonin GAJAN

**Mots clés :** batterie Li-ion ; pile et batterie au lithium ; accumulateur électrique ; matériau d'insertion ; intercalation ; électrolyte organique ; capacités spécifiques ; puissance spécifique ; densité énergétique ;

**Prérequis :** réactions chimiques d'oxydoréduction, pouvoir oxydant/réducteur, équation de Nernst, pile/électrolyseur ; électrolyte ; courbes intensité-potentiel ; bases de chimie du solide (orbitales moléculaires, diagramme de bandes) ; bases de thermochimie (phase, solution solide).

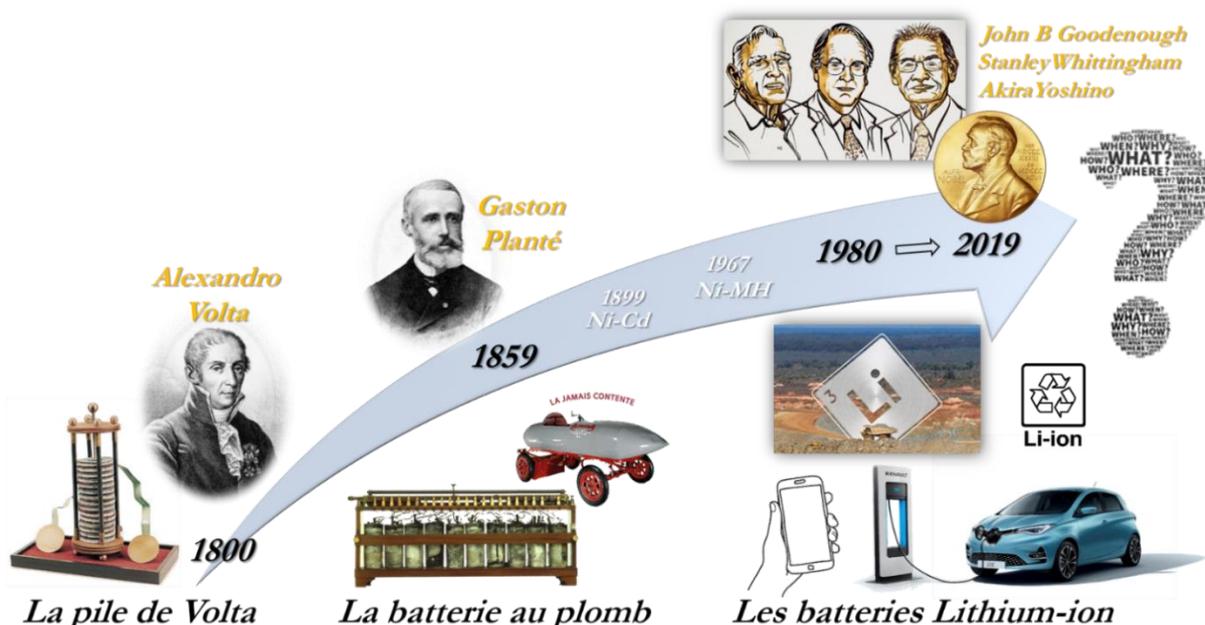
## Un mot sur les auteurs :



Ivan T. LUCAS est Maître de Conférences à Sorbonne université et enseigne la thermo(électro)chimie, la cinétique électrochimique et la spectroscopie au niveau licence et master (CAPT, MEEF) ainsi qu'à l'agrégation interne. Sa recherche au laboratoire Interface et Systèmes Electrochimiques (LISE) porte sur le développement de méthodes analytiques permettant le diagnostic des matériaux en fonctionnement, dont les matériaux d'électrode pour les batteries au lithium, en collaboration notamment avec l'industriel SAFT.



Antonin GAJAN, doctorant, effectue ses travaux de thèse au LISE en collaboration avec l'industriel SAFT/Total (Julien DEMEAUX) sur la caractérisation par spectroscopie Raman excitée des interfaces électrode/électrolyte au niveau de matériaux de cathode haute-tension (LNMO) utilisés en technologie Li-ion.



Crédits images : CNAM, Niklas Elmehed, Renault, Financial Times,

L'article ci-après est le deuxième article du dossier. Le lecteur est invité à consulter le premier article, intitulé [La réactivité du lithium à l'origine de performances électriques extraordinaires](#), au préalable.

## 2-La technologie Li-ion

### Un mécanisme de type « rocking-chair »

La découverte et l'utilisation de matériaux d'insertion des ions lithium dans les batteries (qui permet l'échange des ions lithium dans un mouvement de balancier entre l'anode et la cathode pendant les cycles de charge et décharge) explique la très bonne tenue en cyclage des batteries Li-ion (réversibilité de la réaction d'insertion assurée au cours des cycles). L'utilisation de ces matériaux a aussi permis d'augmenter la sécurité des systèmes (pas de formation de dendrites, pas d'emballement thermique), à condition bien sûr de contrôler en charge la tension appliquée au matériau. Si la tension n'est pas bien contrôlée, il y a risque de dépôt de lithium métallique sur l'anode en graphite à potentiel inférieur à 10 mV vs  $Li^+/Li$  et risque de formation de phases très réactives avec l'électrolyte au sein du matériau de cathode ( $LiCoO_2$ : LCO) porté à très haut potentiel.

Dossier Le stockage de l'énergie électrochimique en technologie lithium-ion - article 2  
Ivan Lucas et Antonin Gajan, CultureSciences-Chimie, 2021

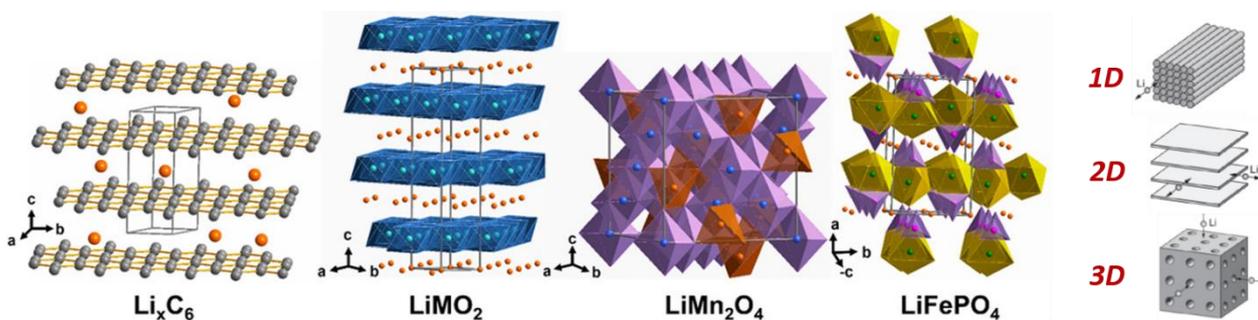
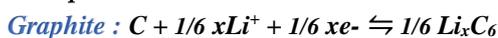
## Les mécanismes réactionnels électrochimiques

Différents mécanismes d'insertion du lithium au sein de matériaux hôtes peuvent intervenir :

① **Intercalation** - De par sa faible taille, l'ion lithium peut s'intercaler de façon réversible dans des matériaux hôtes comme ceux à **structure lamellaire** en remplissant les sites interstitiels vacants tout en préservant leur structure (*réaction ou transformation topotactique*). Ces matériaux, comme le carbone graphite, les chalcogénures de métaux de transition ( $TaS_2$ ,  $TiS_2$ ,  $MoS_2$ ) ou bien les oxydes de métaux de transition lamellaires ( $LiMO_2$  avec  $M : Mn, Co, Ni$ ) présentent une structure en feuillets (structure maintenue par de fortes liaisons ioniques) liés entre eux par des liaisons faibles (de type Van der Waals) qui permettent l'intercalation de l'ion  $Li^+$  puis son extraction dans un « mouvement de respiration » de la structure. Également, les matériaux à structure **spinel** ( $LiMn_2O_4$ ) ou bien **olivine** ( $LiFePO_4$ ), permettent l'intercalation réversible du lithium.

Au sein de ces différents matériaux, les cations de métaux de transition (**TM**) sont coordonnés 4 et/ou 6 fois avec les anions (oxygène) ou ligands. Le nombre de sites vacants au sein desquels le cation  $Li^+$  peut être hébergé (en position soit octaédrique, soit tétraédrique, soit trigonal prismatique : TP) mais également les possibles chemins de diffusion (diffusion **2D** pour des composés lamellaires, **3D** pour des composés type spinelle  $Li_xMn_2O_4$  et en **1D** pour les matériaux olivine) dépendront de la structure obtenue (voir figure 2). L'intercalation du cation  $Li^+$  doit être compensée par l'injection d'une charge négative dans la structure (l'électron) et est donc accompagnée par une diminution du degré d'oxydation du métal de transition.

**Exemple :**



**Figure 2 :** Différents composés d'intercalation du lithium (orange) à **structure lamellaire** dont le graphite ( $Li_xC_6$ ) et les oxydes de métaux de transition ( $LiCoO_2$ , constitués de plans parallèles formés par des octaèdres  $CoO_6$ ) permettant une diffusion du lithium selon deux dimensions (**2D**), à **structure spinelle** ( $LiMn_2O_4$ ) constitués d'octaèdres  $MnO_6$  (violets) formant un réseau **3D** de diffusion des ions lithium (tétraèdres  $LiO_4$  oranges) et à **structure olivine** ( $LiFePO_4$ ) à diffusivité **1D** constitués d'octaèdres  $FeO_6$  (jaunes) et de tétraèdres  $PO_4$  (violets). Schémas repris de *ACS Cent. Sci.* 3, 10 (2017) 1063-1069. On peut citer également les composés à **structure tavorite**  $LiMXO_4Y$  (avec  $X : P, S$  et  $Y : F, O, OH$ ), **triplite** ( $LiMSO_4F$ ) et **KTP** ( $Li_2M(SO_4)_2$ ). Voir structures sur le site du [Réseau sur le stockage électrochimique de l'énergie](#).

② **Conversion** - Certains composés de métaux de transition ( $CoO$  à structure « sel » par exemple) ne présentant pas de sites interstitiels vacants peuvent tout de même « héberger » du lithium lors de réactions dites de conversion. Lors de ces réactions, **au moins deux électrons** peuvent être transférés au centre métallique, se trouvant alors réduit jusqu'à son degré d'oxydation zéro, contrastant avec les réactions d'intercalation pour lesquelles en général au maximum un seul électron est transféré.  $M_aX_b + (bn)Li \rightleftharpoons aM + bLi_nX$  avec  $M$  le métal de transition,  $X$  l'anion ( $X = F, O, S, N, P$ ) et  $n$  l'état d'oxydation de  $X$ . Ces réactions se traduisent par une dispersion de nanodomains métalliques  $M$  au sein d'une matrice de  $Li_nX$ . La structure est donc détruite et reconstruite à chaque cycle. Des matériaux tels que  $FeF_3$  peuvent procéder à l'insertion du lithium par des réactions d'intercalation ( $LiFeF_3$ ) et conversion successives ( $Fe^0$ ).

**Exemples :**

le sulfure de cobalt (+II) :  $\text{CoS} + 2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}^\bullet + \text{Li}_2\text{S}$ ,

le fluorure de fer (+III) :  $\text{FeF}_3 + 3\text{Li}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^\bullet + 3\text{LiF}$

l'oxyde de ruthénium (+IV) :  $\text{RuO}_2 + 4\text{Li}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ru}^\bullet + 2\text{Li}_2\text{O}$

le phosphure de nickel (+VI) :  $\text{NiP}_2 + 6\text{Li}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}^\bullet + 2\text{Li}_3\text{P}$

③ **Alliage** – Lors de la réduction électrochimique de sels de lithium sur la plupart des métaux (Al, Zn, Ga, Ag, Pt, Au, Pb, Sn ... exceptés Cu et Ni) et métalloïdes (Si, Ge, Sb, Te) utilisés comme matériaux d'électrode, des réactions d'alliage avec le lithium ont lieu selon la demi-équation électronique  $M + x\text{Li}^+ + x\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}_xM$ , bouleversant considérablement la structure du matériau hôte. Ces matériaux hôtes subissent alors une expansion de volume qui peut être très importante, jusqu'à 300% pour le silicium, 100% pour l'étain, se traduisant par une « pulvérisation » électrochimique de l'électrode. Dès 2005, Sony a commercialisé une batterie reposant sur une réaction d'alliage avec le composite Sn-Co-C (Batterie « Nexelion »), suivi par Panasonic/Matsushita en 2012 avec des électrodes négatives à base de silicium. Ces batteries ont été depuis retirées du marché (mauvaise tenue en cyclage à haute température). En 2016, des anodes composites en graphite avec 10% de silicium ont été proposées (batterie des Tesla Model 3).

**Exemples :**

Silicium :  $\text{Si} + 15/4\text{xLi}^+ + 15/4\text{x}\text{e}^- \rightleftharpoons 1/4\text{Li}_{15-\text{x}}\text{Si}_4$

Etain :  $\text{Sn} + 22/5\text{xLi}^+ + 22/5\text{x}\text{e}^- \rightleftharpoons 1/5\text{Li}_{22-\text{x}}\text{Sn}_5$

④ **Déplacement** – Dans le cas de réaction de déplacement, le lithium réagit avec le composant A d'un composé  $AM_y$ , tandis que l'autre composant M est déplacé ou chassé (extrudé) de la structure à sa surface sous forme de dendrites macroscopiques (par exemple dans le cas de  $\text{Cu}_{2,3}\text{V}_4\text{O}_{11}$ ). Par rapport à la réaction de conversion, la réaction de déplacement présente souvent une hystérésis de tension plus faible en raison d'une cinétique plus rapide.

**Exemples :**

Vanadate à base de cuivre  $\text{Cu}_{2,33}\text{V}_4\text{O}_{11}$  :

$\text{Cu}^{+I}_{1,22}\text{Cu}^{+II}_{1,11}\text{V}^{+V}_{2,56}\text{V}^{+IV}_{1,44}\text{O}_{11} + 6\text{Li}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}_6\text{V}_4^{+IV}\text{O}_{11} + 2,33\text{Cu}$  (260 mA.h.g<sup>-1</sup>)

Phase de « Chevrel » :  $\text{Cu}_4\text{Mo}_6\text{S}_8 + 4\text{Li}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}_4\text{Mo}_6\text{S}_8 + 4\text{Cu}$

**La réversibilité du processus d'insertion/désinsertion du lithium mais aussi sa cinétique (charge extraite/injectée par seconde) ainsi que la polarisation (hystérésis de tension entre charge et décharge) dépendront du mécanisme considéré.**

### Capacité spécifique (gravimétrique)

La capacité spécifique est la charge électrique pouvant être délivrée par gramme de matière active. Dans le système international, on l'exprime en C.g<sup>-1</sup> mais en pratique on utilise plutôt l'unité mA.h.g<sup>-1</sup>. La conversion s'effectue ainsi :

$$C.g^{-1} = C.s^{-1}.s.g^{-1} = A.h \times 3600.g^{-1} = mA.h.g^{-1} \times 3,6$$

**Calcul :** à partir de la masse molaire du matériau hôte M et de la stœchiométrie du matériau lithié, avec F la constante de Faraday (96485 C.mol<sup>-1</sup>) :

$$C_{\text{Hôte}} (C.g^{-1}) = \frac{n_{e^-} \cdot F}{M_{\text{Hôte}}}$$

$$C_{\text{Hôte}} (mA.h.g^{-1}) = \frac{n_{e^-} \cdot F}{3,6 \cdot M_{\text{Hôte}}} = \frac{26800 n_{e^-}}{M_{\text{Hôte}}}$$

**Lithium : Li**  $\rightleftharpoons \text{Li}^+ + \text{e}^-$

$$C_{\text{Li}} = \frac{26800}{6,94} = 3862 \text{ mA.h.g}^{-1}$$

Capacité théorique la plus élevée !

**Graphite : C + 1/6Li**  $\rightleftharpoons 1/6\text{LiC}_6$

12 g de graphite (1 mole), réagissant en proportions stœchiométriques avec le lithium en échangeant 1/6 e-, nécessitent une charge (F/6) de 16080,8 C (A.s ↔ A.h/3600) soient 4,467A.h et donc 372 mA.h.g<sup>-1</sup>

$$C_{\text{Graphite}} = \frac{26800 \cdot \frac{1}{6}}{12} = 372 \text{ mA.h.g}^{-1}$$

**Silicium : Si + 15/4Li**  $\rightleftharpoons 1/4\text{Li}_{15}\text{Si}_4$

$$C_{\text{Si}} = \frac{26800 \cdot \frac{15}{4}}{28,08} = 3579 \text{ mA.h.g}^{-1}$$

**LCO : LiCoO<sub>2</sub>**  $\rightleftharpoons \text{CoO}_2 + \text{Li}^+ + \text{e}^-$

$$C_{\text{LCO}} = \frac{26800}{97,9} = 274 \text{ mA.h.g}^{-1}$$

**LFP: LiFePO<sub>4</sub>**  $\rightleftharpoons \text{FePO}_4 + \text{Li}^+ + \text{e}^-$

$$C_{\text{LFP}} = \frac{26800}{157,7} = 170 \text{ mA.h.g}^{-1}$$

**NMC : LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>**  $\rightleftharpoons \text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2 + \text{Li}^+ + \text{e}^-$

$$C_{\text{NMC}} = \frac{26800}{96,5} = 279 \text{ mA.h.g}^{-1}$$

## Qu'est-ce qu'un matériau d'électrode à « haute énergie » ?

Plusieurs critères déterminent les performances énergétiques d'un matériau et donc de la batterie, parmi lesquels :

- sa **capacité de rétention réversible** (stockage) du lithium mise en relation avec sa masse ou son volume (capacité spécifique) qui correspond à la charge  $Q$  stockée
- son **potentiel électrochimique  $E(V)$**  de fonctionnement par rapport au lithium
- sa **conductivité électrique** (percolation électronique<sup>1</sup>)
- et sa **conductivité ionique** (vitesse de diffusion du lithium ; la cinétique d'extraction/insertion dépend du mécanisme mis en jeu) qui va déterminer la charge délivrable par seconde (l'intensité du courant) et donc la puissance disponible (**puissance spécifique  $W.kg^{-1}$** ).

Les matériaux composés d'éléments légers (ceux des quatre premières périodes du tableau périodique), donc à haute capacité spécifique seront privilégiés et particulièrement les **métaux de transition** avec leurs états de valence multiples qui généreront autant de sites de stockage du lithium.

### Diagramme de Ragone

Ces diagrammes permettent d'évaluer les performances énergétiques de différents systèmes en mettant en relation la **puissance accessible** (l'accélération d'un véhicule) et l'**énergie** (son autonomie). Les performances du moteur à combustion n'ont pas encore été égalées !

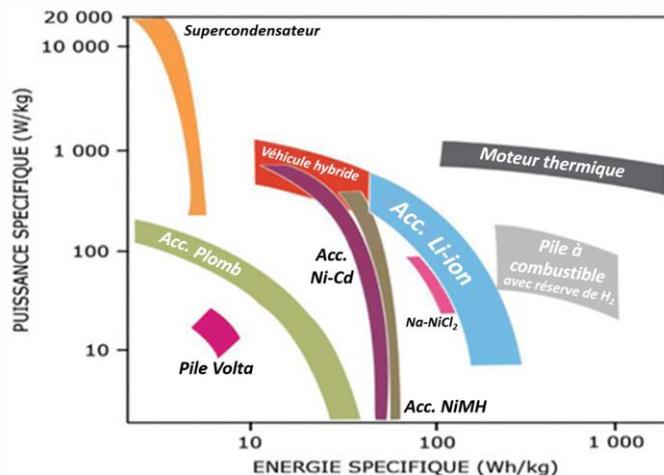


Image adaptée de « L'énergie : stockage électrochimique et développement durable » par J.M. Tarascon <https://books.openedition.org/cdf/408>.

## Comment identifier/créer des matériaux à haute énergie ?

On se limitera ici à la description des composés à intercalation, notamment ceux de cathodes. L'insertion et la désinsertion de lithium dans un matériau d'électrode par une réaction électrochimique d'intercalation nécessite deux processus : l'injection/l'extraction à la fois d'un **ion  $Li^+$**  dans/de la structure hôte et d'un **électron** dans/des orbitales  $d$  du métal. La **structure cristalline et la structure électronique** du matériau détermineront l'énergie nécessaire pour extraire/injecter l'ion  $Li^+$  de la structure et oxyder/réduire le centre métallique : c'est-à-dire le potentiel électrochimique du matériau d'électrode.

 **Choix du métal de transition** - Le potentiel électrique d'un matériau composé d'un métal de transition est d'autant plus élevé qu'il est difficile d'arracher les  $e^-$  provenant des orbitales  $d$  du métal. De façon générale, le potentiel associé à des métaux appartenant à une même période augmente (sauf pour  $Fe^{2+}$ ) avec leur numéro atomique

### Energie, Puissance, Tension, Charge...

L'énergie électrique  $E(J)$  pouvant être délivrée par une batterie (ou puissance  $P$  en Watt ou  $Joule.s^{-1}$  fournie pendant une durée  $t$ ) dépend de la tension  $U(V)^*$  entre les deux électrodes et de la charge  $Q(C)$  pouvant être extraite selon la relation :

$$E = \int_0^t P \cdot dt = U \int_0^t i \cdot dt = U \cdot Q$$

La charge  $Q$  est limitée par l'électrode négative ou positive présentant la capacité  $C$  (mA.h) la plus faible.

La tension n'est en réalité pas constante, elle varie au cours du fonctionnement de la batterie étant donné que les potentiels de chaque d'électrode dépendent du contenu en ions lithium dans chaque matériau (voir « Profils de charge/décharge »).

\* la tension  $U(V)$  diffère de la différence de potentiel  $\Delta E(V)$  entre les électrodes : voir encart « Polarisation »

<sup>1</sup> Au sein des électrodes qui sont un mélange composite épais (100 $\mu$ m) et poreux de matière active, de carbone et d'agent polymère liant, les électrons échangés entre le collecteur de courant et les grains de matière active doivent traverser l'épaisseur de l'électrode en suivant des chemins de conduction dont la longueur dépend de la position du grain de matériau actif, on parle de percolation électronique. Il en est de même pour l'électrolyte (dont les ions) qui doit imprégner l'ensemble des pores de l'électrode par percolation ionique.

<sup>2</sup> Le composé Fe ( $Fe^{2+} : [Ar]3d^6$ ) fournit une tension inférieure à celle du composé Mn ( $Mn^{2+} : [Ar] 3d^5$ ) par rapport à  $Li^+/Li$ , car l'énergie redox de  $Fe^{2+/3+}$  se déplace en raison de l'énergie d'appariement du sixième électron. Pour plus de détails, se référer à l'article de T. [Muraliganth and A. Manthiram J. Phys. Chem. C, Vol. 114, No. 36, 2010.](#)

par diminution du rayon atomique<sup>3</sup> (pour  $LiMPO_4$  :  $M = Fe$ : 3,4V <  $Mn$ : 4,1V <  $Co$  : 4,8 V <  $Ni$  : 5,1V). De même il augmentera pour des éléments d'une même colonne quand la période diminue (les électrons des orbitales 3d sont plus fortement liés au métal que ceux des orbitales 4d). Ainsi, la substitution partielle de  $Mn$  par  $Ni$  dans  $LiMn_2O_4$  ( $LMO$ ) pour donner  $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$  ( $LNMO$ ) permet d'augmenter sensiblement le potentiel de fonctionnement.

 **Choix des anions** - La différence d'**électronégativité** entre le métal de transition et un anion ou ligand anionique détermine le caractère de la liaison, covalent, iono-covalent ou ionique. Ainsi, le remplacement de l'oxygène par des **groupes polyanioniques** ( $BO_3^- \rightarrow SiO_4^- \rightarrow PO_4^{3-} \rightarrow SO_4^{2-}$ ) d'électronégativité supérieure (**effet inductif**) renforce le caractère ionique de la liaison métal-anion, ce qui a pour effet d'abaisser le niveau d'énergie des orbitales 3d inoccupées du métal et donc d'élever le potentiel électrochimique (4V pour  $LiCoO_2$  contre 4,8 V pour  $LiCoPO_4$ ). L'introduction de groupes  $-OH$  et  $-F$  peut renforcer cet effet (cas des fluoro-et hydroxo phosphates et sulfates :  $LiMPO_4F$  et  $LiMSO_4F$ ). La compacité de la structure et donc la densité du matériau augmentent avec le nombre de liaisons ioniques.

 **fem et structure électronique** - Dans le diagramme de bande d'un matériau (densité d'état  $N$  en fonction de l'énergie  $\epsilon$ ), le potentiel électrique est donné par la position du **niveau de Fermi**  $E_F$  (plus haut niveau d'énergie rempli par des  $e^-$ ). La force électromotrice de la batterie ( $fem$ ) correspondra donc à l'écart entre les niveaux de Fermi de la cathode et de l'anode, par exemple un oxyde de métal de transition (TM) et du lithium métallique (voir Figure 3a). A l'état chargé, les électrons peuvent être alors spontanément transférés des orbitales de l'électrode négative (2s du lithium ou 2p du graphite) aux orbitales 3d du métal de transition du matériau d'électrode positive via un circuit électrique extérieur ; cette réaction spontanée de décharge voit le niveau de Fermi du matériau de cathode augmenter (par remplissage des orbitales d) et celui du matériau d'électrode négative diminuer, la  $fem$  diminue donc au cours de la décharge. Pendant la charge, si les niveaux de Fermi des matériaux d'électrode positive et négative croisent respectivement la  $HOMO$  et/ou la  $LUMO$  de l'électrolyte, il y aura oxydation et/ou réduction de l'électrolyte (voir figure 3a).

### *HOMO/ LUMO et fenêtre de stabilité de l'électrolyte*

*Pendant la charge de la batterie, les électrons sont transférés des orbitales 3d du métal de transition (électrode positive) aux orbitales du matériau d'électrode négative (2s du lithium ou 2p du graphite), augmentant et diminuant les niveaux de Fermi respectifs des matériaux.*

- Si le niveau de Fermi de l'électrode (-) passe au-dessus de la  $LUMO^*$  de l'électrolyte, il y a réduction de l'électrolyte et formation de la **SEI**.
- Si le niveau de Fermi du matériau d'électrode (+) passe en-dessous de la  $HOMO^*$  de l'électrolyte, il y aura oxydation de l'électrolyte et formation de la **CEI**.

*Ceci est observé lors de la charge de matériaux d'électrode (-) en dessous de 0,8V (pour le graphite) et (+) au-delà de 4,5V par rapport à  $Li^+/Li$  soit -2,2V et +1,5V par rapport à  $H^+/H_2$ .*

*L'écart entre la  $HOMO$  et la  $LUMO$  de l'électrolyte correspond à la fenêtre électrochimique de stabilité de cet électrolyte, dépendante de sa composition. Au-delà il y aura consommation de charges ( $e^-$  et  $Li^+$ ) de façon irréversible.*

*\*  $LUMO$  est l'acronyme anglais de Lowest Unoccupied Molecular Orbital, qui désigne l'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée*

*$HOMO$  est l'acronyme anglais de Highest Occupied Molecular Orbital et désigne l'orbitale moléculaire la plus haute occupée.*

## Les profils de charge/décharge en plateau ou en « S »

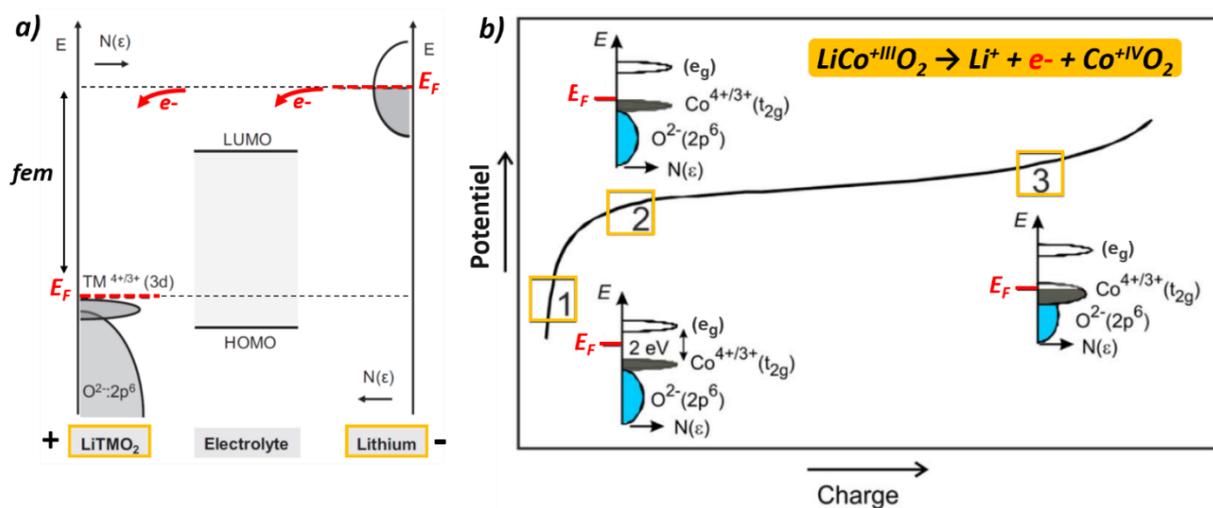
Les spinelles  $LiMn_2O_4$  ( $LMO$ ),  $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$  ( $LNMO$ ) et  $Li_4Ti_5O_{12}$  ( $LTO$ ) et le matériau à structure olivine  $LiFePO_4$  ( $LFP$ ) montrent des **plateaux** en potentiel qui contrastent avec les **profils pentus** (en forme de « S ») observés avec les matériaux lamellaires (tels que  $LiCoO_2$  noté  $LCO$ ,  $Li(Ni,Mn,Co)O_2$  noté  $NMC$ ,  $Li(Ni,Co,Al)O_2$  noté  $NCA$ ). Au sein des spinelles par exemple, les oxygènes sont arrangés de façon compacte dans les trois dimensions formant un ensemble robuste, alors qu'ils forment des plans 2D empilés de façon lâche dans les matériaux lamellaires. Lors de l'insertion/extraction du lithium, les matériaux spinelles robustes subissent des distorsions de structure négligeables, expliquant la conservation en énergie des sites et la valeur constante du potentiel électrochimique observée (plateau). Pour ces matériaux spinelle et olivine, le mécanisme d'insertion sur le plateau de potentiel est dit **biphasé**, étant donné que deux phases lithiées et

<sup>3</sup> Les électrons de valence sont d'autant plus fortement liés au noyau et le potentiel d'oxydoréduction d'autant plus électropositif que le rayon atomique est petit.

délithiée coexistent, l'une progressant au dépend de l'autre selon la charge ou la décharge. Pour les matériaux lamellaires, le mécanisme sera de type **solution solide** sur l'ensemble de la gamme de concentration en lithium dans le matériau.

Dans le spinelle  $Li_xMn_2O_4$ , un profil à deux plateaux sera observé car les ions  $Li^+$  sont insérés au niveau des sites tétraédriques pour  $x \leq 0,5$  et octaédriques pour  $x \geq 0,5$ , et ce à des potentiels distincts (4,3 et 3,1 V respectivement) car l'insertion de  $Li^+$  dans les octaèdres «  $LiO_6$  » nécessite moins d'énergie que dans les tétraèdres «  $LiO_4$  » plus petits.

**Relation avec la structure électronique du matériau** – L'évolution du potentiel en fonction de la quantité d'ion  $Li^+$  et donc d' $e^-$  présents dans la structure (pendant la charge ou la décharge) est fonction de la structure de bande du matériau. Par exemple pour  $LCO$  (voir figure 3b) à l'état déchargé (zone 1),  $E_F$  est situé au-dessus des états occupés par les orbitales  $3d$  de  $Co$  et les orbitales  $2p$  de  $O$ , c'est-à-dire dans la bande d'énergie interdite (« *band gap* »), le matériau a initialement un comportement de type semi-conducteur. Lors de la charge (zone 2), le niveau de Fermi atteint la bande de valence (comportement métallique), cette situation correspond au début du plateau de délithiation. Au fur et à mesure de la charge, la structure électronique est sujette à des changements tels que l'élargissement de l'état de l'orbitale  $3d$  de  $Co$  en raison de l'augmentation de l'hybridation des orbitales  $3d$  de  $Co$  avec les orbitales  $2p$  de  $O$  (zone 3).

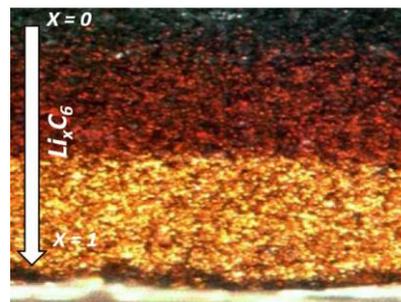


**Figure 3 : a) Origine de la *fem* d'une batterie** : celle-ci correspond à l'écart entre les niveaux de Fermi  $E_F$  de la cathode (+) et l'anode (-), qui sont respectivement ici un oxyde de métal de transition (TM) et du lithium métallique. Les électrons peuvent être spontanément transférés du lithium à  $LiTMO_2$  mais aussi à l'électrolyte ; **b) Evolution du potentiel de cathode pendant la charge de  $LiCoO_2$  ( $LCO$ )** – Pour ces matériaux lamellaires dont le mécanisme de désinsertion des ions lithium est de type **solution solide** sur l'ensemble de la gamme de concentration en lithium dans le matériau, la variation de potentiel est continue (pas de plateau) ; le niveau de Fermi diminue en effet progressivement au sein du diagramme de bande de  $LCO$  montrant les orbitales  $2p$  de  $O$ , et les orbitales  $3d$  de  $Co$  ( $t_{2g}$ ) initialement remplies et ( $e_g$ ) au-dessus non remplies. Adapté de G. Cherkashinin *et al.*, *Journal of The Electrochemical Society*, **166** (2019) A5308-A5312.

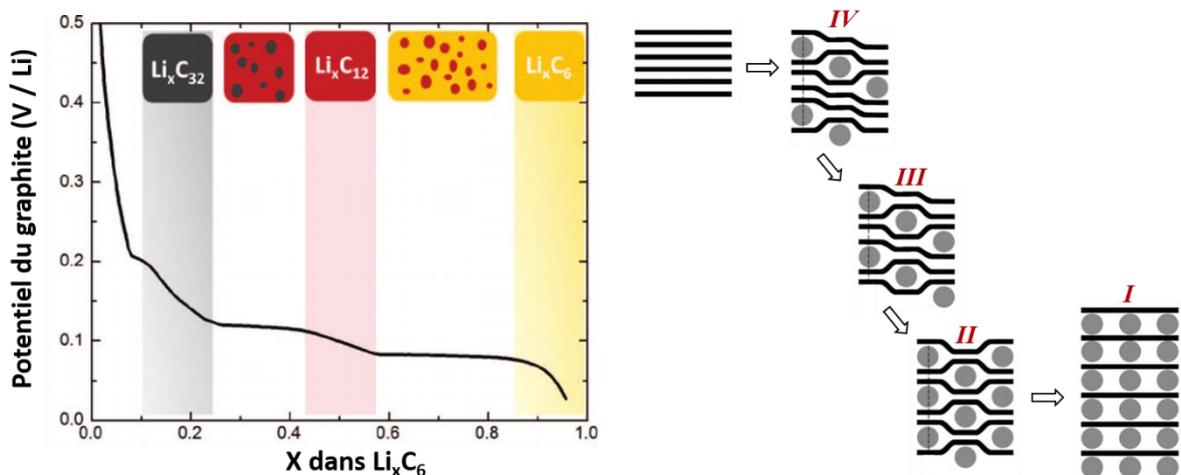
## Le profil charge/décharge en escalier du graphite

En dépit de sa structure lamellaire, qui pourrait impliquer un mécanisme de (dé)lithiation de type solution solide, et donc une variation continue du potentiel, le profil de charge/décharge du graphite montre plusieurs degrés ou paliers qui correspondent à un changement de structure du graphite associé à la formation successive de phases désordonnées (solutions solides) et ordonnées (monophasées ou biphasées). Les différentes phases formées successivement lorsque le degré de lithiation du graphite varie (de  $Li_xC_{32}$  jusqu'à  $LiC_6$ ) sont nommées selon l'arrangement des ions lithium tous les  $n$  plans de graphène (la phase **IV** correspondant à 4 feuillets de graphène séparant les ions  $Li^+$  intercalés et la phase **I** correspondant à un feuillet entre chaque  $Li^+$ ). L'ordre des phases indiquées sur la figure 4 est indicatif, puisque la lithiation débute par la formation d'une solution solide désordonnée (telle un liquide noté  $I_L$ ) dans laquelle les ions  $Li^+$  occupent tous les entre-feuillets. Le changement de structure du graphite durant la lithiation est associé à un changement de couleur noire à dorée ( $LiC_6$ ).

### Structure de bande et couleur du graphite lithié



Un changement de couleur du graphite de noir à doré est observé durant la lithiation car le changement de structure associé modifie la structure de bande du matériau et la façon dont la lumière est absorbée et réémise en fonction de la longueur d'onde. Image adaptée de Chem. Phys. Letters 485 (2010) 265.



**Figure 4 : Courbe de décharge du graphite** (électrode négative) entre 0,5 V et 10mV vs  $Li^+/Li$  faisant apparaître différents degrés ou paliers correspondant à un changement de structure du graphite en fonction du taux de lithiation  $x$ . La formation successive de phases distinctes ordonnées et désordonnées (solution solide) nommées de **I** à **IV** selon la fréquence d'occupation des entre-feuillets par les ions  $Li^+$  au sein de ces phases, explique ce profil en escalier. Figure adaptée de J. Electrochem. Soc., 159 (2012) A2029.

## Quelques matériaux notoires et leurs propriétés

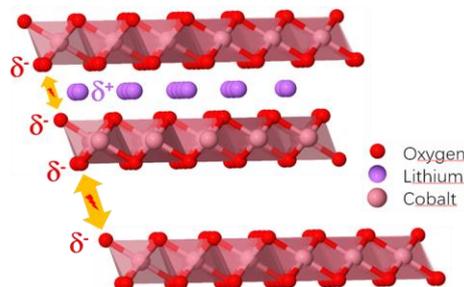
**(+) Oxydes de structure lamellaire  $LiMO_2$**  – Pour le premier commercialisé, **LCO**, seule la moitié de la capacité est exploitable (échange réversible de seulement 0,5  $Li^+$ , soit 140 au lieu des 275 mA.h.g<sup>-1</sup> théoriquement accessibles) au risque d'oxyder l'anion  $O^{2-}$  en dioxygène gazeux et également l'électrolyte. Les substitutions partielles du cobalt dès le début des années 2000 par le nickel et le manganèse dans **NMC** ( $Li(Ni,Mn,Co)O_2$ ) et par le nickel et l'aluminium dans **NCA** ( $Li(Ni,Co,Al)O_2$ ) ont ainsi permis de stabiliser l'oxyde.

**(+) Composés polyanioniques à structure olivine  $MXO_4$**  - Le plus célèbre d'entre eux  $LiFePO_4$ , noté **LFP**, découvert par J. Goodenough, a été introduit dès 2007 sur le marché (batterie LFP/C par la compagnie A123). Le LFP est en effet bon marché, non toxique, stable, et sa plage de fonctionnement est dans le domaine de stabilité de l'électrolyte organique. En revanche sa densité énergétique est plus faible que pour les oxydes lamellaires (expliquée par un voltage faible de 3,45 V et la masse inactive des polyanions : 170 mA.h.g<sup>-1</sup>). Le matériau olivine  $LiCoPO_4$ , noté **LCP**, avec un potentiel redox bien supérieur (4,8V) et une capacité théorique de 167 mA.h.g<sup>-1</sup> est un matériau prometteur dont les performances en cyclage ne sont cependant toujours pas satisfaisantes. D'autres matériaux polyanioniques tels que les phosphate et sulfate de métaux de transition cristallisant sous les **structures tavorite  $LiMXO_4Y$**  (avec  $X : P, S$  et  $Y : F, O, OH$ ), **triplite  $LiMSO_4F$**  ou **KTP  $Li_2M(SO_4)_2$**  font l'objet d'attentions particulières. Le composé  $LiFeSO_4F$  (**LFSF**) à structure tavorite par exemple, présente un potentiel plus élevé que celui de LFP (3,9 V).

### La stabilité des oxydes lamellaires

La possibilité de cristalliser ou non un composé sous forme lamellaire est conditionnée par l'intensité des répulsions électroniques entre feuillets opposés composés d'anions chalcogénures ( $S^{2-}$ ,  $Se^{2-}$ ,  $Te^{2-}$  ou  $O^{2-}$  par exemple).

La stabilité des composés chalcogénure M-X type  $TiS_2$  peut ainsi s'expliquer par la nature covalente de la liaison M-X qui affaiblit les répulsions entre les groupements X de feuillets voisins.



Adapté de : [https://www.chemtube3d.com/lib\\_lco-2/](https://www.chemtube3d.com/lib_lco-2/)

A l'opposé, peu d'oxydes cristalliseront sous forme lamellaire de par la **forte électronégativité de l'oxygène** (forte densité électronique sur les O, répulsions fortes entre feuillets) :

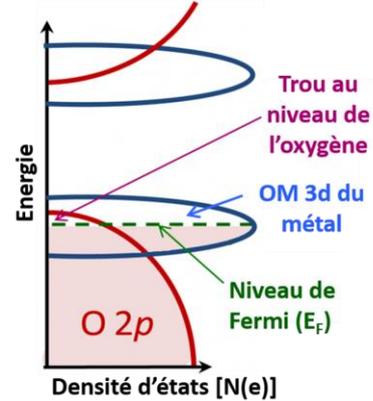
- La stabilisation de la structure  $V_2O_5$  peut être expliquée par le degré d'oxydation élevé du vanadium (+V) qui attire la charge négative de l'oxygène.
- Pour  $LiCoO_2$ , c'est l'ion  $Li^+$  qui écrante les répulsions électroniques entre feuillets et permet la stabilisation.

**(+) Spinelle** - Grâce à son potentiel élevé (4,2V), l'abondance et la non-toxicité du manganèse, le composé  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (LMO) est très intéressant mais souffrait initialement de deux problèmes : la dissolution du matériau (dismutation du  $\text{Mn}^{(+III)}$  en  $\text{Mn}^{(+IV)}$  solide et en composés de  $\text{Mn}^{(+II)}$  solubles dans l'électrolyte) avec migration des espèces  $\text{Mn}^{(+II)}$  vers l'anode (phénomène de « *cross-talk* ») et un broyage électrochimique au fur et à mesure des charges-décharges à cause d'une distorsion répétée du réseau cristallin (changement structural de *spinelle* vers *sel* par **effet Jahn-Teller**) et changement de volume associé (10%). Les substitutions partielles du manganèse (par *Al, Cr, Co, Ni*) et de l'oxygène (par *F*) permettant d'éviter cette transition structurale ont permis d'améliorer les performances en cyclage. Avec une tension de fonctionnement de 4,8 V et une capacité théorique de 147 mA.h.g<sup>-1</sup>, le matériau  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  (LNMO) fait aujourd'hui l'objet d'une attention particulière, en dépit de sa propension à oxyder l'électrolyte.

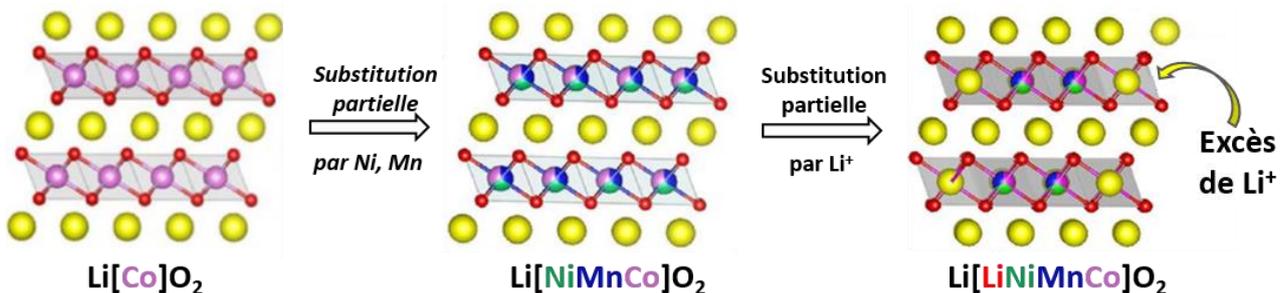
**(+) Matériaux lamellaires dits « Li-rich »** - La substitution partielle des cations de métaux de transition (*Ni, Co, Mn*) par le cation lithium dans les composés lamellaires  $\text{LiMO}_2$  conduit à la formation de phases riches en lithium  $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ . Les matériaux résultant (*Li-rich NMC* par exemple) montrent une capacité supérieure (280-310 mA.h.g<sup>-1</sup>), un potentiel de fonctionnement relativement élevé (3,7 V), résultant en une énergie spécifique élevée de 900 W.h.kg<sup>-1</sup>. Ces performances sont expliquées par un phénomène d'oxydoréduction cationique classique du(des) métal(aux) de transition, couplé à un phénomène **d'oxydation de l'oxygène du réseau**, dit anionique (formation d'espèces  $\text{O}_2^{n-}$ ). Cette classe de matériaux introduite dès 1993 (groupe de M. Thackeray) montre une chute progressive du potentiel redox lors du cyclage et une perte de capacité importante qui s'explique par une forte migration cationique (dans les sites interstitiels tétraédriques) associée à une transition structurale (*lamellaire* vers *spinelle/sel gemme*) et par une oxydation irréversible de l'oxygène.

### Le cas LCO

Lors de la décharge profonde de  $\text{LiCoO}_2$  (délithiation), le niveau de Fermi diminue jusqu'à atteindre les orbitales 2p de O, donnant lieu à une oxydation de  $\text{O}^{2-}$  en gaz dioxygène, donc à une perte irréversible d'oxygène, associée à une oxydation de l'électrolyte. Cela explique qu'on ne puisse tirer profit de toute la capacité théorique de ce matériau (extraction de la moitié seulement du lithium) au risque de déstabiliser la structure.



Adaptée de <https://books.openedition.org/cdf/4852>



**Figure 5 :** Evolution des matériaux lamellaires type  $\text{LiCoO}_2$  (LCO : 145mA.h.g<sup>-1</sup>) depuis leur introduction dans les années 1990s, avec substitution partielle des métaux de transition *Co* par *Ni* et *Mn* dans les années 2000s (matériau *NMC* : 170 mA.h.g<sup>-1</sup>) puis plus récemment substitution partielle des cations de métaux de transition *Co, Ni, Mn* par le cation *Li*<sup>+</sup> (**Li-rich NMC** : 270 mA.h.g<sup>-1</sup>). Adapté de *J. Electrochem. Soc.*, 162 (2015) A2490.

 **(-) Coté anodique** – Les matériaux d'électrode négative ont des capacités supérieures à celles des matériaux d'électrode positive et sont donc moins limitants. Si le graphite est toujours largement utilisé, de nouvelles anodes composites voient le jour, introduisant des mélanges de graphite et de silicium micrométrique à hauteur de 50 % en composition, permettant ainsi un stockage de 20% d'énergie supplémentaire (partenariat *Sila Nanotechnologies* – Daimler - et BMW). Le matériau spinelle **LTO** :  $Li_4Ti_5O_{12}$ , en dépit de sa faible tension de fonctionnement 1,55V vs  $Li^+/Li$ , est intégré comme matériau d'anode nanostructurée dans les **batteries lithium-titanate** (2,4 V contre 3,7 V pour les *LIBs* conventionnelles). C'est un matériau très sûr (pas de risque de dépôt de lithium et de dendrites à courant de charge élevé), stable thermiquement, qui peut être chargé en un temps record (10 minutes) et qui peut délivrer des courants importants.

### Le placage du lithium

Le potentiel d'insertion du lithium au sein du graphite (de 220, 120 et 85 mV vs  $Li^+/Li$ ) est « dangereusement » près du potentiel de dépôt du lithium métallique, les deux mécanismes d'intercalation et de plaquage pouvant alors entrer en compétition lors de légères surtensions et donner lieu à la formation de dendrites.



Crédit photo : *Journal of The Electrochemical Society* 163 (2016) A138-A149.

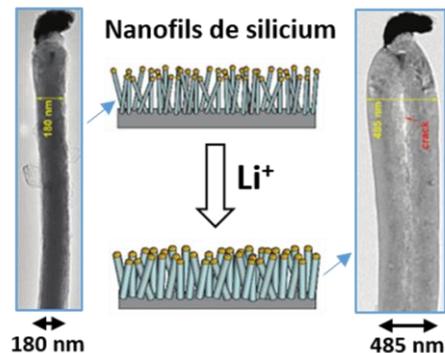
## La « révolution » nano ?

Certains matériaux tels que  $FePO_4$  (**LFP**), délaissés initialement à cause de leur caractère isolant (du fait de l'effet inductif de  $PO_4^{3-}$ ), ont montré leur capacité à (dés)insérer le lithium, avec de bonnes performances en cyclage, lorsqu'ils sont recouverts de fines couches de carbone conductrices (**enrobage**), et surtout en réduisant la taille des grains à des dimensions nanométriques. Ceci permet de réduire à la fois le chemin de diffusion des électrons et celui des ions  $Li^+$  (percolation électrique et ionique), accélérant ainsi considérablement les cinétiques d'extraction/insertion du lithium. La surface électroactive accrue obtenue avec des nanomatériaux maximise leur contact et donc la réactivité avec l'électrolyte (*SEI*, *CEI*). L'enrobage des matériaux par du carbone apporte alors un contrôle de cette réactivité à l'interface et augmente en même temps la percolation électronique des électrodes.

La diminution en taille permet également de minimiser les variations de volume lors de l'insertion/désinsertion et ainsi de préserver la structure des matériaux au cours des cycles de charge/décharge successifs. La société *Amprius* (Fremont, Californie) a ainsi pu produire dès 2014 des anodes 100% silicium à base de nanofils.

### Nano et capacité spécifique

Des matériaux comme le **silicium** montrent lors de réactions d'insertion du lithium une variation de volume jusqu'à 300% par formation d'alliages. La contrainte mécanique (*stress*) que subit la structure au cours des cycles successifs d'insertion/désinsertion conduit à la pulvérisation progressive du matériau et donc à une perte de matière active (*Si* et *Li*). Le silicium de taille nanométrique (nanoparticules ou nanofils) peut absorber ce *stress* et ainsi préserver sa structure au cours du cyclage.



Adapté de *Nano Lett.* 8 (2011) 3312 et *Nano Today*, 7, (2012), 414.

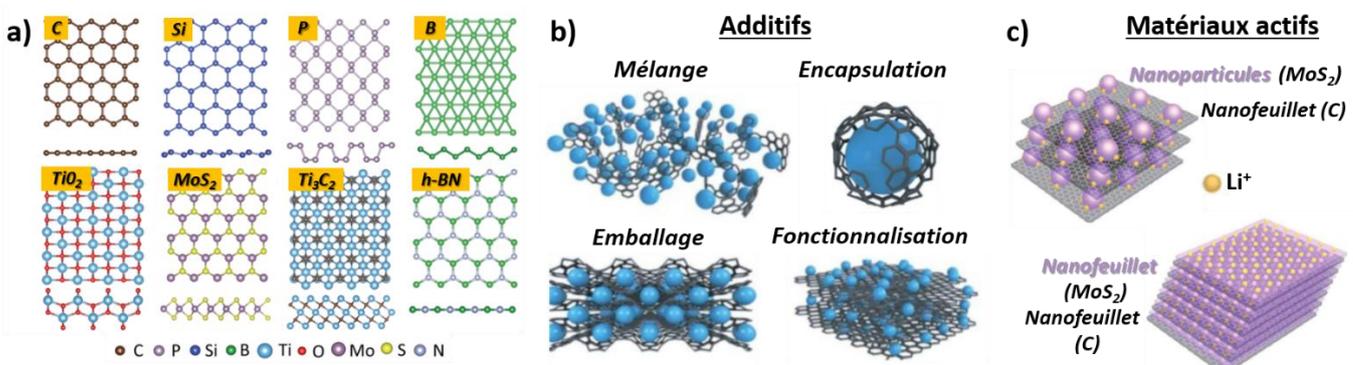
Le recours à des matériaux actifs de taille nanométrique nécessite souvent d'augmenter la proportion d'agents inertes (conducteur et liant) dans la fabrication des électrodes, diminuant ainsi l'énergie qui peut être stockée par unité de volume ou de masse.

## Le bénéfice des matériaux 2D ?

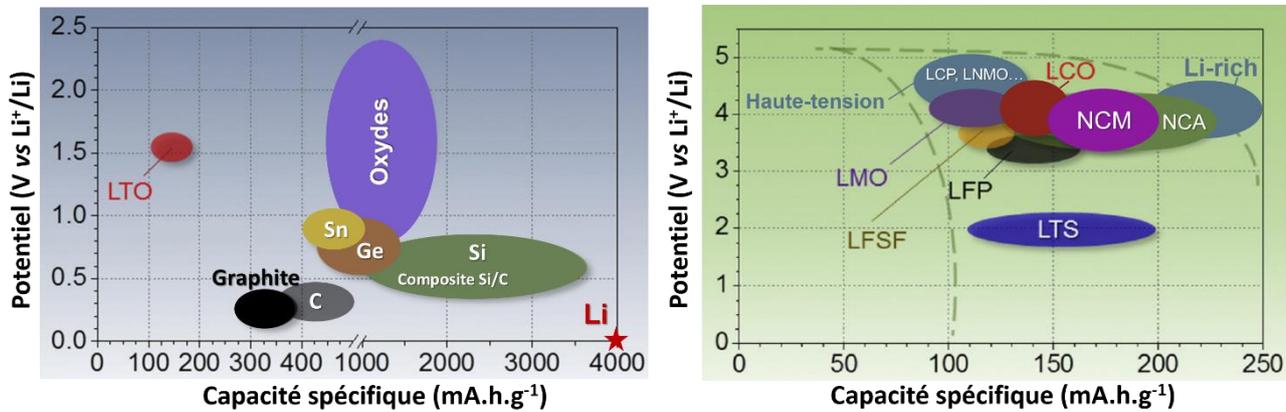
Les matériaux **bidimensionnels (2D)** ont suscité ces dernières années un fort intérêt de par leurs propriétés particulières : **i)** structure 2D plane, déformée ou plissée, de grande surface spécifique, permettant des réactions de surface rapide (nombreuses liaisons pendantes) et une diffusion du  $Li^+$  réduite, **ii)** conductivité électronique (bande interdite) aisément modulable, **iii)** conductivité thermique élevée, intéressante pour le contrôle en température des cellules en fonctionnement et **iv)** flexibilité et module de Young élevés les rendant peu sensibles aux contraintes mécaniques. Au fur et à mesure de leur découverte (graphène isolé en 2004,  $MoS_2$  en 2008, silicène en 2012 et borophène en 2015...), différents matériaux 2D ont été proposés pour les applications *Li-ion* :

- les **graphènes** et dérivés (graphène oxydé : *GO*, réduit : *rGO*, fluoré : *FG*, dopé *N* : *GN*)
- les **analogues élémentaires du graphène** (borophène : *B*, silicène : *Si*, germanène : *Ge*, stanène : *Sn*, phosphorène : *P*)
- les **dichalcogénides** de métaux de transition *TMDs* ( $MX_2$  avec  $M = Mo, W, Nb, Ta$  et  $X = S, Se$  : par exemple  $MoS_2$ )
- les **oxydes TMOs ou hydroxydes TMHs de métaux de transition** ( $MnO_2, V_2O_5, WO_3, Ni(OH)_2$ )
- les **nitrures ou carbures de métaux de transition MXènes** ( $Ti_2C, Ti_3CN, Ti_2N$ )
- les **nitrures de bore *h-BN*** et de **carbone hexagonaux *h-BCN***

Les matériaux 2D produits sous forme de nanofeuillets, comme le graphène, sont principalement proposés comme additifs aux électrodes composites permettant le mélange, l'encapsulation, l'emballage ou la fonctionnalisation des matériaux actifs. Ils améliorent ainsi la conduction électronique et la diffusivité des ions  $Li^+$ , stabilisent l'interface électrode/électrolyte et favorisent la stabilité mécanique (limite la pulvérisation des matériaux) et thermique des électrodes. Ils sont également proposés comme matériaux d'anode ( $SnO_2, Ni(OH)_2, MoS_2, Ti_2C$ , graphène) ou de cathode ( $V_2O_5, TiS_2$ ), montrant alors des capacités élevées (pour le graphène, avec un potentiel de 0,29 V vs  $Li^+/Li$ , la capacité est  $> 600 \text{ mA.h.g}^{-1}$  ; pour les *MXènes* la capacité est  $> 400 \text{ mA.h.g}^{-1}$ ) mais avec une chute rapide de performance inhérente notamment à leur forte réactivité avec l'électrolyte. Enfin, les méthodes de production en masse et contrôlées de tels matériaux 2D restent à développer : les approches de type « *Top-down* » consistant à **exfolier mécaniquement ou chimiquement** des composés 3D introduisent en effet de nombreux défauts et groupes fonctionnels de surface, et les approches « *Bottom-up* » par dépôt chimique en phase vapeur (***CVD***) sur substrats, bien qu'intéressantes de par la qualité et la versatilité des couches pouvant être produites (dont des hétérostructures par empilement successif de matériaux 2D de natures différentes), trouvent un nombre d'applications limité de par notamment la difficulté à isoler les couches de leur substrat et leur coût de production élevés. Les méthodes de **synthèse hydro/solvo thermique**, plus simples, à rendement élevé et à bas coût sont proposées comme alternative.



**Figure 6 : Matériaux bidimensionnels** proposés pour le stockage de l'énergie en technologie *Li-ion* – **a)** Structure (vue de dessus et de côté) du **graphène** et de ses analogues (silicène, phosphorène, borophène), des **TMOs** ( $TiO_2$ ), des **TMDs** ( $MoS_2$ ), des **MXènes** ( $Ti_3C_2$ ) et de ***h-BN*** ; **b)** utilisation des matériaux 2D comme additifs sous forme de nanofeuillets (feuillettes gris) aux matériaux actifs (sphères bleues) ; **c)** des capacités élevées ont pu être reportées pour les matériaux 2D, notamment pour les hétérostructures synthétisées par l'alternance de nanofeuillets de matériaux 2D de différentes natures. *Figure adaptée de ACS Nano 2020 (DOI : 10.1021/acsnano.9b08396) et J. Mater. Chem. A 5 (2017) 3735.*



**Figure 7 :** Potentiel moyen de fonctionnement de quelques matériaux d'électrode négative et positive en fonction des valeurs de capacité accessibles expérimentalement (< aux valeurs théoriques). Du côté anodique (-), les matériaux d'intercalation (spinelle **LTO** :  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , graphite, carbone dur), les matériaux de conversion<sup>4</sup> (oxydes comme  $\text{SnO}_2$  et fluorures, phosphures et sulfures), les alliages (étain, germanium, silicium) et le lithium métallique. Du côté cathodique (+), les matériaux lamellaires (**LTS** :  $\text{LiTiS}_2$ , **LCO** :  $\text{LiCoO}_2$  et **LCO** partiellement substitués : **NMC** ( $\text{Li}(\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$ ) et **NCA** ( $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Al})\text{O}_2$ )), les spinelles (**LMO** :  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , et **LMO** partiellement substitué **LNMO**) et les matériaux polyanioniques (olivine - **LFP** :  $\text{LiFePO}_4$ , **LCP** :  $\text{LiCoPO}_4$  et tavorite **LFSF** :  $\text{LiFeSO}_4\text{F}$ ). Adaptée de *Materials Today*, 18 (2015).

<sup>4</sup> Sous-entendu, matériaux fonctionnant (insérant le lithium) selon un mécanisme de conversion décrit plus haut. Par exemple :  $\text{SnO}_2 + \text{Li} \rightarrow \text{Sn} + \text{Li}_2\text{O}$ . le matériaux  $\text{SnO}_2$  est converti en particules de Sn métallique au sein d'une matrice de  $\text{Li}_2\text{O}$ .