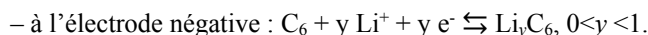
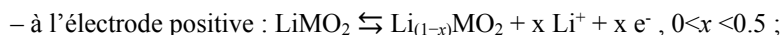

Introduction

L'objectif de cet article dédié aux matériaux d'électrodes négatives et positives pour batteries lithium-ion n'est pas de dresser un bilan exhaustif sur tous les matériaux d'électrodes utilisés, mais plutôt d'identifier les propriétés principales requises pour qu'un matériau d'électrode fonctionne au mieux au vu de l'application batterie Li-ion. Différentes familles de matériaux d'électrode sont présentées, mettant en jeu des mécanismes de lithiation/délithiation différents, qui amènent des performances spécifiques. Nous verrons que ces performances dépendent fortement de la structure cristallographique mais aussi de la morphologie de ces matériaux. Concernant les matériaux d'électrode positive, des exemples d'oxydes de structures lamellaires et spinelles, ainsi que des matériaux à charpentes polyanioniques, ont été choisis pour illustrer comment une connaissance pointue des matériaux, mais aussi de leur évolution au cours des processus redox, a permis de les optimiser comme matériaux d'électrode positive. Il est tout d'abord indispensable de bien caractériser (comprendre) le matériau (composition, structure, défauts...) pour ensuite faire évoluer sa composition, sa microstructure, mais éventuellement aussi sa surface pour l'optimiser. Les batteries au lithium ont été d'abord développées pour répondre à un besoin de batteries de haute densité d'énergie pour l'électronique et les applications dites portables (téléphones, ordinateurs...). Aujourd'hui, de nouveaux besoins stimulent le développement de nouvelles batteries, non plus uniquement des batteries de haute densité d'énergie mais également des batteries de haute densité de puissance, plus spécifiquement pour les applications véhicule électrique (VE), véhicule électrique hybride (VEH) ou outillages. La sécurité reste dans tous les cas, et d'autant plus pour une application liée au transport, un paramètre critique.

Vers des batteries Li-ion efficaces

Dans sa structure la plus classique, une batterie lithium-ion contient une électrode négative de carbone graphite, une électrode positive formée d'un oxyde lamellaire

LiMO_2 (M métal de transition, exemple : LiCoO_2) et un séparateur de polypropylène imbibé d'un électrolyte constitué d'un sel de lithium (exemple : LiPF_6) dissous dans un mélange de solvants organiques de type alkyl carbonates (par exemple, mélange d'éthylène carbonate (EC) et diméthyl carbonate (DMC)). Le processus électrochimique réversible est le suivant :



C'est sur cette association $\text{LiCoO}_2 // \text{graphite}$ que s'est bâti le succès des accumulateurs Li-ion qui ont permis le formidable essor de l'électronique portable qui a complètement révolutionné notre société. Tout l'enjeu de la recherche scientifique dans le domaine est justement de s'écarter de ce schéma classique, afin de répondre aux nouvelles exigences des futures applications visées afin de concevoir de nouveaux matériaux d'électrodes positives et négatives.

Il faut noter que les électrodes positives sont souvent dénommées « cathodes » dans la littérature scientifique du domaine, de même que les électrodes négatives sont souvent dénommées « anodes ». Bien que cette dénomination ne soit appropriée que lorsque la batterie est en décharge et non en charge, puisque ce sont des accumulateurs rechargeables, dans cet ouvrage nous utiliserons parfois ces termes de cathode et d'anode par simplification. Les électrodes sont constituées en large majorité de matériaux électrochimiquement actifs (entre 70 et 95 %), mais également de liants polymères et éventuellement d'additif conducteur. Dans la suite nous ne nous intéresserons qu'au matériau actif.

De manière générale, les principaux prérequis pour déterminer le choix des matériaux actifs des électrodes positive (cathode) et négative (anode) d'une batterie Li-ion sont résumés dans le tableau 1.

La densité d'énergie, massique (Wh/kg) ou volumique (Wh/L), est un critère majeur d'évaluation des performances d'une batterie. Celle-ci étant dépendante du produit capacité \times différence de potentiel des deux électrodes, en simplifiant le problème on recherchera les matériaux présentant les plus fortes capacités massiques (mAh/g) ou volumiques (mAh/cm³) possibles, avec un potentiel le plus élevé possible pour la positive et le plus bas possible pour la négative. En réalité le problème est plus complexe, et par exemple pour l'électrode négative un potentiel un peu plus haut que celui du graphite permet un gain de sécurité. De même, étant donné l'énorme différence de capacité massique observée entre les matériaux actifs des deux électrodes (en faveur des négatives), une amélioration de la capacité des positives représente un gain plus important.

| MA d'électrode négative | MA d'électrode positive |
|--|---|
| MA doit avoir une réaction réversible avec Li, avec le minimum de changements structuraux possibles lors de l'insertion/extraction | |
| L'insertion/désinsertion de Li doit s'opérer le plus rapidement possible pour atteindre de fortes densités de puissance | |
| MA doit insérer/réagir avec un maximum de Li pour atteindre une forte capacité | |
| Faible potentiel proche de celui de Li ⁺ /Li pour obtenir un maximum de tension de la batterie Li-ion | Potentiel élevé par rapport à celui de Li ⁺ /Li pour obtenir un maximum de tension de la batterie Li-ion |
| MA doit avoir une bonne compatibilité avec l'électrolyte | |
| MA doit avoir une bonne conductivité électronique et ionique | |
| MA doit être abondant, la synthèse doit être simple et peu coûteuse | |
| MA doit être thermiquement et chimiquement stable et non toxique | |

Tableau 1. Conditions que doivent remplir les matériaux actifs (MA) constitutifs des électrodes positive et négative afin de concevoir un accumulateur Li-ion

La densité de puissance (W/kg ou W/L) est également un critère important, car les batteries seront soumises à des pics de production (charge) ou de consommation (décharge) électrique pour certaines applications futures, comme le stockage des énergies renouvelables par exemple. Dans ce cas ce sont les considérations de cinétique qui sont importantes. L'insertion/extraction du lithium au sein du matériau doit être la plus rapide possible, ce qui est directement lié à la conductivité électronique et ionique du matériau actif. Là encore, le problème est plus complexe car l'étape cinétiquement limitante peut se situer au niveau de l'interface entre le matériau actif et l'électrolyte, comme nous le verrons par la suite.

A ces critères viennent se rajouter des considérations économiques et environnementales, qu'il est indispensable de prendre en compte pour envisager un développement de grande ampleur dans des applications comme le transport (véhicules électriques) ou le stockage des énergies renouvelables.

La compatibilité chimique et électrochimique du matériau actif avec l'électrolyte est un critère tout aussi important que les précédents, et la notion d'interface entre le matériau actif et l'électrolyte (liquide en général) est indissociable du fonctionnement des électrodes dans les accumulateurs Li-ion. Toutes les batteries Li-ion actuellement disponibles sur le marché ne peuvent en effet fonctionner que grâce à la formation d'interfaces électrode/électrolyte stables dans le temps (au niveau des électrodes négatives, en particulier). La figure 1 permet de mieux comprendre cette problématique. Les deux matériaux d'électrode, positive et négative, sont des solides caractérisés par leur niveau de Fermi E_F^+ et E_F^- . L'électrode positive, celle dont le potentiel est le

plus élevé, correspond au matériau dont le niveau de Fermi est le plus bas en énergie, puisque c'est lui qui va accepter les électrons en provenance de l'électrode négative lors de la décharge de la batterie. A l'inverse l'électrode négative correspond au matériau dont le niveau de Fermi est le plus haut en énergie. Les échelles d'énergie et de potentiel sont donc inversées.

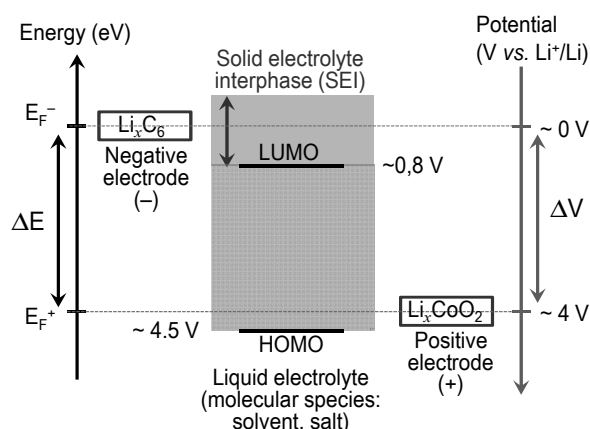


Figure 1. Représentation en énergie et en potentiel des électrodes et de l'électrolyte d'un accumulateur Li-ion, faisant apparaître la nécessité d'une passivation de la surface de l'électrode négative (adapté de [1] sous autorisation. Copyright 2010 American Chemical Society)

Les deux matériaux d'électrode sont en contact direct avec l'électrolyte liquide, milieu constitué d'espèces moléculaires, caractérisées par leurs niveaux d'énergie HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) et LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). L'ajout d'un électron dans l'orbitale LUMO de l'électrolyte correspond à la réduction de celui-ci, tandis que le retrait d'un électron de son orbitale HOMO correspond à son oxydation. Tant que le niveau de Fermi du matériau d'électrode positive se situe au-dessus du niveau HOMO de l'électrolyte, aucun transfert d'électron ne s'opère de l'électrolyte vers l'électrode positive, et l'électrolyte reste stable électrochimiquement car il ne s'oxyde pas continuellement au contact de l'électrode. Ceci reste théoriquement vrai pour les matériaux d'électrode positive dont le potentiel ne dépasse pas environ 4,5 V *versus* Li^+/Li , ce qui est le cas des matériaux usuels comme $LiCoO_2$ par exemple.

De l'autre côté, tant que le niveau de Fermi du matériau d'électrode négative reste en dessous du niveau LUMO de l'électrolyte, aucun transfert d'électron ne s'opère de l'électrode négative vers l'électrolyte, et ce dernier reste stable électrochimiquement car il ne se réduit pas continuellement au contact de l'électrode. Malheureusement, une fois qu'ils sont lithiés (ce qui correspond à l'état chargé de la

batterie) la majorité des matériaux d'électrode négative actuels ou en cours d'étude ont leur niveau de Fermi situé au-dessus du niveau LUMO de l'électrolyte, c'est-à-dire que leur potentiel se situe en dessous du potentiel de réduction de l'électrolyte (estimé à environ 0,8-1 V *versus* Li⁺/Li). L'électrolyte se réduit donc au contact de l'électrode négative, ce qui est évidemment un problème majeur.

Seule la formation, à la surface de l'électrode négative, d'une couche de passivation qui isole électroniquement le matériau du contact avec l'électrolyte pour bloquer le processus de réduction, tout en permettant le passage des ions Li⁺ pour assurer le fonctionnement de l'accumulateur, permet de déplacer la limite de réduction de l'électrolyte en apportant une stabilité cinétique. La couche formée doit donc avoir des propriétés d'isolant électronique et de conducteur ionique. On considère que son principal mécanisme de formation (mais ce n'est pas le seul) consiste en la réduction des espèces moléculaires de l'électrolyte (solvants en particulier) à la surface de l'électrode négative lors de la première charge de la batterie, conduisant au dépôt d'espèces réduites à la surface de l'électrode. On notera que sa formation consomme donc du lithium. Cette couche de passivation, décrite pour la première fois par Peled en 1979 pour une électrode de lithium métallique sous le terme de SEI (*Solid Electrolyte Interphase*) [2] est considérée aujourd'hui comme un élément majeur permettant le fonctionnement des batteries Li-ion. Une instabilité de la SEI est synonyme de perte de performances et de vieillissement prématuré de l'accumulateur. La recherche de nouveaux matériaux d'électrode négative ne peut donc pas se faire sans une étude approfondie de la formation et de la stabilité de la SEI à leur surface au cours du cyclage.

Examinons maintenant plus en détail les différents matériaux d'électrodes négatives et positives, actuels et futurs.