

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

DOMAINE:SCIENCE DE LA MATIERE
FILIERE :CHIMIE
OPTION :CHIMIE DES MATERIAUX

FACULTEDES SCIENCES
DEPARTEMENTDE CHIMIE

N° :.....



**Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique**

**Par :BOUSSOUF KENZA
HAMIDI KARIMA**

**ETUDE CHRONOLOGIQUEDEL'EVOLUTION
DE LA TECHNOLOGIES DES BATTERIES LI-ION**

Soutenu devant le jury composé de :

TELLI Laïd	Université de M'sila	President
MERROUCHE Abdellah	Université de M'sila	Rapporteur
GHARNOUT Zahia	Université de M'sila	Examineur

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

DOMAINE:SCIENCE DE LA MATIERE
FILIERE :CHIMIE
OPTION :CHIMIE DES MATERIAUX

FACULTEDES SCIENCES
DEPARTEMENTDE CHIMIE

N° :.....



Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par :BOUSSOUF KENZA
HAMIDI KARIMA

**ETUDE CHRONOLOGIQUEDEL'EVOLUTION
DE LA TECHNOLOGIES DES BATTERIES LI-ION**

Soutenu devant le jury composé de :

TELLI Laïd	Université de M'sila	President
MERROUCHE Abdellah	Université de M'sila	Rapporteur
GHARNOUT Zahia	Université de M'sila	Examineur

Remerciement

Nous tenons à remercier Allah le tout puissant de nous avoir donné la santé, la volonté et la force pour mener à terme ce travail.

Merci à tous Ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail.

Nous exprimons nos sincères remerciements à Monsieur, le professeur Abdallah. Merrouche, notre encadreur, pour son aide, Ses conseils durant la réalisation de ce Mémoire. Malgré la situation de confinement.

Nous remercions Monsieur le Professeur Tellí laíd de nous avoir fait l'honneur de présider le Jury.

Un grand Merci à Mlle Zahia Gharnout MCB à L'Université Mohamed Boudiaf de M'sila d'avoir accepter d'examiner ce Travail.

Nous sommes reconnaissants à Tous les personnes qui nous aidée, de près ou de loin, à l'accomplissement de ce travail

Sans oublier nos remerciements à tous les enseignants du département de chimie de l'université de M'sila.

« Karima & Kenza ».

Dédicace

*C'est avec toute l'ardeur de mes sentiments que
Je dédie ce modeste travail qui est le fruit de ma
Profonde reconnaissance à :*

*Mes chère parents, que dieu les gardes et les protèges, pour
la patience, l'amour, le soutien et l'encouragement continue*

Mon père : Massoud et ma belle-mère : Khira

Mes chères frères Mohamed et Louai

*Mes chères sœurs Hayet, Lamia, Rania et ma petite fille
Aya.*

*Mes chères Amis : Chaïma, Khawla, Amel, Fairouz, Salima,
Nigro.*

Mon binôme Kenza.

Aux Familles : Hamidi et Hadjel.

Mes enseignants et Mes amis d'étude.

Tous ceux que j'aime.

« KARIMA ».



Dédicace

Je dédie ce travail

Aux deux personnes qui me sont les plus chères à mon cœur : ma mère Zakia et mon père Mohamed qui m'ont toujours soutenu et motivé pour devenir meilleur et chercher l'excellence.

A mes chères sœurs Manel et Hanane.

A mes proches Makhlouf, Lounice, Abdrazak

A tous mes amis, qui ont été toujours à mes côtés, avec lesquels j'ai partagé de merveilleux moments, « Fairouz, salima, Karima, Ilyes ».

Aux familles : BOUSSOUF et MENICHE.

A Mounir qui a été, particulièrement, un soutien moral indéfectible.

A tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à ce travail.

A tous ceux qui me sont chers.

« KENZA ».



Sommaire

Introduction Générale.....	4
CHAPITRE 1 Historique sur l'évolution des accumulateur	3
1.1 Historique et caractéristiques de la technologie lithium-ion	4
1.1.1 Le stockage électrochimique de l'énergie	4
1.2 Les différents systèmes de stockage de l'énergie	5
1.2.1 Le stockage faradique.....	5
1.2.2 Le stockage capacitif	6
1.3 Les technologies des batteries	6
1.4 Développement de la technologie Lithium.....	8
1.4.1 le choix du lithium.....	8
1.4.2 Batterie lithium métal.....	8
1.4.3 Batterie lithium - ion	9
CHAPITRE 2 La Technologie Li-ion	12
2.1 Evolution de la technologie Li-ion	13
2.2 Stratégie adoptée pour l'évolution de la technologie Li - ion	13
2.2.1 L'aspect chimique du fonctionnement de ces batteries	13
2.3 Choix de nouveaux matériaux d'électrodes	16
2.3.1 Critères de choix des éléments constituant les électrodes des batterie Li ion.....	16
2.3.2 Procédés d'élaboration d'électrodes pour batteries Li ion	17
2.3.3 Manipulation de la liaison chimique	18
2.4 Effet de La taille des atomes (effet de la structure).....	19
2.4.1 Insertion des atomes dans les différentes types de sites.....	19
2.4.2 Les arrangements des polyèdres.....	20
2.4.3 Les premiers électrodes d'intercalation utilisés (Les Chalcogénures de Métaux de Transition) 20	
2.4.4 Les Oxydes d'intercalation LiMO_2 ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$) de structure lamellaire)	22
2.4.5 Les Oxydes Binaire $\text{Li}(M, M')\text{O}_2$ and Ternaire $\text{Li}[M, M', M'']\text{O}_2$	25
2.4.6 Les électrodes d'intercalation à capacités exacerbées	25
2.5 Les Composés polyanioniques (phosphates, silicates, borates, sulfates,...)	31
2.5.1 Les Composés LiMPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$)	32
2.5.2 Les Composés à base de sulfate (Fluorosulfates, Hydroxysulfates et Oxysulfates ...)	34
Conclusion.....	37
Bibliographie.....	39
Webographie.....	42

Liste des figures :

Figure 1 Emissions de carbone liées aux transports en 2018 [2].	1
Figure 1.1 Représentation schématisée de la batterie préhistorique (batterie parthe ou Bagdad)[4].	4
Figure 1.2 Densité spécifique d'énergie en fonction de la densité de puissance de catégories d'accumulateurs secondaires : batterie, supercondensateur et condensateur	5
Figure 1.3 Représentation de la Pile Daniel lors de la décharge.	6
Figure 1.4 Évolution dans le temps de la densité énergétique de différents systèmes électrochimiques commerciaux.	7
Figure 1.5 Densité spécifique d'énergie en fonction de la densité de puissance pour quatre technologies de batteries : plomb-acide, nickel-cadmium, nickel-métal-hydrure et lithium-ion	8
Figure 1.6 Représentation schématisée de la composition et du fonctionnement d'un accumulateur Li-ion LCO lors de la charge et de la décharge.	9
Figure 1.7 Relation entre le potentiel d'électrode et le taux d'occupation des sites δ dans un oxyde $Al_{\delta}MO_2$, calculé pour plusieurs valeurs de U [17].	10
Figure 1.8 Différents matériaux d'électrodes classés selon leur potentiel et leur capacité spécifique [18].	11
Figure 2.1 Intercalation des ions Li^+ et occupation des $e^-(s)$ les niveaux de la structure des bandes[19].	14
Figure 2.2 Conditions d'obtention de structures en feuillets[19].	15
Figure 2.3 Niveaux d'énergie d'une cellule électrochimique typique Li-ion. b) Schéma de la relation entre la réaction électrochimique et la structure électronique [20].	15
Figure 2.4 Détermination de V_{oc} lors de la décharge d'une batterie Li ion avec $LiMO_2$ comme électrode positive.	16
Figure 2.5 les critères de choix des matériaux d'électrodes pour batteries Li-ion[19].	16
Figure 2.6 Les différents mécanismes réactionnels dans les matériaux d'électrode pour batteries Li-ion. [21]	17
Figure 2.7 Influence de la liaison chimique sur l'élaboration des matériaux d'électrodes pour batteries	18
Figure 2.8 Effet inductif pour ajuster les potentiels redox.[23]	19
Figure 2.9 L'approche ionique: effet de la taille des atomes pour diriger l'environnement des atomes (la stabilité des ions et structure).	20
Figure 2.10 Différentes dimensionnalités des solides suite à la connectivité des polyèdres.	20
Figure 2.11 Les composés d'intercalation et mécanismes de réaction se produisant pendant la décharge (haut) Réactions d'insertion et (en bas) de conversion [25].	21
Figure 2.12 Mise en évidence de la chimie des trous dans les cathodes à base de sulfures.	22
Figure 2.13 Stabilisation des structures d'oxydes lamellaires.	23
Figure 2.14 (à gauche) Une gamme de différentes structures cristallines d'oxydes, de sulfure et de phosphate capables d'intercaler du Li dans diverses régions de leurs structures cristallines. (À droite)	

Composés d'intercalation courants en fonction de la diminution du potentiel chimique calculé pour l'oxygène à l'état chargé. Un potentiel chimique d'oxygène plus faible est considéré comme plus sûr. [37].	24
Figure 2.15 Contraction de la structure cristallographique de LiCoO_2 , pour $x > 0.5$ [37].	24
Figure 2.16 Oxyde lamellaire enrichi en Li, capacités exacerbées et chute de potentiel et de capacité après un certain nombre de cycles	25
Figure 2.17 Aspects structurels de la solution solide $\text{Li}_2\text{Ru}_{1-y}\text{Sn}_y\text{O}_3$. a, Structure de LiMO_2 , Li_2RuO_3 et Li_2SnO_3 [41].	26
Figure 2.18 le composé $\text{Li}_2[\text{Ru}_{1-x}\text{Sn}_x]\text{O}_3$ substitué à l'oxyde lamellaire LiMO_3 enrichi en Li et ses caractéristiques, capacité et tension [19].	26
Figure 2.19 (à gauche) les processus redox réversibles cationiques et anioniques pour $\text{Li}_2\text{Ru}_{1-y}\text{Sn}_y\text{O}_3$ avec une illustration de sa structure en couches. (Milieu) spectroscopie de photoémission X (XPS) de l'oxygène 1s montrant le signal du peroxyde de l'espèce $(\text{O}_2)^{n-}$ en rouge avec à droite leur Signature de résonance paramagnétique électronique (RPE) (à partir de la référence [43]).	27
Figure 2.20 Nouveaux matériaux d'électrodes à double capacité [19].	28
Figure 2.21(a) Structure spinelle de LiMn_2O_4 . (b) courbeTypique charge/décharge de $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ vs Li^+ / Li [45].	29
Figure 2.22 Effet Jahn-Teller et distortion de la maille, d'après Halcrow [52].	30
Figure 2.23 Structures NASICON (rhomboédrique) et anti-NASICON (monoclinique) de formule générale $\text{AxM}_2(\text{XO}_4)$ [53].	30
Figure 2.24 (a) Énergies relatives aux couples redox $\text{M}^{n+} / \text{M}^{(n-1)+}$ pour différents métaux de transition de structures NASICON [61]. (b) Influence de la nature du polyanion $(\text{X}_m\text{O}_{3m+1})^{n-}$ sur ces énergies redox [62].	31
Figure 2.25 Quelques structures de composés polyanioniques [63].	32
Figure 2.26 (a) Structure cristalline de LiFePO_4 olivine; (b) Profils tension-composition de LiFePO_4 comme cathode dans un LIB typique à différentes températures[64].	32
Figure 2.27 Énergie redox $\text{M}(\text{II}) / \text{M}(\text{III})$ dans LiMPO_4 olivines.	33
Figure 2.28 Rôle des contre-cations dans le déplacement des énergies redox dans les oxydes polyanioniques[66].	33
Figure 2.29 Capacité spécifique en fonction du potentiel de travail et pourcentage de production mondiale des différentes cathodes pour Li ion[67].	34
Figure 2.30 Structure LiFeSO_4F tavorite, Les octaèdres FeO_6 en rouge, les octaèdres FeO_4F_2 en marron, les tétraèdres SO_4 en gris et le lithium en jaune [69].	35
Figure 2.31 Cyclage galvanostatique entre 2,4 V et 4,2 V vs Li^+ / Li et voltampérométrie cyclique entre 3,2 V et 4 V vs Li^+ / Li , C/20, de LiFeSO_4F tavorite [70]	35
Figure 2.32 structures de sulfates: Tavorite, KTP, Triplite et $\text{Li}_2\text{M}(\text{SO}_4)_2$ [63].	36

Liste des abréviations

GIEC	Groupes d'Experts Intergouvernemental sur l'évolution du climat
VE	véhicules électriques
USA	Etats Unis
J.-C	jésus christe
NiMH	Nickel-métal-hydrure
ENH	Électrode normale à hydrogène
LCO	LiCoO ₂
MO	Orbitale moléculaire
TP	trigonal prismatique
HOMO	l'orbitale moléculaire occupée la plus haute
LUMO	la plus basse orbitale moléculaire inoccupée
VOC	tension à circuit ouvert de la cellule
DFT	density functional theory
LMO	Lithium Manganese Oxide
NMO	LiNi _{0,5} Mn _{0,5} O ₂
NCA	LiNi _{0,7} Co _{0,15} Al _{0,15} O ₂
NMC	LiNi _{0,33} Mn _{0,33} Co _{0,33} O ₂
X(XPS)	spectroscopie de photoémission des rayons
RPE	la résonance paramagnétique électronique
NASICON	(Sodium (Na) Super (S) Ionic (I) Conductor (CON))
LFP	LiFePO ₄
KTP	KTiOPO ₄

Introduction Générale

Introduction Générale

L'accès à l'énergie est un moteur de progrès pour nos sociétés. Les ressources énergétiques sont toujours au cœur de l'enjeu géopolitique. En raison de l'accroissement de la population mondiale et de l'augmentation de la demande énergétique dans le monde. La demande mondiale en énergie repose aujourd'hui sur des sources d'énergies fossiles (pétrole, charbon, gaz) dont la combustion est à l'origine d'émissions de gaz à effet de serre. En effet, Les rapports des Groupes d'Experts Intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC) confirment que cette augmentation de la concentration des gaz à effet de serre est vraisemblablement la principale cause du réchauffement climatique (+ 0,85 °C en moyenne) observé entre 1880 et 2012[1]. Ce changement climatique peut avoir des conséquences catastrophiques sur notre environnement, liées notamment à la fonte des glaciers, à la montée du niveau de la mer ou encore à des catastrophes climatiques extrêmes. Ces sources d'énergie a atteint un niveau tel qu'il devient une menace pour l'avenir de la planète.

Selon Enerdata, les transports représentent 23 % des émissions de CO₂ mondiale [2], ce qui en fait un des secteurs le plus fortement émetteur. Le parc automobile des pays émergents augmente significativement chaque année, ce qui devrait accentuer les rejets de CO₂. Le secteur des transports émet actuellement environ 9,7 Gt d'équivalent dioxyde de carbone. Selon les estimations, si les tendances actuelles se maintiennent, les émissions de CO₂ du secteur mondial des transports pourraient encore augmenter de 10 à 18 Gt en 2050. La plupart des émissions de carbone dues aux transports proviennent du secteur routier, qui représente environ les trois quarts de ces émissions (Fig. 0.1.). Des efforts sont déployés pour diminuer la consommation des véhicules. Ceci se traduit notamment par l'imposition de normes de plus en plus contraignantes. La norme de l'Union Européenne en 2030 pour les voitures sera de 59g/km[3].

Différents choix sont disponibles pour atteindre ces objectifs. L'allègement de la structure, l'aérodynamisme ou encore les pneus. Mais pour aller plus loin, en passant par les véhicules hybrides ayant une double motorisation, des véhicules hybrides, jusqu'aux véhicules 100% électriques (VE). Ce qui nécessite le développement de batteries ayant des caractéristiques spécifiques.

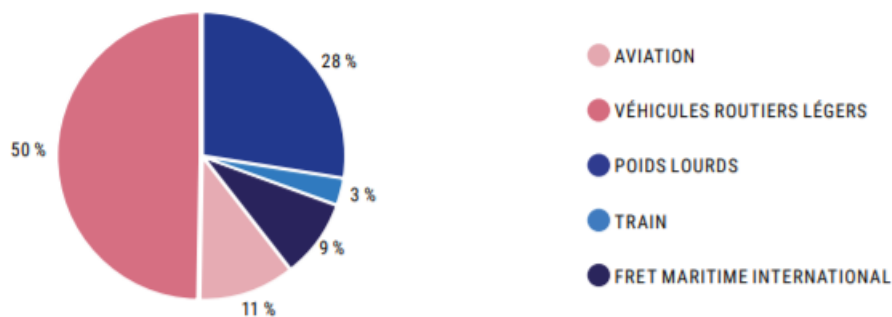


Figure 1.1 Emissions de carbone liées aux transports en 2018 [2].

Cette objectif rejoint celui du développement des applications portables actuelles et futures (téléphones, ordinateurs, outils, capteurs, cartes, applications médicales, photovoltaïque...) dans notre société. Cette demande croissante, est à l'origine de l'explosion de nombres des recherches visant l'amélioration des performances des systèmes d'énergie embarquée. Celles-ci concerne la recherche de systèmes à haute densité d'énergie, d'une grande durée de vie, à coût modéré, sûrs et compatibles avec l'environnement.

Parmi les plus attrayant progrès réalisés durant les deux dernières décennie, les accumulateurs au lithium et Lithium-ion. En effet, le grand nombre des travaux de recherches à travers le monde, s'est couronnés par la décernations du prix Nobel de chimie 2019 à trois scientifiques pour leurs travaux ayant contribué à l'évolution de la technologie. Des batteries Lithium-ion.

Il s'agit de **John B. Goodenough** de l'université d'Austin au Texas (USA), **M. Stanley Whittingham** de l'université de Binghamton, dans l'État de New York (USA) et d'**Akira Yoshino** de l'université Meijo, Nagoya (Japon).

Introduction Générale

Cette invention commercialisée pour la première fois, par Sony en 1991, a été longue à mettre au point. Par la présente contrebutions, nous essayerons de suivre les étapes d'évolution de cette technologie. Notre étude s'appuie, entre autre sur la connaissance et le contrôle des effets issus de la nature des matériaux d'électrodes et la diversité de leurs structures, sur les performances électriques et les réactions électrochimiques induites lors d'insertion et d'extraction des ions lithium pendant les cycles d'utilisation et de recharge.

CHAPITRE 1 Historique sur l'évolution des accumulateurs

1.1 Historique et caractéristiques de la technologie lithium-ion

1.1.1 Le stockage électrochimique de l'énergie

1.1.1.1 Bref historique

La « pile électrique de Bagdad » est le surnom donné à une poterie, découverte en 1936 dans un village près de Bagdad, lors de la construction d'un chemin de fer. Cette batterie préhistorique, également connue sous le nom de " Parthe Batterie " Vers 250 av. J.-C. Le mot parthe signifie « cavalier ». La batterie était constituée d'un pot en argile avec une solution de vinaigre remplie dans une tige de fer insérée dans un cylindre en cuivre (Fig.1.1.). Les éléments manquants pour que cette « pile » antique fonctionne sont des fils pour la brancher et de l'acide pour la réaction. Un tel appareil produit théoriquement 1, 1 à 2,0 V d'électricité, quoique, le fonctionnement de cette pile est toujours controversée .

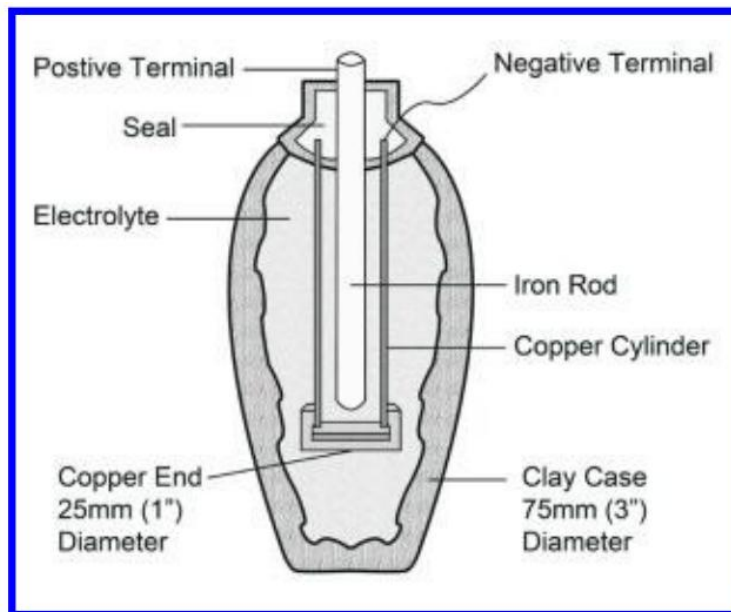


Figure 1.1 Représentation schématique de la batterie préhistorique (batterie parthe ou Bagdad)[4].

Alessandro Volta [5] devient le pionnier des générateurs électrochimiques après sa découverte de la transformation de l'énergie chimique en énergie électrique en 1801.

Cinquante-neuf années de recherche après la pile à colonne (1859), Gaston Planté [6] a mis au point le premier accumulateur rechargeable, l'accumulateur au plomb (plomb-acide). Ces deux découvertes sont à l'origine d'une nouvelle classification des générateurs, primaires et secondaires. En effet, un générateur primaire permet de restituer l'énergie stockée en une seule et unique décharge (pile) ; lorsque la recharge du générateur est possible, on dit qu'il est de type secondaire (batterie et condensateurs).

La notion de stockage de l'énergie s'est alors développée en parallèle des besoins quotidiens (tablettes, drones, enceintes portables...) et industriels (voitures, camions, bateaux...).

Les accumulateurs secondaires se divisent en trois catégories, les condensateurs, les supercondensateurs et les batteries.

L'énergie (la quantité) et la puissance sont les deux paramètres clés qui distinguent ces accumulateurs secondaires. L'énergie que l'on peut emmagasiner ou restituer au sein d'un accumulateur secondaire,

exprimée en Joule, est ce qui donne l'autonomie aux applications.

La puissance traduit la vitesse à laquelle cette énergie peut être stockée ou libérée (exprimé en Joule.seconde⁻¹ ou en Watt).

Les condensateurs délivrent une « faible » quantité d'énergie mais sur un temps extrêmement court 10⁻² secondes (forte puissance), donc ils sont destinés à des applications de puissance ne nécessitant pas d'autonomie pour une longue période (exemple : flash d'appareil photos). A l'inverse, les batteries sont capables de délivrer une énergie très importante comparée à celle d'un condensateur mais sur un temps beaucoup plus long (faible puissance).

Les supercondensateurs présentent quant à eux des caractéristiques de stockage comprises entre celles des batteries et des condensateurs mais sont plus proches d'un comportement de condensateur compte tenu de la puissance délivrée et du temps de charge/décharge très court. Ceci est reporté sur le diagramme de Ragone (Fig.1 2.) qui permet de comparer les performances de différents dispositifs de stockage en termes de puissance et d'énergie.

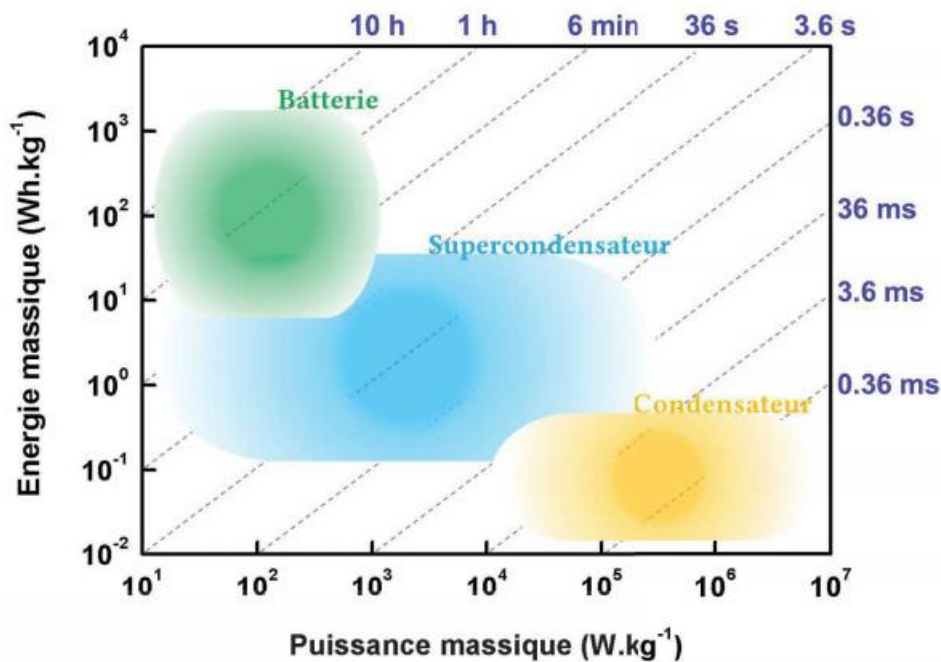


Figure 1.2 Densité spécifique d'énergie en fonction de la densité de puissance de catégories d'accumulateurs secondaires : batterie, supercondensateur et condensateur.

1.2 Les différents systèmes de stockage de l'énergie

On distingue principalement deux mécanismes de stockage de charge : le stockage faradique qui fait intervenir des réactions d'oxydoréductions (batteries), et le stockage capacitif qui met en jeu le phénomène d'interactions électrostatiques (condensateurs et supercondensateurs).

1.2.1 Le stockage faradique

• Principe du stockage faradique

Les systèmes faradiques mettent en jeu des réactions d'oxydoréductions (redox) des matériaux constituant les électrodes. Le degré d'oxydation des matériaux d'électrodes est modifié par le transfert de charges lors de la réaction électrochimique. Des électrons sont générés à l'anode (oxydation), alors qu'ils sont consommés à la cathode (réduction). Cet échange d'électrons entre les deux électrodes engendre ainsi un courant électrique dans l'ensemble du circuit électrique. Anode et cathode sont séparées par un électrolyte

isolant électronique, au travers duquel le passage du courant est assuré par les ions ; l'ensemble constitue un générateur électrochimique. L'exemple de la pile Daniel est montré sur la [Figure 1.3](#). Les accumulateurs électrochimiques secondaires, déchargés à l'état initial, se déchargent et se rechargent pendant un certain nombre de cycles (1000 cycles).

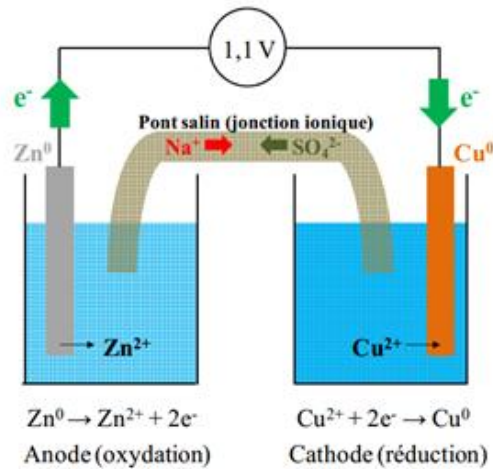


Figure 1.3 Représentation de la Pile Daniel lors de la décharge

1.2.2 Le stockage capacitif

Le stockage capacitif se distingue des accumulateurs par la façon électrostatique du stockage des charges. Par exemple, dans le cas d'un condensateur diélectrique, lorsque deux électrodes métalliques séparées par un isolant sont polarisées avec une différence de potentiel ΔE , le matériau diélectrique subit un champ électrique perpendiculaire aux armatures, à la surface desquelles une accumulation de charges de signes opposés se produit. La quantité de charges électriques Q stockée à l'interface est proportionnelle à la tension ΔE selon :

$$Q = C \times \Delta E \quad (\text{I - 1})$$

Avec :

Q : la quantité d'électricité stockée (C)

C : la capacité de l'électrode (F)

ΔE : la tension (V)

On définit généralement un condensateur par sa capacité C exprimée en farads selon :

$$C = \epsilon_r \epsilon_0 S / d \quad (\text{I - 2})$$

ϵ_r : la permittivité relative du diélectrique,

ϵ_0 : la permittivité du vide ($8,5 \cdot 10^{-12} \text{F.m}^{-1}$) ;

S : l'aire de surface de l'interface diélectrique / électrode (m^2);

d : la distance entre les deux électrode (m).

La quantité de charges électriques que le système peut stocker est donc directement liée à la nature du diélectrique, ainsi qu'à la géométrie de l'interface entre l'électrode et le diélectrique (S / d). Le stockage électrostatique permet au condensateur diélectrique de se charger et de se décharger en quelques microsecondes, voire quelques nanosecondes, de façon réversible et pendant un nombre quasi-illimité de cycles. NB : Il est nécessaire de différencier la capacité d'un accumulateur (mAh.g^{-1}) et la capacité d'un condensateur (F.g^{-1}). Bien que ces termes soient différenciés en anglais (« capacity » et « capacitance » respectivement), il est sujet à confusion en français, et une attention particulière sera apportée à la définition de chaque terme tout au long de cette thèse. Les supercondensateurs sont des systèmes de stockage de l'énergie fonctionnant sur le même principe que les condensateurs diélectriques, mais possèdent une capacité largement supérieure [7].

1.3 Les technologies des batteries

Historique sur l'évolution des accumulateurs

Le développement des batteries a connu quatre technologies différentes dont la plus ancienne est toujours commercialisée, la batterie plomb-acide. Malgré une faible densité d'énergie massique (25 à 35 Wh.kg⁻¹), ce type de batterie représente actuellement plus de 70% du marché mondial.

Compte tenu de la toxicité du cadmium et d'une meilleure densité d'énergie, la technologie Ni-Cd a majoritairement été remplacée par les batteries NiMH (nickel-métal-hydrure). Avec une densité d'énergie doublée par rapport aux batteries plomb-acide, la technologie Ni-MH a longtemps été considérée comme la technologie clé de l'appareil portatif avant d'être rattrapée par la technologie lithium (Fig.1.4.) [8].

Avec le développement des véhicules électriques et des technologies de plus en plus énergivores, l'autonomie est devenue le critère essentiel en termes de recherche. Toutefois, lorsque l'application nécessite une plus grande autonomie, les batteries sont la solution.

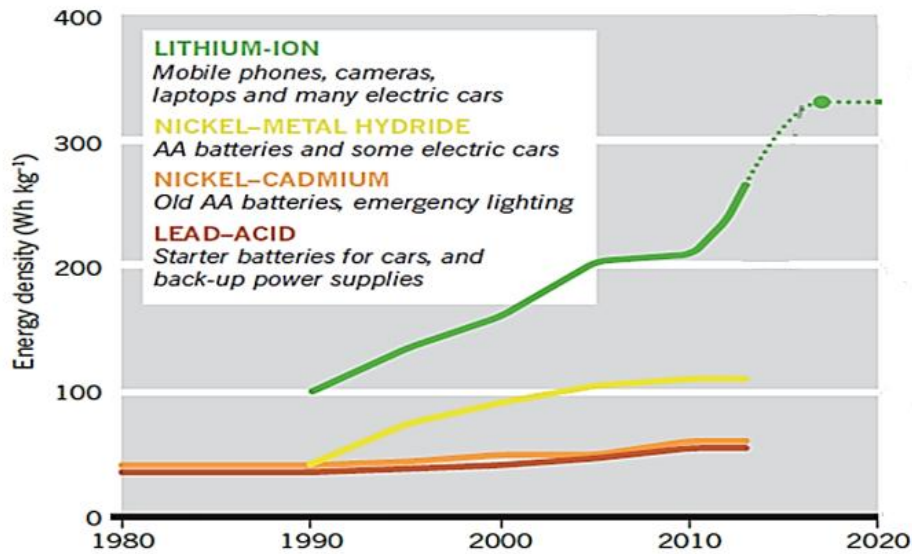


Figure 1.4 Évolution dans le temps de la densité énergétique de différents systèmes électrochimiques commerciaux.

Pour répondre à cette demande, les recherches sont axées sur les technologies offrant les plus fortes densités d'énergie volumique et massique, ce qui permet de délivrer une grande quantité d'énergie dans un minimum de volume et de poids.

Comme le souligne la Figure I.5., la technologie lithium est la mieux adaptée aux cahiers des charges des industriels.

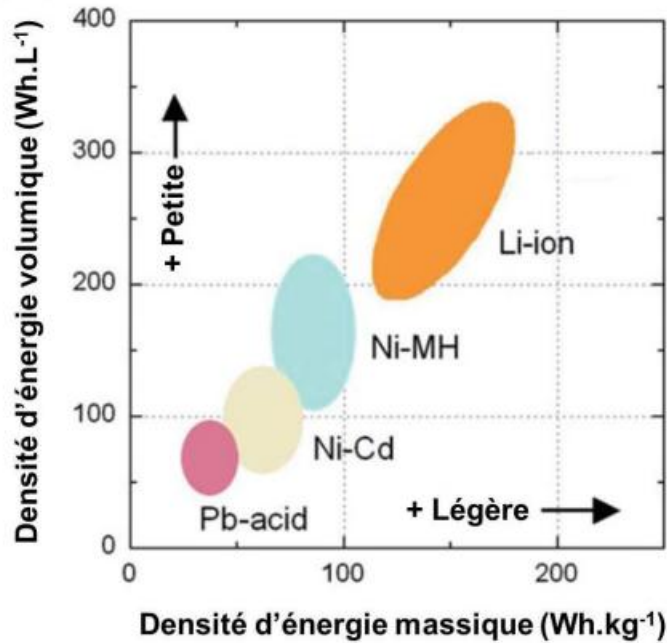


Figure 1.5 Densité spécifique d'énergie en fonction de la densité de puissance pour quatre technologies de batteries : plomb-acide, nickel-cadmium, nickel-métal-hydrure et lithium-ion.

1.4 Développement de la technologie Lithium

1.4.1 Le choix du lithium

L'élément lithium présente plusieurs avantages : il possède la plus faible masse molaire des métaux ($6,94 \text{ g.mol}^{-1}$), une densité de $0,53 \text{ g.cm}^{-3}$ et est facilement malléable. Il est également l'élément le plus électropositif avec un potentiel de $-3,04 \text{ V}$ vs ENH et d'une capacité massique de 3800 Ah/Kg . Des cellules ayant des tensions supérieures à 3 V sont donc facilement réalisables.

1.4.2 Batterie lithium métal

Une technologie de courte durée, En effet, les premiers accumulateurs au lithium ont été réalisés avec une électrode négative en Li métal, un composé d'intercalation comme électrode positive capable d'insérer réversiblement des ions Li^+ et un électrolyte permettant le transfert des charges ioniques.

Cependant, l'enthalpie libre de réaction du lithium avec l'eau étant de $(-290 \text{ kJ mol}^{-1})$, il réagit violemment avec l'eau, dégageant une forte quantité de chaleur selon la réaction :



Il est donc nécessaire d'utiliser des électrolytes non-aqueux. De plus, le lithium métal ne peut pas être utilisé comme tel en tant qu'électrode négative dans les cellules rechargeables, car il a été prouvé que la réduction des ions Li^+ en lithium métal provoque une croissance anarchique de dendrites à sa surface. Un court-circuit peut alors se produire, pouvant donner lieu à l'ouverture de la cellule (risque d'explosion) [9-11].

Pour pallier à ce problème, deux solutions ont été envisagées : contenir la formation de dendrites par l'utilisation d'un électrolyte polymère solide fonctionnant à des températures supérieures à 80°C [12], ou

bien remplacer le lithium métal par un composé d'insertion dont le potentiel d'intercalation est proche de celui du lithium (graphite)[13], ce qui est le cas pour Li-ion.

1.4.3 Batterie lithium - ion

Les accumulateurs Li-ion doivent leur nom au fait que le lithium se trouve seulement sous sa forme ionique Li^+ .

Trois découvertes majeures ont conduit à la distinction des accumulateurs Li-ion.

En 1977, Stanley Whittingham conçoit le concept d'électrode positive à insertion, dans laquelle des ions lithium sont intercalés dans du TiS_2 [14]. Lorsqu'il intercale du lithium dans une électrode négative de carbone graphite en 1982, B. Scrosati énonce le concept de « rocking-chair battery », pour laquelle le lithium métallique est substitué par Li^+ [13]. La même année John B. Goodenough utilise pour la première fois un oxyde lamellaire de cobalt, LiCoO_2 , en tant qu'électrode à intercalation d'ions Li^+ , toujours utilisé dans les accumulateurs Li-ion aujourd'hui [15].

Les brevets ont été déposés par la société japonaise Sony qui produit les premiers accumulateurs Li-ion commerciaux en 1991. De nos jours, les accumulateurs Li-ion constituent les sources de stockage de l'énergie les plus utilisées dans les dispositifs électroniques fonctionnant à température ambiante. La Figure 1.6. Montre une représentation schématique du fonctionnement d'un accumulateur Li-ion composé d'une électrode positive de LiCoO_2 et d'une électrode négative de carbone graphite LiC_6 dans un électrolyte organique

Li^+PF_6^- .

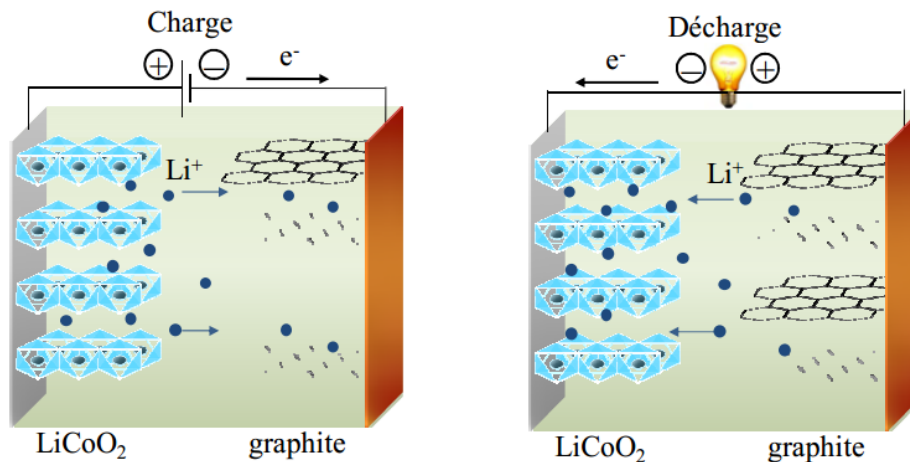
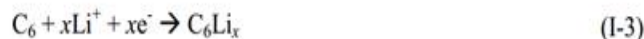


Figure 1.6 Représentation schématique de la composition et du fonctionnement d'un accumulateur Li-ion LCO lors de la charge et de la décharge.

Lors de la charge de l'accumulateur, l'électrode négative se réduit (intercalation du lithium) selon la réaction



pendant que l'électrode positive est oxydée selon la réaction :



Cependant, la capacité du LiCoO_2 est limitée par les modifications structurales importantes pour les phases pauvres en lithium, et pour obtenir une bonne réversibilité, le taux d'insertion

x est généralement limité à 0,6 Li^+ échangés (entre 3 et 4,2 V vs Li), soit une capacité spécifique de 150 mAh.g^{-1} [16]. Les matériaux d'électrodes à insertion d'ions Li^+ sont caractérisés par leur potentiel de réaction électrochimique, E , ainsi que par leur capacité spécifique (par unité de masse ou de volume). Le potentiel électrochimique E est défini par la nature des couples redox et l'état d'avancement de la réaction en tenant compte des interactions entre les ions insérés selon l'équation [17] :

$$E = E^{*0} - \frac{U}{F} \delta - 2,3 \frac{RT}{nF} \log \left(\frac{\delta}{1-\delta} \right) \quad (\text{I-5})$$

Avec :

- E^{*0} le potentiel standard apparent du couple redox (V vs. SHE)
- R : la constante des gaz parfaits ($= 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
- T : la température (K)
- n : le nombre d'électrons transférés dans la demi-réaction
- F : la constante de Faraday ($= 96500 \text{ C.mol}^{-1}$)
- $\delta = x/x_{\text{max}}$: la fraction des sites occupés par les ions Li^+ , et x le nombre de moles de Li insérés dans le matériau
- U : l'énergie d'interaction moyenne entre un ion et ses plus proches voisins (J.mol^{-1}) ($U > 0$: interactions répulsives ; $U < 0$: interactions attractives)

Lorsque les interactions sont répulsives, le deuxième terme et le troisième terme de l'équation I-5 varient dans le même sens avec l'augmentation de δ , donc la variation du potentiel en fonction du nombre de site occupés, $dE/d\delta$, dépend du taux d'occupation δ . L'insertion et l'extraction du Li^+ se produisent dans une seule phase et le potentiel varie avec l'état de charge. Dans le cas où les interactions sont nulles voire faiblement attractives, le deuxième terme de l'équation I-5 est négligeable et le potentiel varie aussi avec δ . En revanche lorsque les interactions entre les ions intercalés et leurs plus proches voisins sont fortement attractives, le terme U/F est prédominant et varie de façon inverse au troisième terme avec l'augmentation de δ . $dE/d\delta$ est donc indépendant du taux d'occupation (le potentiel de réaction est constant). L'insertion se produit alors dans un équilibre entre deux phases de composition différente, comme c'est le cas pour la plupart des matériaux 2 D utilisés dans les accumulateurs Li-ion [17]. Ces différents cas sont représentés dans la Figure I.7.

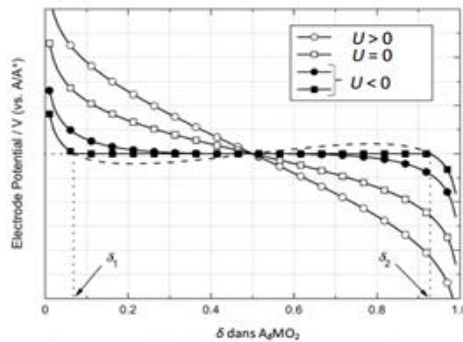


Figure 1.7 Relation entre le potentiel d'électrode et le taux d'occupation des sites δ dans un oxyde Al_3MO_2 , calculé pour plusieurs valeurs de U [17].

La capacité Q est définie par la nature des couples redox mis en jeu et par la quantité de matière, elle est exprimée en mAh.g^{-1} (ou en Ah.kg^{-1}) selon :

$$Q = \frac{F \cdot x}{3600 \times M} \quad (\text{I-6})$$

Avec

x : le nombre d'électrons ou de moles Li^+ insérés par mole de matériau,

F : la constante de Faraday ($\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$),

M : la masse molaire du matériau ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Les accumulateurs Li-ion possèdent les densités d'énergie les plus élevées parmi les systèmes de stockage électrochimiques et sont actuellement de l'ordre de $250\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ (ou $550\text{ Wh}\cdot\text{L}^{-1}$). Cependant, les densités de puissance sont limitées par les nombreux processus mis en jeu, car les cinétiques de réaction sont contrôlées par les énergies d'activation des réactions d'oxydoréductions et par le transport de matière et/ou d'électrons dans le volume des électrodes.

Les matériaux utilisés sont en effet souvent constitués d'oxydes de métaux de transition possédant une conductivité électronique faible (de l'ordre de 10^{-10} à $10^{-15}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$). De plus, le changement de volume des matériaux (détérioration de la structure) et la formation de produits de réactions, tels des gaz indésirables lors de la réaction décroissent le rendement et le nombre de cycles de ces systèmes.

Les densités de puissance maximales pour les accumulateurs Li-ion actuels sont de l'ordre de $1\text{ kW}\cdot\text{kg}^{-1}$, et la vitesse d'oxydation et de réduction des matériaux d'électrode, appelée vitesse C/n , est en constante amélioration. Par définition, une vitesse de C/n correspond à l'échange équivalent de $x = 1$ ion Li^+ par unité formulaire en un temps de n heures. De par leur densité d'énergie élevée et leur puissance spécifique toujours plus importante (Fig.1.8.), les accumulateurs Li-ion sont des candidats prometteurs pour répondre aux besoins énergétiques des véhicules automobiles hybrides ou tout électrique. Toutefois, de nombreuses améliorations (capacité, cyclabilité, densités d'énergie et de puissance) sont nécessaires afin de répondre aux besoins énergétiques actuels.

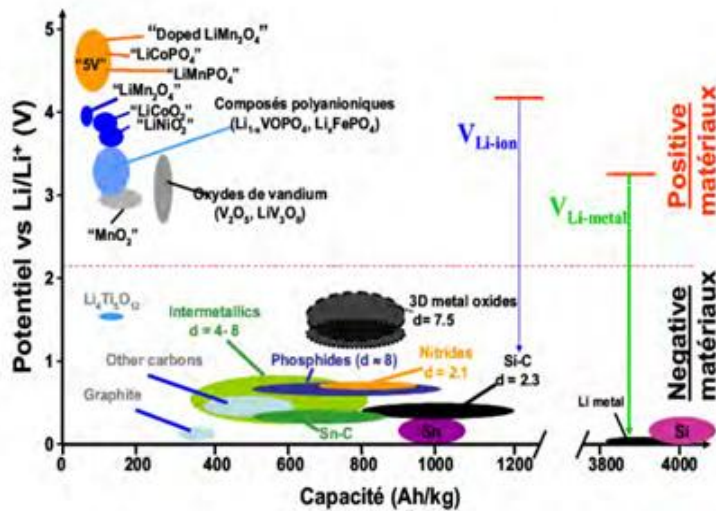


Figure 1.8 Différents matériaux d'électrodes classés selon leur potentiel et leur capacité spécifique [18]

CHAPITRE 2 La Technologie Li-ion

2.1 Evolution de la technologie Li-ion

Depuis la commercialisation de l'accumulateur au lithium ion par Sony en 1991, les performances de ces accumulateurs se sont considérablement améliorées. De nouveaux progrès continuent de voir le jour, dépendant fondamentalement de nouvelles approches et de nouveaux matériaux composant ses accumulateurs. En effet, malgré que la technologie Li-ion est la plus grande avancée électrochimique du 20^{ème} siècle. A l'heure actuelle, ces dispositifs sont jugés limités, soit en termes de puissance, soit en termes d'énergie. Le choix de la description des batteries Li-ion est assez difficile suite à l'important choix possible des matériaux d'électrodes et d'électrolytes, en plus du termes d'empilement et d'emballage. Les batteries Li-ion les plus vendues sont les LCO, conçues de matériaux d'insertion, avec 2 électrodes positive (LiCoO₂) et négative (carbone graphite LiC₆) dans un électrolyte organique Li⁺PF₆⁻, dont la description est donnée au chapitre I.4.3.

Par la présente partie d'étude, nous essayerons de suivre l'évolution de la technologie Li-ion en se limitant à la partie cathodique. Lors de cette approche, nous développerons la contribution de la chimie à la compréhension des fonctionnements des batteries et son rôle dans le développement de ces batteries. Les structures cristallines des nouveaux matériaux d'électrode positive font également partie de cette étude.

2.2 Stratégie adoptée pour l'évolution de la technologie Li-ion

Pour l'amélioration des performances d'un accumulateur Li-ion, il faut opter pour une stratégie basé sur les caractéristiques spécifiques de ces accumulateurs.

Lorsqu'on désire concevoir une batterie, on vise principalement d'augmenter sa capacité spécifique.

La capacité Q est définie par la nature des couples redox mis en jeu et par la quantité de matière, elle est exprimée en m.Ah.g⁻¹ (ou en Ah.kg⁻¹) selon l'équation :

$$Q = \frac{F \cdot x}{3600 \cdot M} = \frac{26,8 \cdot x}{M} \text{ (Ah/Kg)}$$

Avec,

x : le nombre d'électrons ou de moles Li⁺ insérés par mole de matériau actif,

F : la constante de Faraday (C.mol⁻¹),

M : la masse molaire du matériau (g. mol⁻¹).

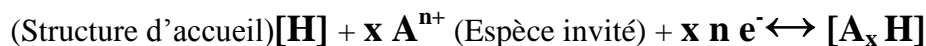
26,8 : La conversion de faraday en coulomb

L'amélioration de la capacité (Q ↑) d'un générateur, revient à faire augmenter le nombre de moles Li⁺ insérés par mole de matériau actif (↑ x ou Δx) et de diminuer la masse molaire des constituants de la batterie (↓ M).

Principe de base :

2.2.1 L'aspect chimique du fonctionnement de ces batteries

La réaction d'intercalation nécessite une structure d'accueil (Hôte) et une espèce invitée, elle consiste à remplir des sites vacants tout en préservant la structure, donc aucune rupture de liaisons (réaction topotactique). En remarquant que toute réaction électrochimique nécessite une dualité ions-électron,



Les structures cristallographiques des matériaux hôtes sont de type 1D, 2D ou 3D [19] et l'espèce invitée c'est les alcalins, dans notre cas Li⁺. L'exemple type de matériaux Hôte 2D sont les sulfures. En effet, Ce sont les premiers composés d'intercalation (spécifique aux structures 2D) utilisés dans la technologie lithium des accumulateurs. Ils sont des composés de structures lamellaires, à faible dimensionnalité, caractérisés par une forte anisotropie des liaisons chimiques, avec de fortes liaisons ioniques dans les feuillets et des liaisons faibles (Van der Waals) entre les feuillets (Fig.2.1.).

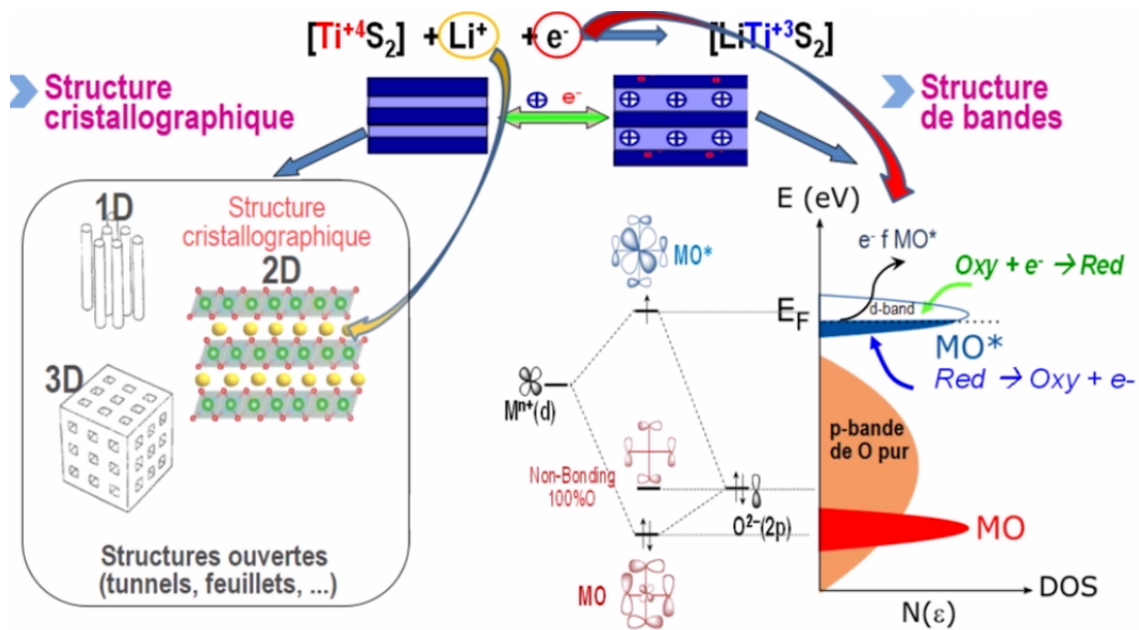


Figure 2.1 Intercalation des ions Li⁺ et occupation des e⁻(s) les niveaux de la structure des bandes [19].

Lors du fonctionnement de la batterie, les ions vont se loger dans la structure cristallographique entre les feuillets (intercalation) ou dans les canaux unis, bi ou tridimensionnels (insertion), les e⁻ (s) vont occuper la structure de bandes d'énergie de l'éléments qui constitue les électrodes. Ils occupent les niveaux S, P et d tel que le dernier niveau occupé c'est le niveau de Fermi qui va déterminer si le matériau est conducteur, semi-conducteur ou isolant [20]. Dans la structure des bandes, on représente l'énergie E (eV) en fonction des densités d'états N(ε). Les bandes 3d, 4d et 5d sont imbriquées dans cette réaction en plus de la bande p de l'oxygène pur. Pour la structure de bandes (Fig.II.1.), le niveau de Fermi correspond au potentiel chimique de l'ion dans ce matériau, la réaction redox (oxydation + réduction) s'effectue à ce niveau. Dans ce cas, un chimiste aura 2 degrés de liberté pour concevoir ces électrodes en agissant sur :

➤ La structure cristalline

L'environnement des ions intercalés dans la structure cristalline 2D est selon trois types de sites possibles : Octaédrique (octa), tétraédrique (tetra) et trigonal prismatique (TP).

Il y a répulsion entre les feuillets ($\delta'_{1-2} - \delta'_{2-1}$) du fait qu'elles sont chargées négativement, la répulsion dans les cas des sites TP est supérieure comparée à celle des sites octa et tetra, donc pour diminuer les interactions il faut changer de coordination et passer des sites TP aux sites octa ou tetra. En plus, Les répulsions sont plus faibles dans le cas de gros atomes, ($\delta' - \delta'$)_{TP} de K < Na < Li. La deuxième possibilité de réduire les interactions c'est le choix du cation de compensation, à titre d'exemples :

- Les chalcogénures MX₂ : l'interaction ($\delta'_{1-2} - \delta'_{2-1}$) est faible à cause de la covalence des liaisons M - X d'où les structures en feuillets sont stables et faciles à préparer.

- Les oxydes : Ces matériaux sont plus électronégatifs, les répulsions ($\delta'_{1-2} - \delta'_{2-1}$) sont fortes, c'est pourquoi peut d'oxydes ont des structures lamellaires.

Pour pouvoir obtenir des oxydes avec des structures lamellaires, il faudrait diminuer ($\delta'_{1-2} - \delta'_{2-1}$) par l'intercalation d'ions de charges positives où de choisir un élément de charpente ayant une valence assez élevée comme le vanadium par exemple (Fig.2.2.).

La Technologie Li-ion

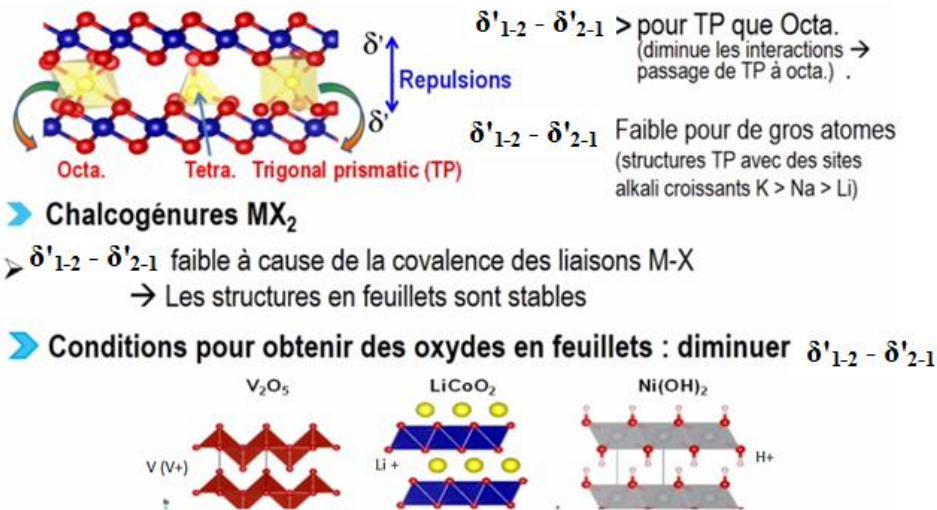


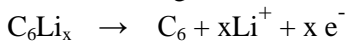
Figure 2.2 Conditions d'obtention de structures en feuillets [19].

La structure de bandes et ionicité

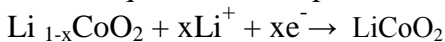
La chimie théorique contribue dans la détermination des caractéristiques des accumulateurs Li ion par l'évaluation de V_{oc} .

Avec (HOMO) : l'orbitale moléculaire occupée la plus haute et (LUMO) la plus basse orbitale moléculaire inoccupée. V_{oc} tension à circuit ouvert de la cellule, et μ est le potentiel chimique. Pour plus de clarté, on prend comme exemple le générateur CLO.

L'électrode négative se réduit (intercalation du Li) selon la réaction :



Pendant que l'électrode positive est oxydée selon la réaction :



L'électrode négative est un réservoir d' e^- (s) et l'électrode + est un autre réservoir. Lors de la décharge on tend à nivelé les 2 réservoirs, ça donne la courbe de décharge (Fig.2.3.b.).

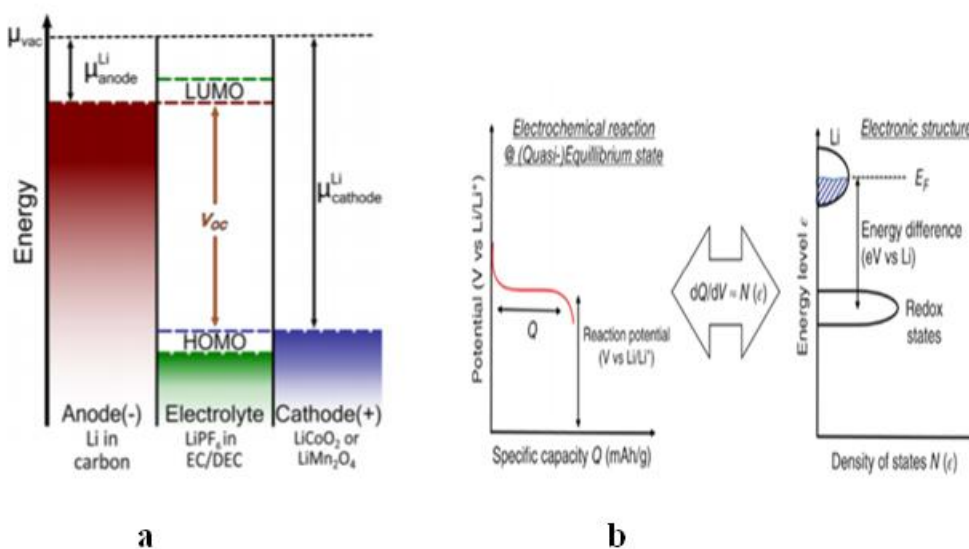


Figure 2.3 Niveaux d'énergie d'un cellule électrochimique typique Li-ion. b) Schéma de la relation entre la réaction électrochimique et la structure électronique [20]

On va diminuer le potentiel de l'électrode négative (C, Li) par transfère d'e- (s) vers l'électrode +. La différence du potentiel au niveau de fermi (Voc) c'est le potentiel de sortie de l'ordre de 3V. C'est le potentiel chimique du Li dans le composé qui l'impose. Voc dépend de la différence des niveaux d'énergie, plus le composé est de plus basse énergie plus on aura un composé plus ionique (relié a l'ionicité de la liaison) avec un Voc plus élevé (Fig.2.4.).

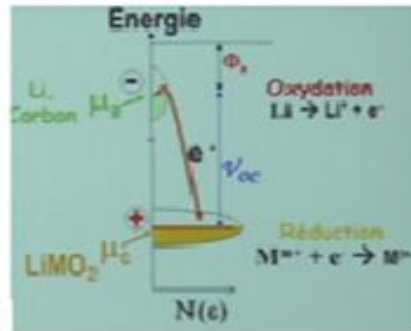


Figure 2.4 Détermination de Voc lors de la décharge d'une batterie Li ion avec LiMO₂ comme électrode positive.

2.3 Choix de nouveaux matériaux d'électrodes

Pour l'élaboration de nouveaux matériaux d'électrodes, le chimiste opère en se basant sur les critères essentiels qui influencent les propriétés de ses matériaux, ce qui peut être schématisé comme suite : Matériaux = Σ [(composition chimique) + (procédé d'élaboration) + (fonction : (\uparrow voltage et ajustement du potentiel))].

La composition chimique de ces matériaux visés est basée sur les éléments abondants et peu couteux (métaux et métaux de transition) et comme matériaux d'intercalation les alcalins (Fig.2.5.).

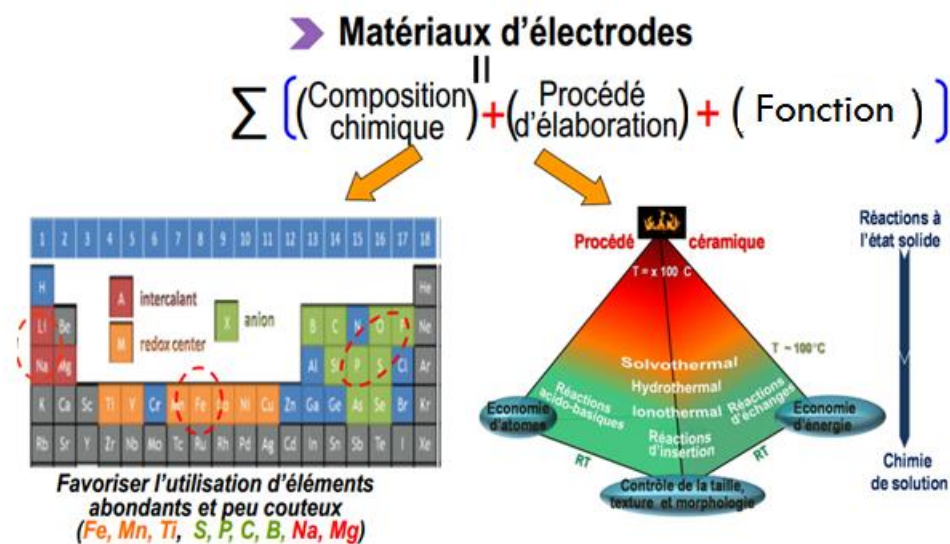


Figure 2.5 les critères de choix des matériaux d'électrodes pour batteries Li-ion [19]

2.3.1 Critères de choix des éléments constituant les électrodes des batteries Li ion

Les matériaux d'électrodes doivent présenter un certain nombre de critères pour être utilisés dans une batterie lithium-ion, tels que :

- Une bonne stabilité chimique (notamment vis-à-vis de l'électrolyte)
- Une réversibilité du processus électrochimique (stabilité structurale lors de l'insertion / extraction du lithium)
- Une capacité massique / volumique importante
- Une conductivité ionique et électronique suffisante
- Une longue durée de vie (nombre important de cycles de charge / décharge)
- Un faible coût et une toxicité minimisée
- Une abondance correcte, facile à mettre en œuvre et recyclable.

2.3.2 Procédés d'élaboration d'électrodes pour batteries Li ion

Il faut viser les réactions de synthèse réalisable à basse température et à faible coût. Concernant ces matériaux, Il existe 3 types de mécanismes de réaction ; d'insertion, d'alliage et de conversion. Dans le cas d'un mécanisme d'insertion, la structure initiale du matériau ne doit changer que très légèrement, lors de l'intercalation / extraction du Li, ce qui favorise un nombre important de cycles de charge / décharge. Cependant, les structures lamellaires, bien qu'ils soient majoritairement utilisés dans l'industrie, ces matériaux possèdent des capacités massiques et volumiques limitées.

Les mécanismes d'alliage et de conversion sont quant à eux beaucoup plus intéressants. Lorsqu'on envisage d'accroître la densité énergétique des dispositifs électrochimiques, qui peuvent réagir avec une grande quantité de lithium. Le problème de ces systèmes, est que les transitions de phases, provoquées par les réactions avec le lithium induisent d'importantes variations volumiques comme illustrées sur la [figure 2.6](#).

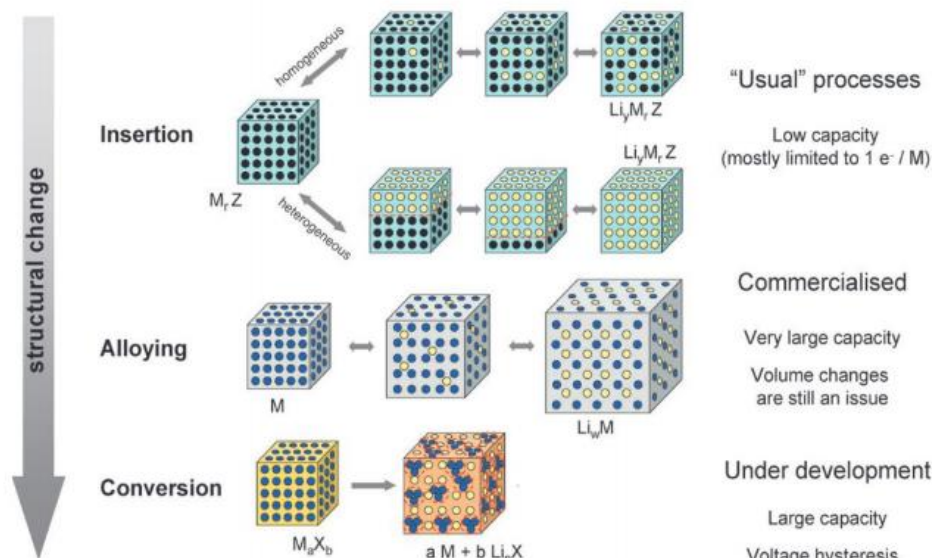


Figure 2.6 Les différents mécanismes réactionnels dans les matériaux d'électrode pour batteries Li-ion. [21]

La stratégie adoptée pour améliorer la technologie Li-ion s'est basée sur 3 parties de la chimie :

- a - chimie expérimentale combinatoire : méthode d'essais et de combiner les éléments du tableau périodique susceptibles d'améliorer les propriétés visées,
- b - chimie théorique combinatoire : calcul sur la base des méthodes DFT (*Densité Functional Theory*) avec la possibilité de prédire les propriétés des nouveaux matériaux,
- c - la chimie déductive : c'est d'opérer par analogie en étudiant les dépendances structures / propriétés des matériaux et de préconiser les types de synthèse à utiliser.

Quoique, c'est l'électronégativité qui semble avoir le plus d'influence sur les propriétés de ces électrodes. En effet, pour avoir un potentiel redox plus élevé, on peut procéder par deux méthodes.

2.3.3 Manipulation de la liaison chimique

La modulation de la liaison chimique, pour avoir un potentiel redox plus élevé est possible. Lorsque le doublet électronique se trouve au milieu de la liaison M-X, ceci indique une liaison purement covalente (Fig.2.7). En remplaçant l'anion X par un élément plus électronégative en passe à une liaison purement ionique.

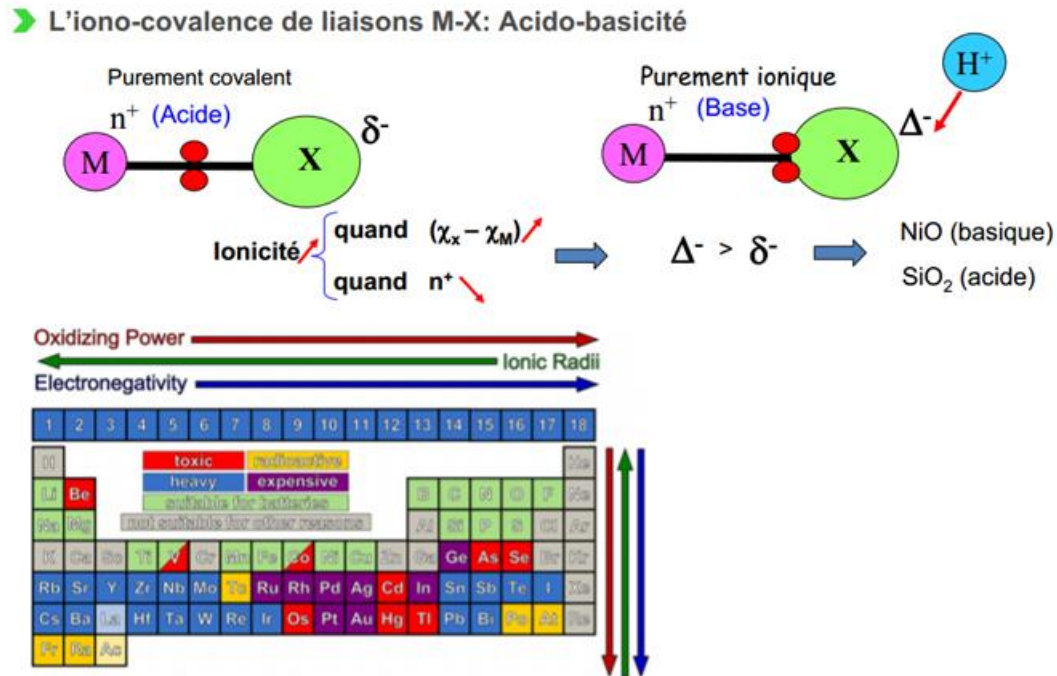


Figure 2.7 Influence de la liaison chimique sur l'élaboration des matériaux d'électrodes pour batteries

Li ion.

La variation de l'électronégativité (χ) explique l'ionicités des liaisons. En effet, l'augmentation de ($\chi \uparrow$) engendre l'accroissement de l'ionité \uparrow ce qui engendre l'augmentation du potentiel vs Li / Li⁺. Ce qui explique la différence de l'ionité des liaisons : M - O > M - S > M - Se > M - Te, de même que : Si⁴⁺ - O < Al³⁺ - O.

2.3.4. L'effet inductif (transfère de charge)

Si on élève l'électronégativité ($\chi \uparrow$) de la liaison (M - X), le caractère de la liaison devient plus ionique donc il y a transfère de charge vers le chalcogènes X. Une deuxième façon de procéder c'est de rajouter des polyanions et faire un transfère de charge via l'oxygène ceci nous permis d'avoir des potentiels plus élevés (Fig. 2.8.). La force de la liaison Fe - O diminue (+ ionique) et le potentiel vs Li / Li⁺ augmente en conséquence. De ce fait, l'effet des polyèdres sur le potentiel redox, est comme suite [22,23] : O²⁻ < (MoO₄)²⁻ < (PO₄)³⁻ < (SO₄)²⁻.

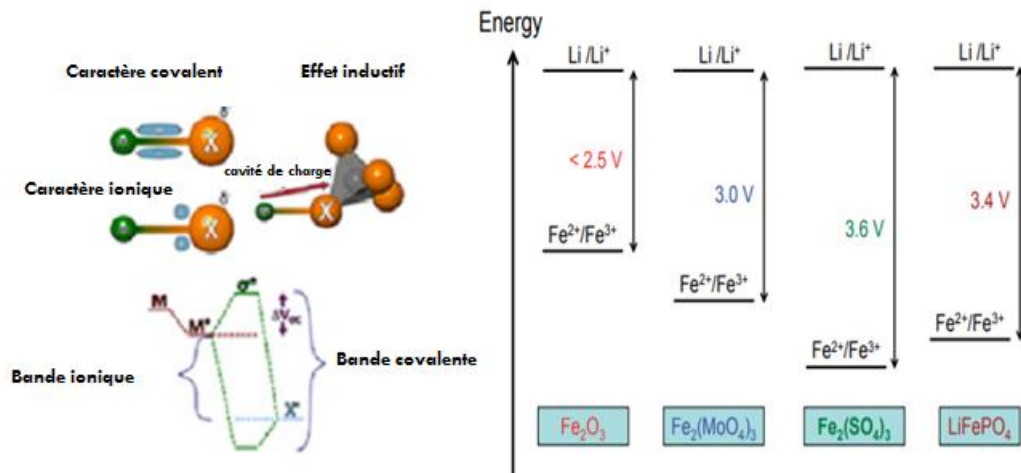


Figure 2.8 Effet inductif pour ajuster les potentiels redox.[23]

2.4 Effet de La taille des atomes (effet de la structure)

2.4.1 Insertion des atomes dans les différents types de sites

Si on réduit la taille du cation, il va y avoir un confinement de son environnement direct exerçant une pression sur le cation. Les interactions entre cations sous cette pression chimique vont gouverner la connectivité des polyèdres en partageant soit les sommets, les faces ou les arêtes. En conduisant à des structures unies, bi, ou tridimensionnelles (Fig.2.9.).

En effet, Dans une structure ionique, chaque ion s'entoure du plus grand nombre possible d'ions de signe opposé où la coordinence est imposée par la géométrie des sites et le rapport r/R

Selon les sites occupés par les ions A dans le réseau formé par les ions B, on doit aboutir aux inégalités suivantes :

$1 > r/R \geq \sqrt{3} - 1 = 0.732$ sites cubique, coordinence 8-8 ;

Si $r/R < 0.732$ on passe d'une coordinence 8 à 6

$0,414 = \sqrt{2} - 1 \leq r/R \leq \sqrt{3} - 1$ sites Octaédrique, coordinence 6-6 ;

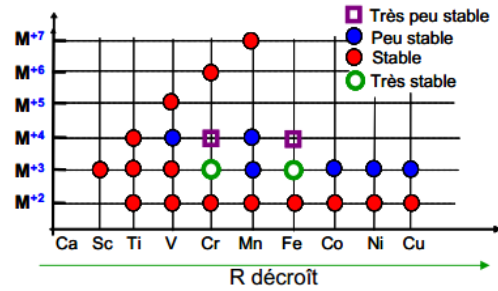
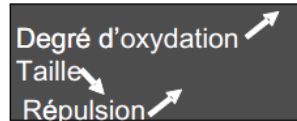
Si $r/R < 0.414$ on passe d'une coordinence 6 à 4

$0,225 = (\sqrt{3}/\sqrt{2}) - 1 \leq r/R \leq \sqrt{2} - 1$ sites Tétraédrique, coordinence 4-4

Dans la figure II.8 : R_T correspond à r (cation) et R_F à R (anion).

➤ Stabilité des ions: quelques tendances

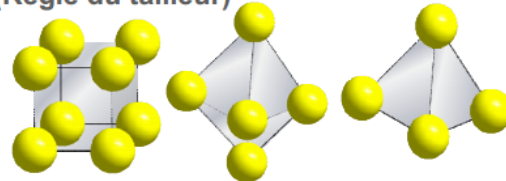
→ Degrés d'oxydations élevés
moins stables vers la droite



➤ Stabilité des ions: rôle du ligand (Règle du tailleur)

$R_T / R_F < 0.732$ Passe de 8 à 6

$R_T / R_F < 0.414$ Passe de 6 à 4



→ États d'oxydation maximum se trouveront avec $O > S > Se$

$R_{ion} Se > S > O \rightarrow$ Pression moindre \rightarrow Degré d'oxydation plus faible

Figure 2.9 L'approche ionique : effet de la taille des atomes pour diriger l'environnement des atomes (la stabilité des ions et structure).

2.4.2 Les arrangements des polyèdres

L'arrangement des polyèdres semble être le responsable du type de structure obtenu.

Prenant l'exemple du fer pour illustrer l'effet de l'arrangement des polyèdres (Fig.2.10):

1- Fe_2O_3 : la connexion des polyèdres est selon les faces et les arêtes, ça donne une structure plus dense et elle est la plus ionique. C'est un cristal A_2B_3 . Les atomes de B forment un réseau hexagonal compact. Les atomes de A occupent les deux-tiers des sites interstitiels octaédriques.

2- $\alpha-NaFeO_2$: les polyèdres partagent les arêtes, la structure ainsi formée est lamellaire.

3- $Na_4Fe_2O_5$: les polyèdres se connectent par les sommets, la structure est à 3D, elle est la plus légère. La covalence de la liaison augmente de 1 à 3.

il faut voir la possibilité d'un compromis entre ces structures.

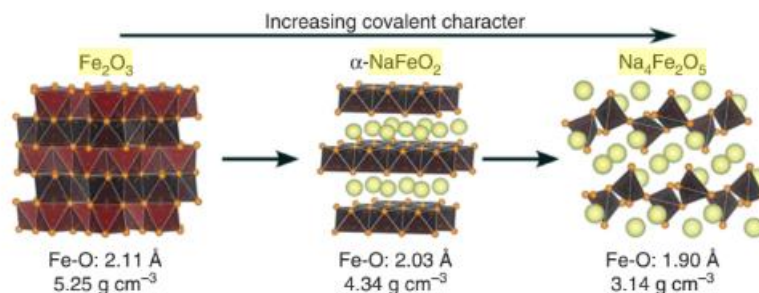


Figure 2.10 Différentes dimensionnalités des solides suite à la connectivité des polyèdres.

2.4.3 Les premiers électrodes d'intercalation utilisés (Les Chalcogénures de Métaux de Transition)

Ces produits ont fait l'objet d'un grand nombre d'études de recherche, mais n'ont jamais été commercialisés. Parmi les chalcogènes, ceux de structure lamellaire ont été les plus étudiés.

La Technologie Li-ion

Dans le cas des solides inorganiques construits par des liaisons M-X covalentes, les propriétés physiques sont généralement gouvernées par plusieurs bandes de nature très différente. Contrairement au cas moléculaire, la détermination du degré d'oxydation formel du métal de transition est souvent sujette à controverse dans les solides inorganiques. Ceci découle directement de la force des interactions locales (intermoléculaires) qui peuvent être supérieures aux interactions intramoléculaires. Ainsi, l'ordre énergétique des orbitales, imposé par l'environnement du métal de transition dans les entités MX_n , peut être influencé par les interactions X-X entre ces entités. C'est le cas pour les dichalcogénures de métaux de transition MX_2 ($M = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta$; $X = S, Se, Te$).

Ces systèmes sont des matériaux lamellaires ayant suscité un intérêt tout particulier dans les années 70 pour des applications dans le domaine du stockage de l'énergie. Répondant à la caractéristique de basse dimensionnalité, ils possèdent également des propriétés physiques très intéressantes allant des semi-conducteurs aux métaux, ainsi que de nombreuses transitions de phases. Une des structures cristallines les plus couramment rencontrées dans ce type de phases est la structure lamellaire. Elle consiste en une succession de feuillets MX_2 selon la direction c du réseau cristallin, chaque feuillet décrivant un réseau hexagonal de métaux de transition, dans un environnement octaédrique de chalcogènes. Bien qu'iso-structurales, les phases MX_2 présentent des propriétés physiques très différentes : TiS_2 est semi-conducteur, $TiSe_2$ est semi-métallique et $TiTe_2$, TaS_2 et $TaSe_2$ sont métalliques.

En raison d'un caractère plus ionique et moins toxique de la liaison M-O par rapport aux liaisons M-X, les chalcogènes ont été remplacés par les oxydes métalliques développés par J.B. Goodenough et ses collaborateurs (Fig.1.11.). [24]

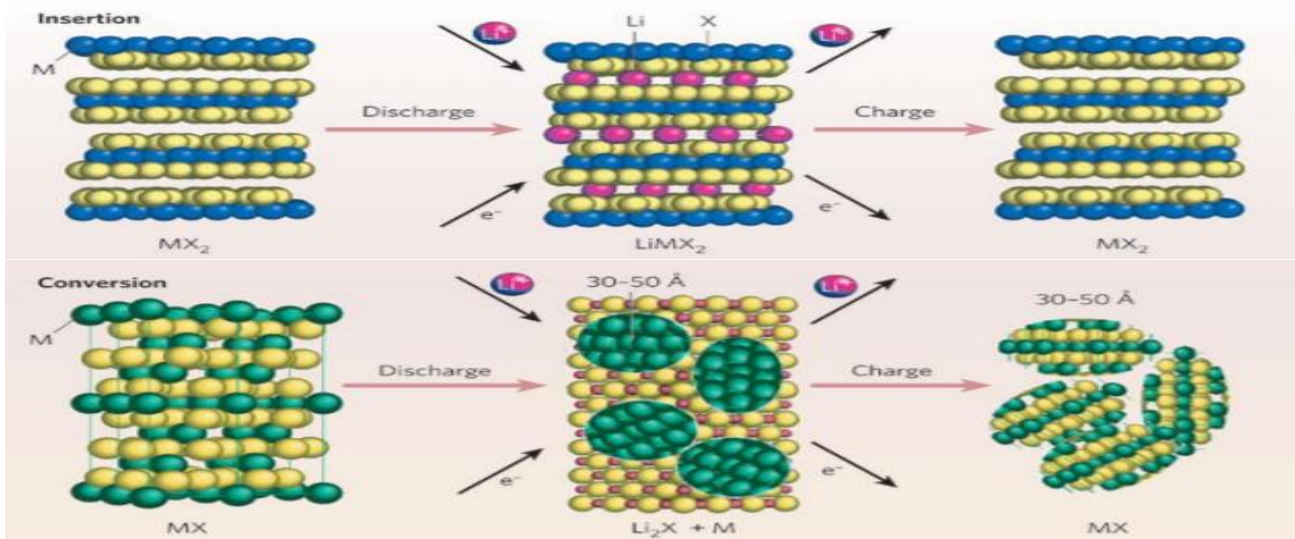


Figure 2.11 Les composés d'intercalation et mécanismes de réaction se produisant pendant la décharge (haut) Réactions d'insertion et (en bas) de conversion [25].

Concernant les bandes d'énergie, Si on continue sur la ligne 3 du tableau périodique, lorsqu'on passe aux Co, Fe... de structures ferrites, dans ces cas, nous avons des interpénétrations de bandes p dans les bandes d soit un déversement d' e^- (s) de p dans d ce qui donne lieu à la chimie des trous (anti-liaisons) qui a permis de différencier les propriétés des sulfures lamellaires et selle à 3D, dont J.Rouxel est le pionnier (Fig.2.12.). [26].

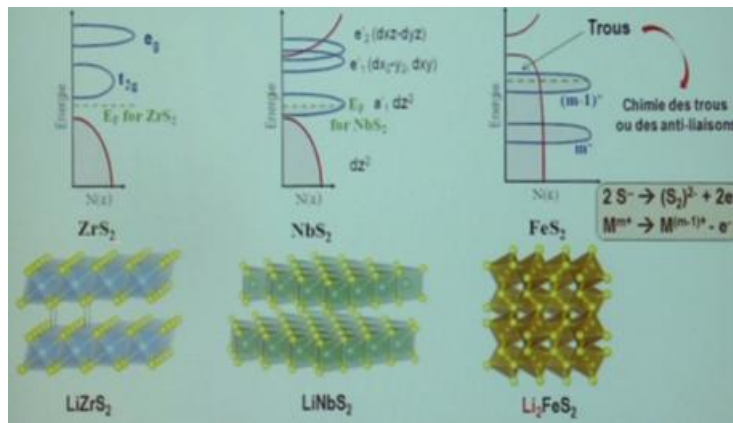


Figure 2.12 Mise en évidence de la chimie des trous dans les cathodes à base de sulfures.

En 1980, les batteries conçues avec ces matériaux en utilisant Li - métal (-) et MoS₂ (+) ont été commercialisées par Moly-Energy. Plusieurs batteries de ce type ont explosées à cause de court-circuit causé par la formation de dendrites à la surface de lithium métal. Suite à ces incidents, les recherches ont été focalisées sur la technologie Li-ion comme alternative. Dans cette nouvelle technologie Li-ion, un autre matériau d'intercalation est introduit, ce matériau est de plus bas potentiel (non intercalé au potentiel du Li). Il faut chercher des matériaux à plus hauts potentiels. Les chimistes ont pu remédier à ce problème. En effet, pour avoir une électronégativité plus importante pour les composés MX₂, il a fallu passer du X = S, Se et Te à l'oxygène (les oxydes).

2.4.4 Les Oxydes d'intercalation LiMO₂ (M = Co, Ni, Mn) de structure lamellaire)

Dans les structures lamellaires, les surfaces interfoliaires sont chargées négativement, si on passe à l'O₂ cette charge va augmenter. De ce fait, il est très difficile de synthétiser des structures lamellaires avec des oxydes (Fig.2.13.). Mais nous pouvons y arriver avec des astuces.

1- en utilisant un élément ayant un état d'oxydation (valence) élevée, exp : V⁺⁵O₅, le vanadium va attirer vers lui les charges négatives par conséquent il va dépeupler les O₂ d'où des tensions beaucoup moins répulsives.

2- Une deuxième approche consiste à intercaler des protons dans l'espace interfoliaires, exp : Ni(OH)₂.

3- intercalé un cation, exp LiCoO₂ où Li a été placé entre les feuillets et dont la structure cristallographique est visible.

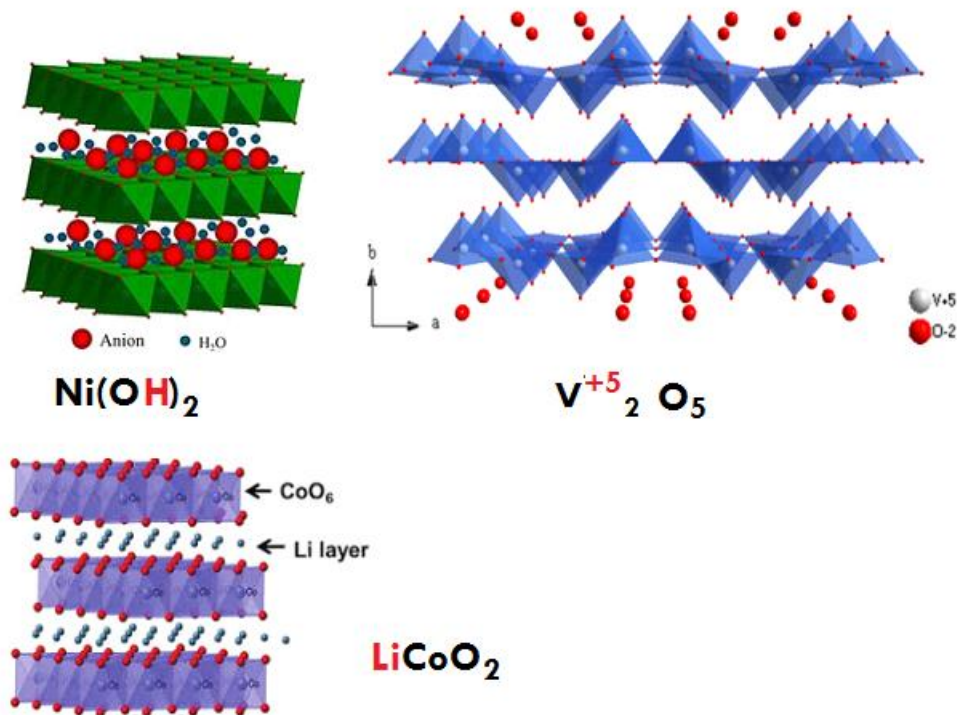


Figure 2.13 Stabilisation des structures d'oxydes lamellaires.

Dans les cathodes de structures lamellaires, la composition est désignée par LiMO_2 , où M correspond aux : Co, [27,28], Ni [29], Mn [30] ou V [31,32].

Les électrodes d'intercalation impliquent des matériaux avec une structure permettant la diffusion des ions Li^+ dans les sites interstitiels du réseau cristallin. Les structures cristallines les plus courantes sont : lamellaires [33], olivine [34,35] et spinelle [36] (Fig. 2.14.). Leur attractivité principale réside dans leur excellente stabilité structurale et leur longue durée de vie (nombre de cycle). Les charpentes des cathodes actuellement utilisées, se composent de couches de Co : LiCoO_2 , ou partiellement substituées : $\text{LiCo}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ et voir totalement substituées : LiMn_2O_4 . Ces matériaux de cathode ont cependant quelques limites pratiques.

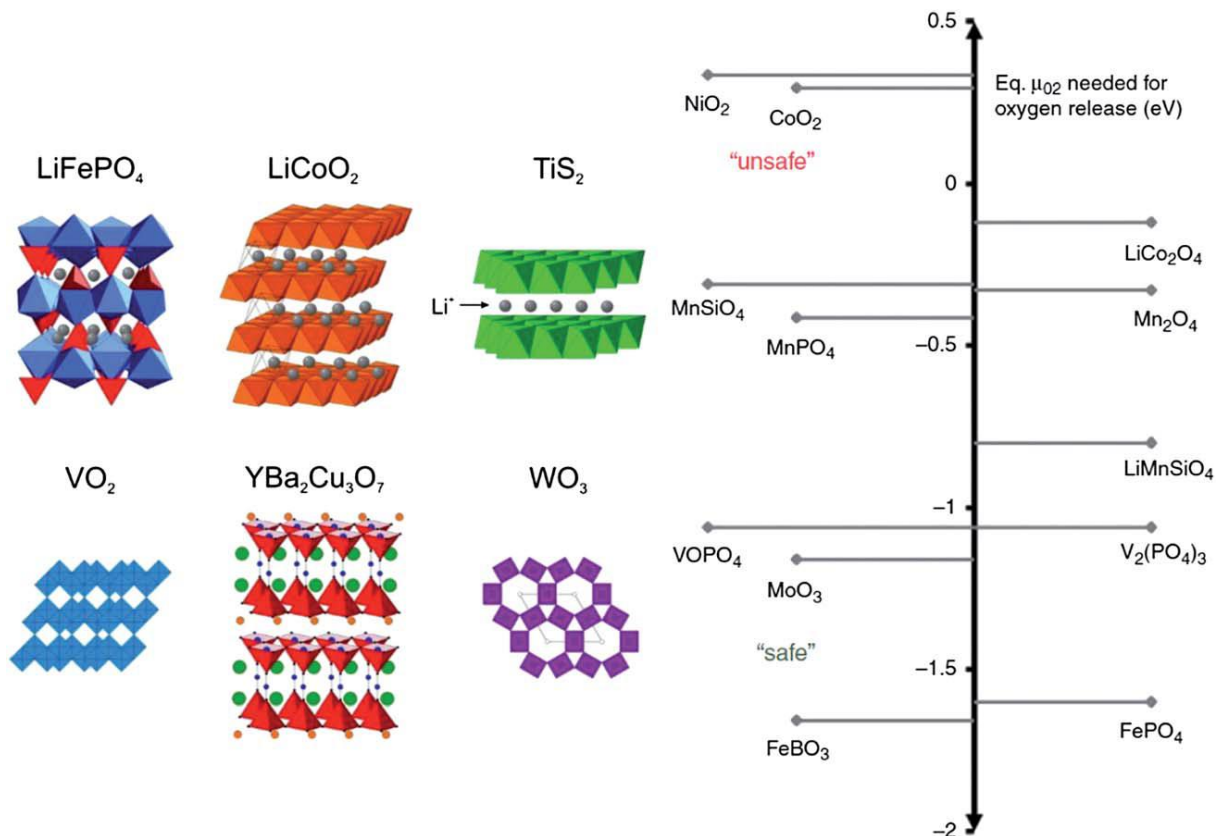


Figure 2.14(à gauche) Une gamme de différentes structures cristallines d'oxydes, de sulfure et de phosphate capables d'intercaler du Li dans diverses régions de leurs structures cristallines. (À droite) Composés d'intercalation courants en fonction de la diminution du potentiel chimique calculé pour l'oxygène à l'état chargé. Un potentiel chimique d'oxygène plus faible est considéré comme plus sûr. [37].

La capacité de LCO est de l'ordre de 150mAh / g, où on est capable de sortir 0,5 Li de ce matériaux. Si on sort plus, la structure va s'effondré et ne fonctionnera plus. Il faut trouver des solutions pour stabiliser cette structure avec la possibilité de sortir plus de Li+ (Fig.2.15.).

Suite à cette constatation, des matériaux d'électrodes ont été développés sur la base de substitution cationique (du cobalt) au niveau des feuillets pour minimiser les interactions entre feuillets.

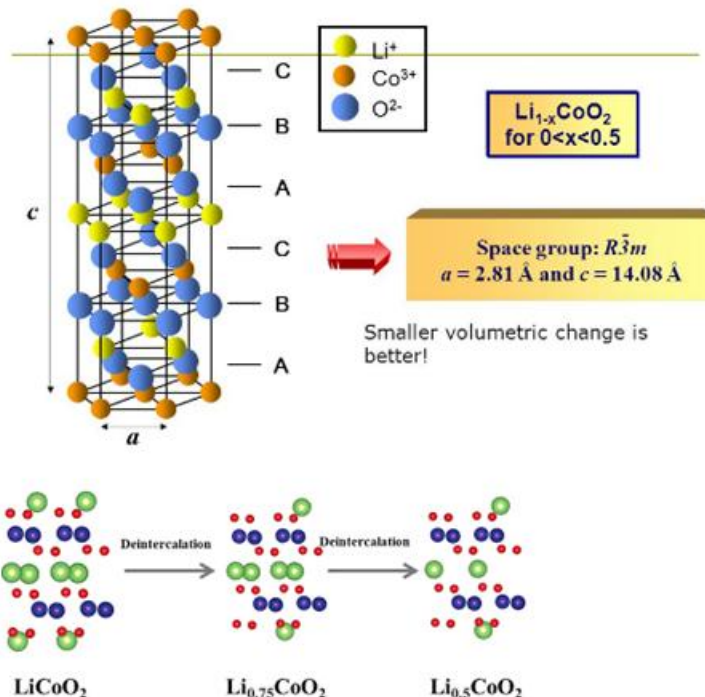


Figure 2.15 Contraction de la structure cristallographique de LiCoO₂, pour x > 0.5 [37].

Les composés LMO (Lithium Manganèse Oxyde), LiMn_2O_4 : Ces composés sont dotés d'une faible résistance interne, ils peuvent être rechargés très rapidement. Ils sont thermiquement stables mais leur durée de vie est limitée.

2.4.5 Les Oxydes Binaire Li (M, M') O_2 and Ternaire $\text{Li}[M, M', M'']\text{O}_2$

Parmi les binaires et ternaires les plus performants, les matériaux $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$ (NMO), $\text{LiNi}_{0,7}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,15}\text{O}_2$ (NCA) et $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$ (NMC) ont été développés [38, 39, 40]. Ces composés sont considérés comme compétitifs à LCO puisqu'ils permettent un faible coût de fabrication, une densité d'énergie élevée ainsi qu'une sécurité renforcée en ayant la même tension de fonctionnement.

L'introduction d'une faible quantité de nickel dans la charpente de LiMO_2 contribue à stabiliser la structure sans nuire à la diffusion du lithium, tandis que les cations (Al^{3+} , Mn^{4+}) empêchent une délithiation importante et donc l'effondrement de la structure. Par conséquent, l'amélioration à la fois de la stabilité de l'électrode, à haute tension et leurs durées de vie.

Vu leurs performances, quelques cathodes sont commercialisées, par exemple NMC a été utilisé par Ford, Volkswagen, Audi, Honda, tandis que NCA a été utilisé par Tesla et Toyota.

Par substitution cationique nous pouvons stabiliser la structure. L'étude du ternaire Ni Mn Co, après un grand nombre d'approches, il s'avère que la composition 1/3 Ni 1/3 Mn 1/3 Co est la plus stable et représente les meilleures performances ($C = 180 \text{ mAh/g}$ et un potentiel stable $-4,3 \text{ V}$ après 20 à 30 cycles) [39]. En effet, le couple $\text{Ni}^{+2}/\text{Ni}^{+3}$ est plus oxydant que les 2 autres couples. Ni^{2+} va oxyder le Mn^{+4} en Mn^{3+} et réduire le Mn^{+2} et le Co reste sous forme de Co^{+3} , ce produit est commercialisé sous l'abréviation NMC.

2.4.6 Les électrodes d'intercalation à capacités exacerbées

2.4.6.1 Les composés riches en Lithium

Une autre approche vise à enrichir d'avantage les oxydes lamellaires en Li, ces composés ont donné des capacités exacerbées ($> 280 \text{ mAh/g}$). Cette approche consiste à introduire du Li au sein de la structure des feuillets (la charpente). L'inconvénient de ces matériaux c'est la chute de la capacité après un certain nombre de cycles d'où ils ne peuvent pas être utilisés sous leurs formes actuelles (Fig. 2.16.). Pour remédier à cela, il faut comprendre l'origine de la grande capacité et l'origine de la chute de tension, Ceci en adoptant la substitution cationique.

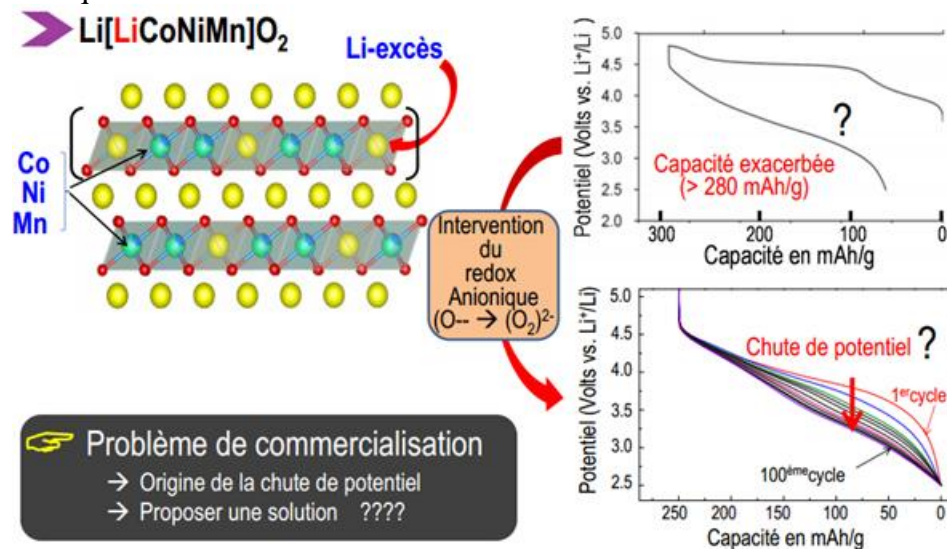


Figure 2.16 Oxyde lamellaire enrichi en Li, capacités exacerbées et chute de potentiel et de capacité après un certain nombre de cycles

L'étude électrochimique des oxydes ternaires comme le $\text{Li}[\text{Li}_{0,2}\text{Mn}_{0,53}\text{Co}_{0,14}\text{Ni}_{0,13}]\text{O}_2$, il comporte 3 centres

La Technologie Li-ion

redox ($M^{n+} \rightarrow M^{(n+1)+} + e^-$), d'où son étude est assez compliquée. Pour simplifier le système, on utilise des éléments de la 4^{ème} période où on remplace Ni, Co et Mn avec le Ruthénium (Ru) et l'étain (Sn). Le composé ainsi obtenu est $Li_2[Ru_{1-x}Sn_x]O_3$ [41] (Fig.2.17).

L'étain étant transparent chimiquement, d'où le nouveau composé a un seul centre redox. Le système est simplifié en utilisant des gros atomes ce qui devrait limiter la chute de potentiel. Effectivement, ces composés ont donné des capacités de même ordre qu'avec les éléments de la 3^{ème} période et en même temps des chutes de potentiels minime (Fig.2.18).

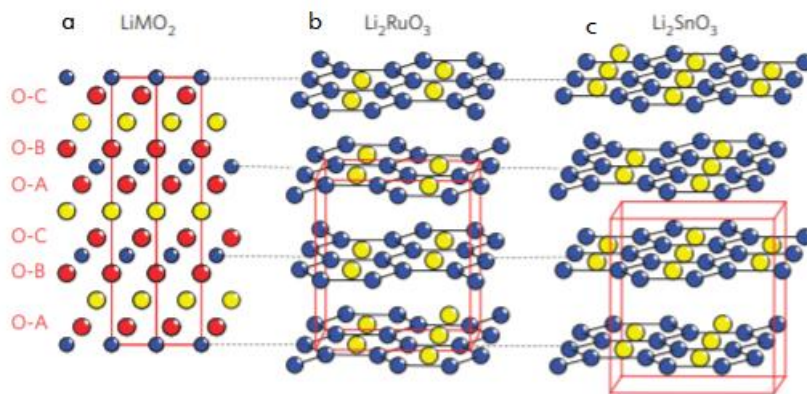


Figure 2.17 Aspects structurels de la solution solide $Li_2Ru_{1-x}Sn_xO_3$. a, Structure de $LiMO_2$, Li_2RuO_3 et Li_2SnO_3 [41].

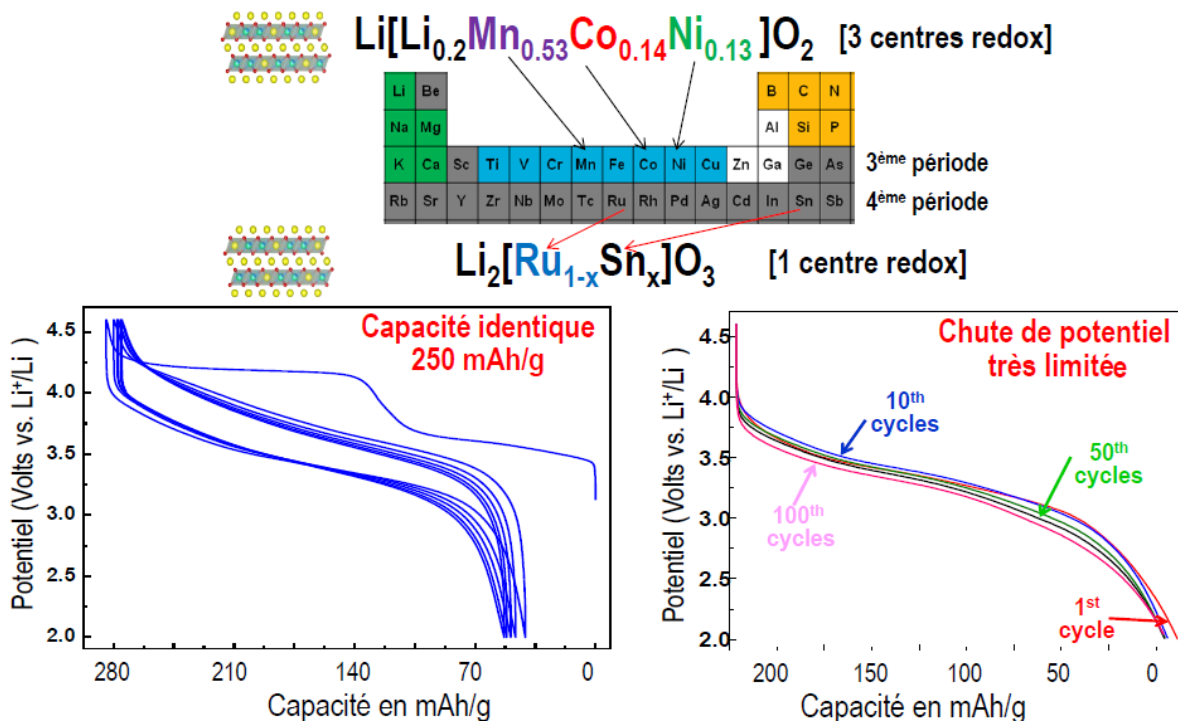


Figure 2.18 le composé $Li_2[Ru_{1-x}Sn_x]O_3$ substitué à l'oxyde lamellaire $LiMO_3$ enrichi en Li et ses caractéristiques, capacité et tension [19].

Avec ces résultats nous pouvons comprendre l'origine de la grande capacité qui dépasse la valeur théorique attendue pour ce système. L'étude du mécanisme d'insertion/désinsertion a été étudiée.

En couplant cette approche chimique avec la caractérisation par spectroscopie de photoémission des rayons X (XPS), la résonance paramagnétique électronique (RPE) et mesures d'imagerie RPE in situ. Ces études indiquent l'existence de mécanismes imbriqués dans les réactions d'insertion/désinsertion et l'existence de deux types d'oxygène. l'un de structure et l'autre de type $(O_2)^{2-}$, attribué à un couple péroxo (même type que celui existant dans l'eau oxygénée), où les bande d du métal et les bande p de l'oxygène se recouvrent. Soit un déversement des e^- des bandes d du Ru dans les bande p de l' O_2 . le Ru va être réduit et O_2 va être oxydé, ce qui va créer des trous sur l' O_2 qui va devenir moins électronégatif que le métal. Il semble que les groupes péroxo sont responsable de ces capacités exacerbées, c'est la première preuve expérimentale de la formation réversible de peroxy-superoxy $(O_2)^{n-}$ (c.-à-d. création de trous sur l'oxygène) [42, 43] (Fig. 2.19.). Sur cette base, la grande capacité de ces matériaux est expliquée par des processus redox réversibles cationiques ($M^{n+} \leftrightarrow M^{n+1}$) et anioniques ($2O^{2-} \leftrightarrow (O_2)^{n-}$) d'un processus redox réversibles. Le fort chevauchement des bandes M (nd) - O (sp) sont proposées comme force motrice pour la formation réversible de l'espèce $(O_2)^{n-}$. La chute du potentiel lors du cyclage est vraisemblablement liée à la capture des petits cations r ($Mn^{4+} = 0,59 \text{ \AA} < r < Sn^{4+} = 0,69 \text{ \AA}$).

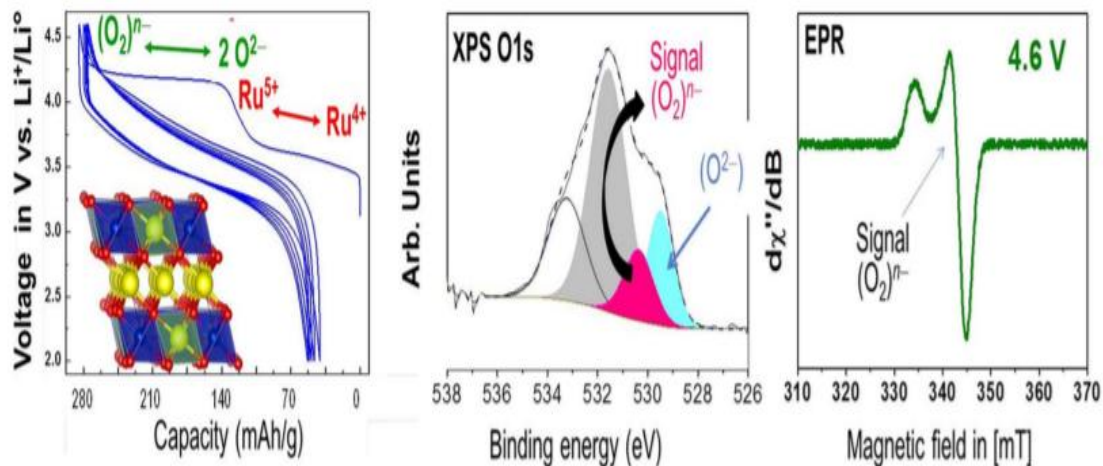
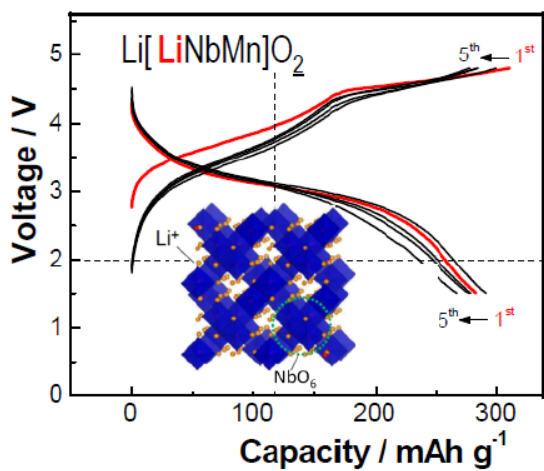


Figure 2.19 (à gauche) les processus redox réversibles cationiques et anioniques pour $Li_2Ru_{1-y}Sn_yO_3$ avec une illustration de sa structure en couches. (Milieu) spectroscopie de photoémission X (XPS) de l'oxygène 1s montrant le signal du peroxy de l'espèce $(O_2)^{n-}$ en rouge avec à droite leur signature de résonance paramagnétique électronique (RPE) (à partir de la référence [43]).

Dans la même optique, le choix de nouveaux éléments de charpente a été élargi pour préparer d'autres matériaux d'électrodes à hautes capacités. Exemple $Li [LiNbMn] O_2$ (Fig. 2.20.), ayant une capacité de 300 mAh/g. Cette nouvelle aire est basée sur la sommation des capacités cationiques et anioniques, avec cette nouvelle tendance ; la possibilité d'utiliser des éléments lourds [44].

Nouveau paradigme pour le "design" de nouveaux matériaux d'électrodes à double capacité



Comment l'exploiter ?

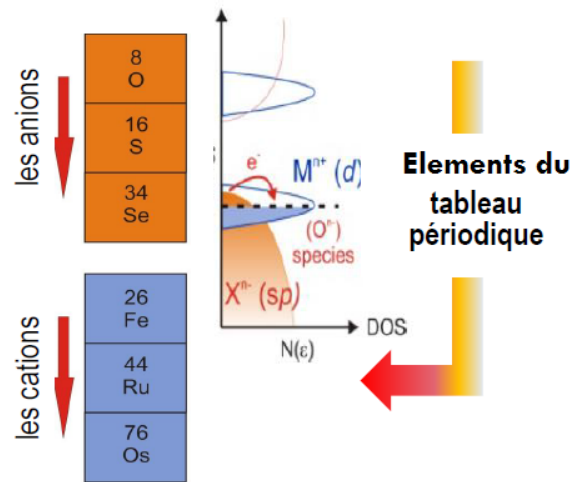


Figure 2.20 Nouveaux matériaux d'électrodes à double capacité [19].

2.4.6.2 Les composés de structure spinelle

Les travaux réalisés pour les structures lamellaires ont été élargis à d'autres structures.

Malgré une capacité légèrement inférieure à celle des oxydes stratifiés, LiMn_2O_4 de structure Spinnelle (des structures avec des tunnels pour faire transporter les ions Li^+) présente un potentiel acceptable et une bonne capacité de débit (Fig.2.21.), ce matériau a longtemps été considéré comme un matériau de choix pour les applications hautes puissance. Cependant, les cathodes LiMn_2O_4 présentent un abaissement de la capacité, en particulier à des températures élevées ($> 50^\circ \text{C}$). Plusieurs mécanismes ont été avancés pour expliquer ce phénomène :

1- la dissolution de Mn dans l'électrolyte [45]. En effet, après assemblage et fonctionnement du générateur durant quelques cycles, on constate la migration du Mn dans l'électrode (-). La situation est problématique : Que se passe-t-il ?

On observant la courbe de décharge, à $x = 1$, il ya chute brusque du potentiel. Cette situation correspond à une grande transition à la composition qui correspond à la même parité entre Mn^{2+} et Mn^{3+} soit $\text{Mn}^{2+} / \text{Mn}^{3+} = 1$.

Ce phénomène est connu sous le nom, Effet Jahn Teller, où $\text{Mn}^{3+}(t_{2g}^3 e_g^1)$ subi une distorsion de l'octaèdre et un changement de volume. De ce fait, au cours des cyclages, on va avoir un broyage électrochimique de l'électrode.

Les particules vont perdre les contacts électriques donc, la perte de la percolation électrique.

Afin de remédier à ça, il faut s'éloigné de la parité, soit enrichir le système en Mn^{4+} .

Il y a deux solutions possibles :

Selon le ternaire nous pouvons changer la teneur on O_2 , Mn ou Li.

1- Rajouter Li^+ dans les sites octa (charpente), $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ce qui améliore le cyclage.

2 - solution anionique = modifier le couple redox interne $\text{Mn}^{3+} / \text{Mn}^{4+}$.

3 - La perte de cristallinité [46] ;

4 - développement de microdéformation dû à une discordance de réseau entre deux phases cubiques distinctes formées lors du cyclage [47].

5 - En utilisant des nanoparticules, la performance de débit peut être grandement amélioré grâce aux distance de diffusion de Li^+ plus courtes et au transport électronique amélioré [48- 51].

D'autres opportunités sont possibles avec la famille de Li_2MnO_3 et Li_4NiMO_4 avec $M = \text{Mo}, \text{Nb}, \text{Ir}, \dots$ Ces matériaux peuvent attendre des degrés d'oxydation 4,3 et 4.4 pour le Ni. les polyanions peuvent faire varier

le potentiel.

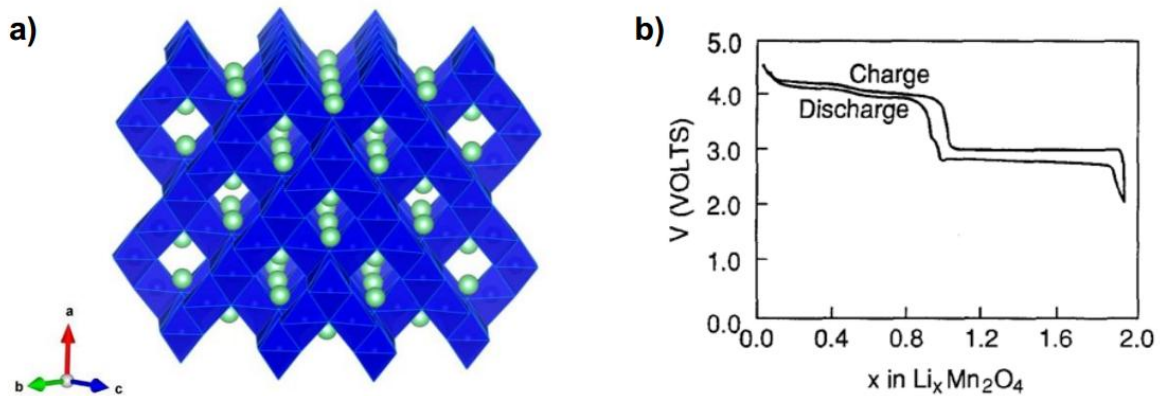


Figure 2.21(a) Structure spinelle de LiMn_2O_4 . (b) courbe Typique charge/décharge de $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ vs Li^+ / Li [45].

2.4.6.3 L'effet Jahn-Teller

L'effet Jahn-Teller, ou distorsion Jahn-Teller, décrit la distorsion de la géométrie des molécules non-linéaires dans certaines situations. Elle a été proposée par Hermann Arthur Jahn et Edward Teller [52], qui ont démontré que toute molécule non-linéaire possédant un niveau électronique fondamental dégénéré subit une distorsion géométrique qui lève cette dégénérescence, ce qui a pour effet de diminuer l'énergie totale de la molécule (Figure xxx). Cet effet est notamment observé dans les complexes octaédriques de certains métaux de transition hexacoordonnés. En particulier, le cuivre (II), le chrome (II) et le manganèse (III). Placées dans un champ de ligands octaédrique, les cinq orbitales d dégénérées d'un métal de transition se subdivise en deux groupes d'orbitales, t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} et d_{yz}) non-liantes et e_g^* ($d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2}) anti-liantes. Les orbitales t_{2g} sont triplement dégénérées tandis que les orbitales e_g^* sont doublement dégénérées. L'ion Cu^{2+} étant de configuration d^9 , le niveau e_g^* contient trois électrons dont l'un n'est pas apparié, l'électron célibataire peut se placer indifféremment dans l'une ou l'autre des orbitales $d_{x^2-y^2}$ ou d_{z^2} , conduisant à l'existence d'un niveau fondamental de symétrie E_g dégénéré, ce qui donne lieu à l'effet Jahn-Teller. Ce type de complexe va subir une distorsion le long d'un des axes de symétrie quaternaire, ce qui a pour effet de lever la dégénérescence orbitale et de diminuer l'énergie totale du complexe. Cette distorsion se manifeste généralement par une élongation des distances métal-ligand le long de l'axe z, mais peut occasionnellement provoquer un raccourcissement de cette liaison (Fig.2.22.). Lorsque ce type de distorsion se produit, cela a pour effet de diminuer la répulsion électrostatique entre le doublet électronique du ligand, qui est une base de Lewis, et les électrons du métal central possédant une composante selon l'axe z, diminuant ainsi l'énergie du complexe. Cet effet est particulièrement marqué pour le cuivre Cu^{2+} , en raison de l'orbitale moléculaire anti-liante qui se retrouve ainsi stabilisée. Nous pouvons donc attendre de grandes distorsions des structures habituellement observées avec les autres métaux de transition.

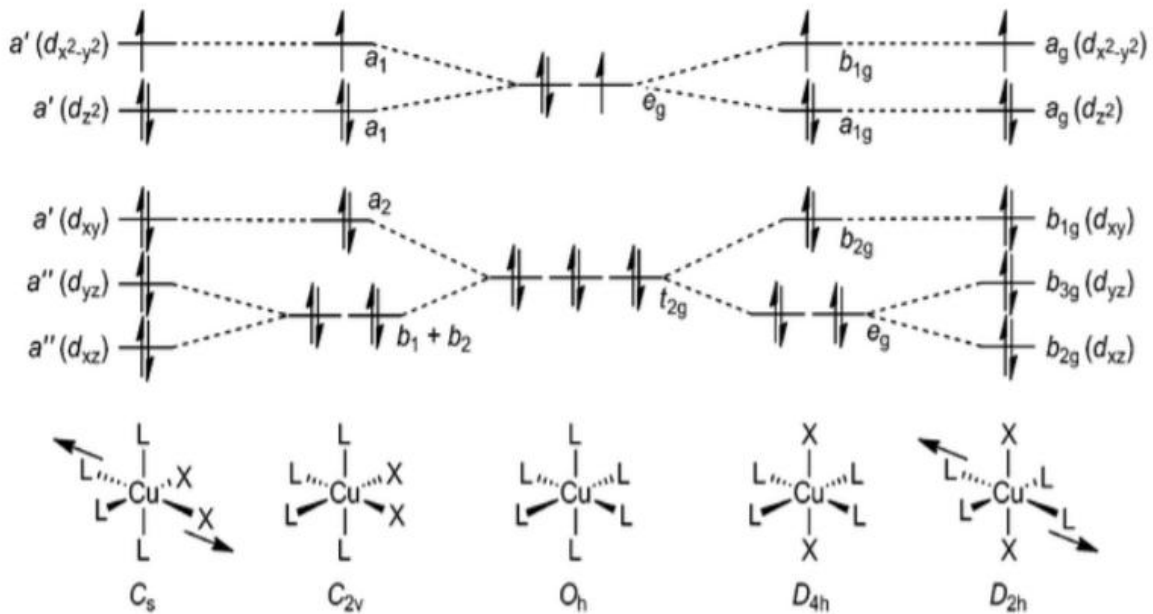


Figure 2.22 Effet Jahn-Teller et distortion de la maille, d'après Halcrow [52].

2.4.6.4 Les composés de structure NASICON et Anti-NASICON

Le nom NASICON est l'abréviation de (Sodium (Na) Super (S) Ionic (I) Conductor (CON)). Les années 1970, les composés de structure NASICON ont fait l'objet de grand nombre de travaux de recherche sur les électrolytes solides pour les batteries Na/S.

En termes de structure, la structure NASICON est de formule générale $A_aM_2(XO_4)_3$, où $A = Li, Na, a \leq 5$, $M =$ métal de transition et $X = Mo, W, P, S, Si, \dots$ Ils cristallisent en deux différentes structures, nommées NASICON et anti-NASICON (moins ouverte) (Fig.2.23.). Le M_2 de base $(XO_4)_3$ l'unité formulaire est constituée de deux octaèdres MO_6 connectés à trois tétraèdres XO_4 , a la forme d'une «lanterne». Dans la structure NASICON, ces lanternes sont empilées parallèlement les unes aux autres, tandis que dans pour l'anti-NASICON, ils sont alternativement orientés dans deux directions [53].

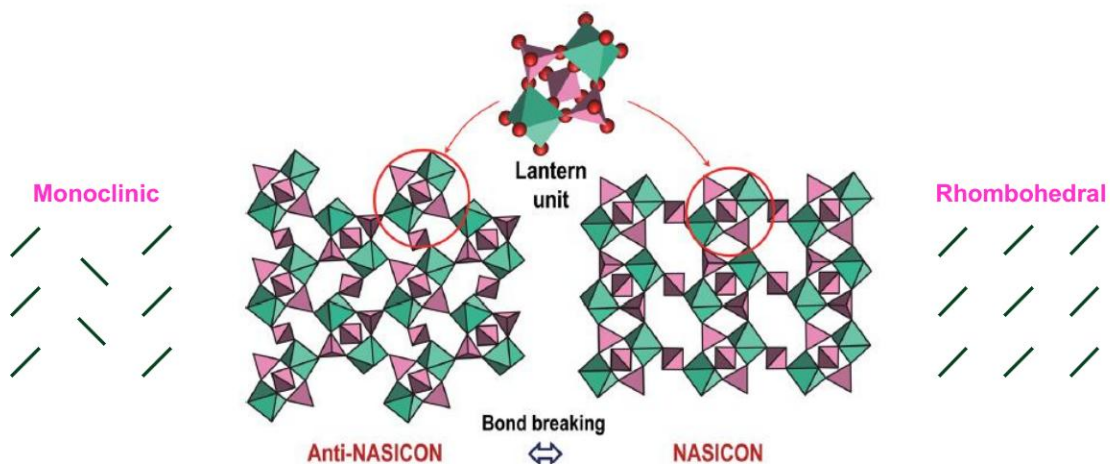


Figure 2.23 Structures NASICON (rhomboédrique) et anti-NASICON (monoclinique) de formule générale $A_xM_2(XO_4)_3$ [53].

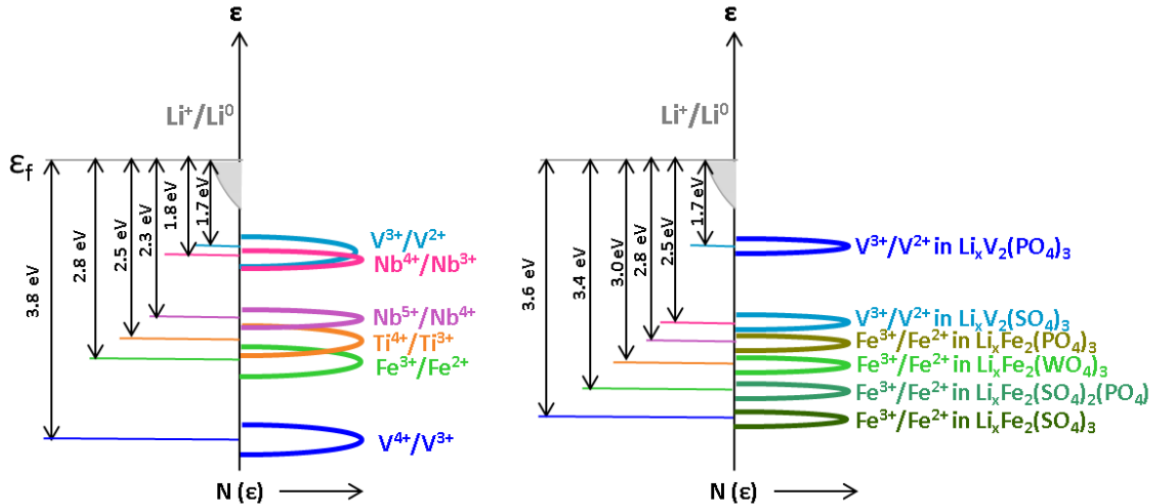
Dans les années 1980, les groupes de Torardi et Delmas ont été les premiers à démontrer l'insertion réversible de (Li et Na) dans les phases NASICON $Fe_2(MoO_4)_3$ [54,55] et (Li, Na) $Ti_2(PO_4)_3$ [56,57].

L'étendu de ces études n'a pas tardé : $Li_xM_2(XO_4)_3$ [58-62], Ils ont montrés que l'effet inductif engendré

par les polyanions a un impact direct sur le potentiel du couple redox $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ vs $\text{Li}^+ / \text{Li}^0$ dans le type de structure donnée (Fig.2.24.).

Remarque :

Le vide entre les tétraèdres et les octaèdres peut accueillir des alcalins. Selon la composition de ces matériaux préparés, possédant une variété de potentiels.



L'effet inductif avait été utilisé par Goodenough pour expliquer qualitativement les positions du $M^{n+} / M^{(n-1)+}$. La forte liaison covalente au sein du groupe polyanionique XO_4 adjacent au centre redox M induit une polarisation de la liaison $M - O$ (Fig. 2.24.), qui stabilise le couple redox du métal de transition (c'est-à-dire qu'il diminue l'énergie redox et augmente le potentiel redox) [60, 62]. Ainsi, plus X est électronégatif, plus la liaison $M - O$ est faible, et plus le potentiel du couple redox $M^{n+} / M^{(n-1)+}$ est élevé.

2.5 Les Composés polyanionique (phosphates, silicates, borates, sulfates,...)

les composés polyanionique (composés dans lesquels le ligand O^{2-} est remplacé par un polyanion XO_4), ils sont des matériaux intéressants en tant qu'électrode positive pour les batteries Li-ion. L'avantage de ces matériaux c'est que leurs structures ouvertes sont conçu de tétraèdres et polyèdres, ce qui peut donner une multitude de matériaux.

Un polyanion a comme formule chimique XO_z^{n-} , avec $X = \text{S}, \text{P}, \text{Si}, \text{B} \dots$. La liaison covalente $X-O$ à l'intérieur du polyanion est très forte et induit une polarisation de la liaison métal-oxygène par effet inductif, ce qui abaisse l'énergie d'oxydoréduction du couple du métal de transition lié au polyanion. Plus X est électronégatif, plus la liaison $X-O$ est forte et plus le potentiel du métal de transition sera élevé. On peut alors classer théoriquement les polyanions selon leur potentiel avec des calculs abinitio, ordre qui a ensuite été vérifié expérimentalement : $\text{GeO}_4^{4-} < \text{SiO}_4^{4-} < \text{SbO}_4^{3-} < \text{AsO}_4^{3-} < \text{PO}_4^{3-} < \text{SO}_4^{2-}$. Les matériaux polyanionique présentent une masse molaire supérieure aux oxydes correspondant, ce qui réduit leur capacité théorique, mais présente tout de même plusieurs avantages, surtout si l'on réduit ce phénomène en choisissant les éléments les plus légers comme P, S et Si :

- leur structure ouverte en trois dimensions (3D) est très stable, ce qui conduit à une très bonne cyclabilité (Fig.2.25);
- la nature du polyanion permet d'augmenter le potentiel redox du couple du métal de transition ;
- une grande variété d'arrangements peut être synthétisée, le domaine à explorer reste encore très vaste ;
- le coût de ces matériaux peut potentiellement être moins élevé, notamment pour les sulfates et les phosphates, et ils sont moins touchés par le dégazage de l'oxygène à températures élevées par

rapport aux oxydes ou aux spinelles correspondants, ce qui en fait des matériaux prometteurs pour les accumulateurs Li-ion, notamment dans le domaine du véhicule électrique [63].

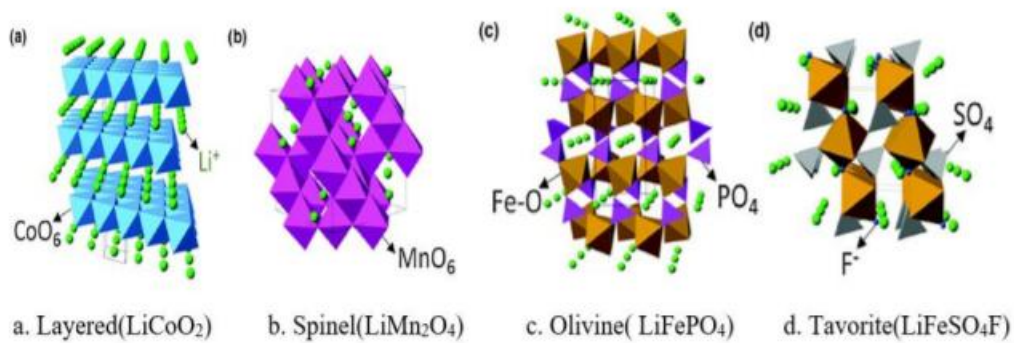


Figure 2.25 Quelques structures de composés polyanionique [63].

2.5.1 Les Composés LiMPO₄ (M = Fe, Mn, Co, Ni)

Le plus connu parmi ces composés, est LiFePO₄ (LFP) introduit en 1997 par Padhi et al. [64]. LiFePO₄ est un minéral nommé triphylite, Présentant une structure de type olivine (Fig.2.26.), iso - structurale de Mg₂SiO₄. LFP a beaucoup été étudié du fait de l'abondance des matériaux utilisés, de l'absence de toxicité et de sa bonne stabilité électrochimique. Il permet d'obtenir une capacité spécifique de 160 mAh.g⁻¹ avec une tension moyenne de 3,4 V vs Li⁺ / Li. Les principales défaillances de ce matériau de cathode sont sa faible conductivité électronique et ionique ainsi que son potentiel de travail relativement bas.

En effet, La liaison métal- oxygène est isolée d'où la faible conduction électronique. De plus, le faite de remplacer O₄ par XO₄ (très lourd) engendre une faible capacité.

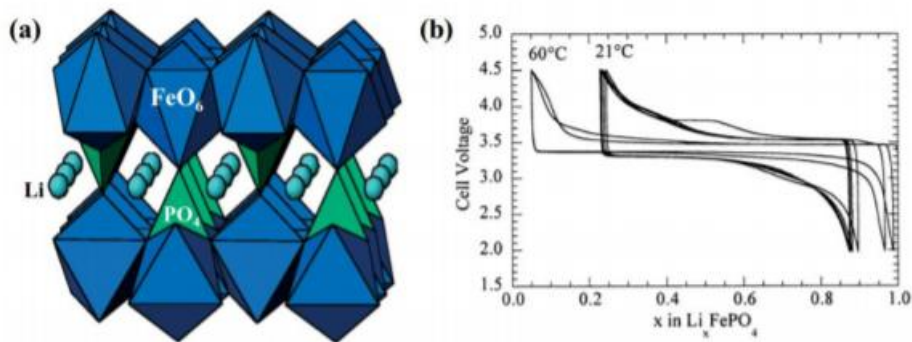


Figure 2.26(a) Structure cristalline de LiFePO₄ olivine ; (b) Profils tension-composition de LiFePO₄ comme cathode dans un LIB typique à différentes températures [64].

Plusieurs études ont été menées afin d'optimiser ses performances électrochimiques. Ainsi, la diminution de la taille des particules, leur bonne structuration et leur enrobage dans une fine couche de carbone ont permis d'accroître la conductivité ionique et électronique du matériau [65] Son potentiel de travail (donc sa densité d'énergie) a été augmenté en substituant, partiellement ou totalement le fer par d'autres métaux de transition(Fig.2.27.) , pour M = Ni, le potentiel moyen est de l'ordre de 5V.

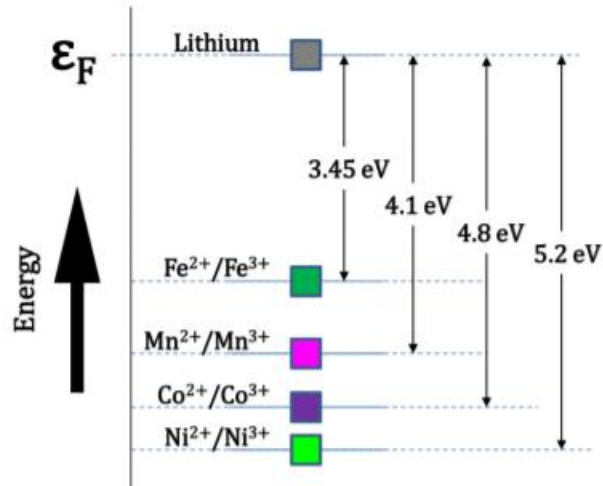


Figure 2.27 Energie redox M (II) / M (III) dans LiMPO₄ olivines

Les composés LiMXO₄ (M = Fe, Mn, Co, Ni) sont formés du M dans un site octaédrique et d'un matériaux X (P, S, B, Si...) dans un site tétraédrique. Le transfère d'e⁻ (s) s'effectue de l'octaèdre vers le tétraèdre, selon l'électronégativité de X d'où il est possible de prévoir d'autres structures et les valeurs approximatives des potentiels correspondant [66] (Fig.2.28).

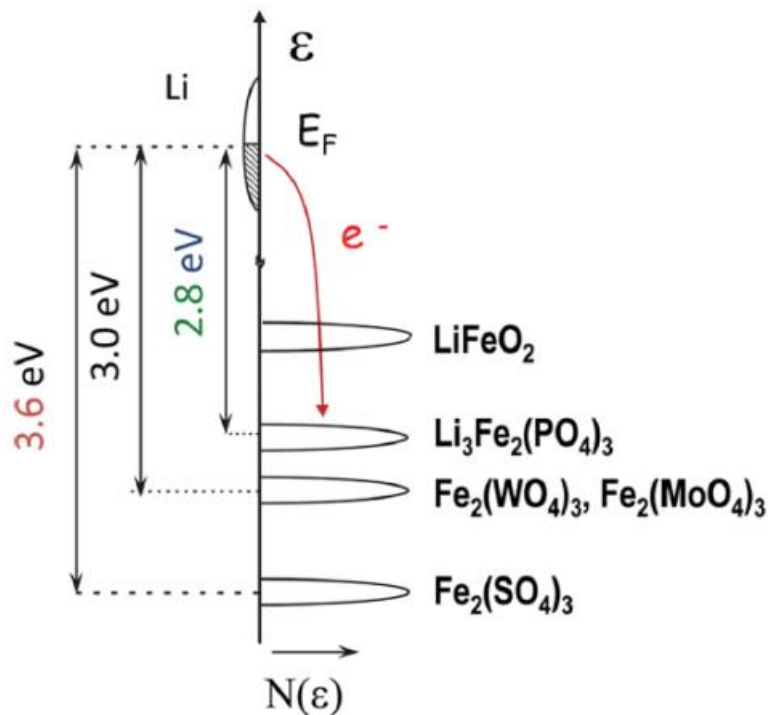


Figure 2.28 Rôle des contre-cations dans le déplacement des énergies redox dans les oxydes polyanionique [66].

Le développement de nouveaux matériaux de cathode est donc axé sur la limitation de la teneur en cobalt et l'augmentation du potentiel de travail de l'électrode. Actuellement, LCO et NMC sont les cathodes principalement utilisées dans les batteries Li-ion commerciales, ce qui représente 61 % du marché mondial.

Néanmoins, bien que son potentiel de travail soit faible, le matériau LFP devrait se développer progressivement dans les années à venir (Fig. 2.29.) [67].

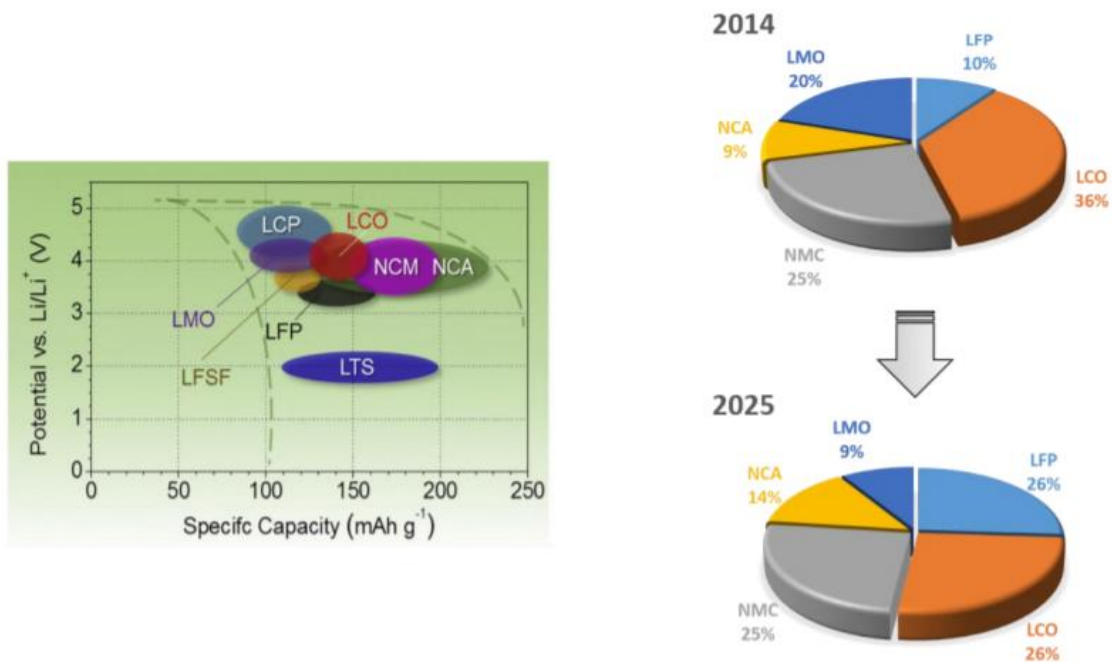


Figure 2.29 Capacité spécifique en fonction du potentiel de travail et pourcentage de production mondiale des différentes cathodes pour Li ion [67].

2.5.2 Les Composés à base de sulfate (Fluorosulfates, Hydroxysulfates et Oxysulfates)

Reprenant l'exemple cité au paragraphe II.3.2., les matériaux $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$ (NMO), si on effectue des substitutions par des divalent. On perd en capacité. Mais la substitution par le fluor, abaisse le rapport $\text{Mn}^{+3} / \text{Mn}^{+4}$ d'où la nécessité de compenser la charge par Al^{+3} . Le mieux est de procéder par double substitution Mn par AL et O_2 par F. le composé

$\text{LiMN}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ peut être obtenu, il est actuellement utilisé pour les VE

En outre, Des nouveaux matériaux d'électrodes positives à haute densité d'énergie sont au cœur des activités de recherche, par l'exploration de la possibilité d'échanger plus d'un électron par métal 3d. Ceci, par l'implication d'un anion comme centre redox supplémentaire, en plus d'augmenter le potentiel.

Ces deux approches sont à base des recherches sur les Polyanions de sulfates, dont le but est d'élaborer des composés polyanionique (à partir de LiFePO_4 dans lesquels le ligand O^{2-} est remplacé par F^- et P par S). Il y a quelques années, a vu le jour, une nouvelle famille de fluorosulfates à performances électrochimiques attractives. En effet, Outre le fait de pouvoir être synthétisé à partir d'éléments abondants et à faible température, LiFeSO_4F [68] insère réversiblement les ions Li^+ à un potentiel de 3,9 V, le plus haut jamais rapporté jusqu'à présent pour le couple $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$. Seulement la préparation de ce type de composés est très difficile dans le milieu aqueux.

La liaison M-O dans le milieu aqueux (M-OH ou M- SO_4) ont la même valence de liaison donc ils ont la même probabilité de se formées. D'où le recourt aux liquide ionique, en effet, des sels ont été utilisés dans un liquide ionique, ce qui a permis de synthétiser de nouvelles phases (exp : LiFeSO_4F de structure Tavorite) . Le mécanisme est simple ; dans la structure $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ on remplace une molécule d'eau par F^- avec intercalation de Li^+ (Fig.2.30.).

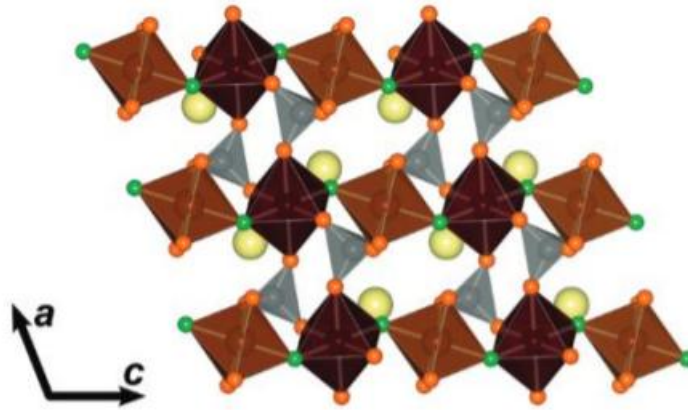


Figure 2.30 Structure LiFeSO₄F Tavorite, Les octaèdres FeO₆ en rouge, les octaèdres FeO₄F₂ en marron, les tétraèdres SO₄ en gris et le lithium en jaune [69]

La particularité de LiFeSO₄F est la bonne insertion du lithium faisant intervenir le couple Fe³⁺/Fe²⁺ pour une capacité de 130-140 mAh.g⁻¹ (proche des 150 mAh.g⁻¹ théoriques) à des valeurs centrées autour de 3,6 V vs Li⁺/Li, pour une densité d'énergie de plus de 540 Wh.kg⁻¹. Le mécanisme d'intercalation est biphasé. Ceci implique un plateau de potentiel bien défini lors de l'intercalation et confère à ce matériau une excellente cyclabilité de même que de bonnes vitesses d'insertion, même en l'absence de revêtement surfacique de carbone ou de réduction de la taille des particules. Ceci est dû aux tunnels tridimensionnels évoqués précédemment le rendant très bon conducteur ionique (10⁻⁶ S.cm⁻¹) avec un coefficient de diffusion du lithium de 10⁻¹⁴ cm².s⁻¹ [70](Fig.2.31.).

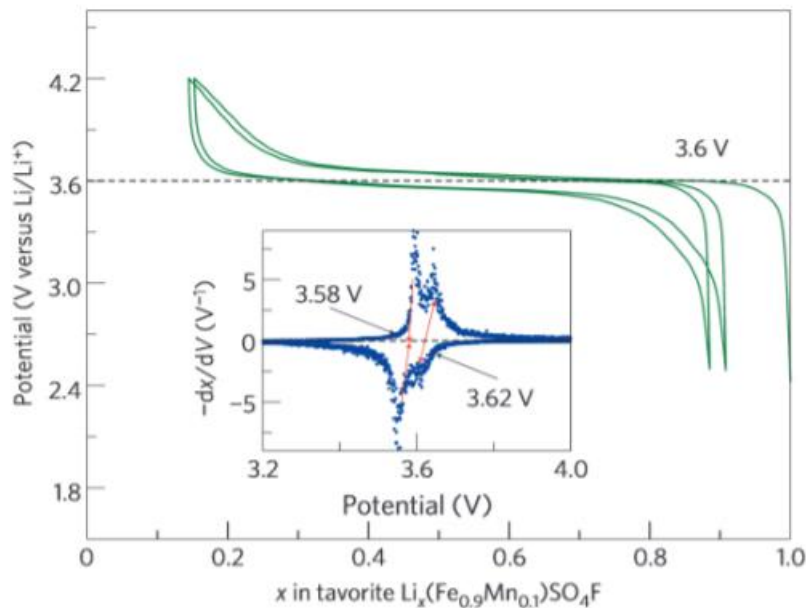


Figure 2.31 Cyclage galvanostatique entre 2,4 V et 4,2 V vs Li⁺/Li et voltampérométrie cyclique entre 3,2 V et 4 V vs Li⁺/Li, C/20, de LiFeSO₄F Tavorite [70]

Cette stratégie de synthèse reposant sur l'utilisation de liquides ioniques a pu être étendue à l'élaboration d'hydroxysulfates LiFeSO₄.OH et d'oxysulfates Fe₂(SO₄)₂O, et les familles de Li₂M(SO₄)₂, Li₂M₂(SO₄)₃ ou (M : métal de transition) et tout récemment, d'oxysulfates de cuivre Li₂Cu₂O(SO₄)₂ [63] (Fig.2.32.).

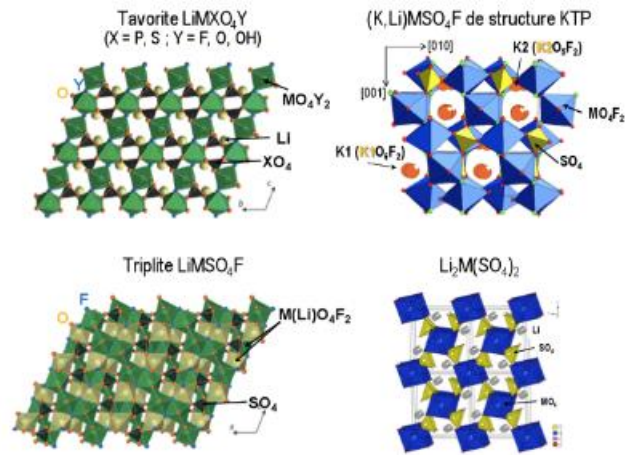


Figure 2.32 structures de sulfates : Tavorite, KTP, Triplite et $\text{Li}_2\text{M}(\text{SO}_4)_2$ [63].

En effet, il existe une multitude de structures qui enrichi cette famille de composés avec des propriétés intéressante. Exp : les KTiOPO_4 (KTP) utilisés dans l'optique linéaire.

Actuellement, les recherches sont focalisés sur La nouvelle famille de matériaux polyanionique (oxy/hydroxy/fluoro)- phosphates et/ou sulfates qui semblent être les candidats les plus prometteurs pour des nouveaux matériaux d'électrode positive d'accumulateur Li-ion.

Conclusion

La production et le stockage d'énergies est un des grands défis futurs pour couvrir d'une part l'épuisement des ressources naturelles et d'autre part l'utilisation croissante de systèmes sollicitant un apport d'énergie électrique (appareils électroniques portables : micro-ordinateurs, téléphones, caméscopes, véhicules électriques et hybrides, ...).

Ces différents marchés ont nécessité le développement de différents systèmes électrochimiques.

Incontestablement, les plus attrayant progrès réalisés durant les deux dernières décennies, les accumulateurs au Lithium-ion.

En effet, les grands nombres des travaux de recherches à travers le monde, s'est couronnés par la décernations du prix Nobel de chimie 2019 à trois scientifiques chimistes pour leurs travaux ayant contribué à l'évolution de la technologie des batteries Lithium-ion.

Notre contribution c'est limitée a suivre l'évolution de la technologie des batterie li ion. En particulier les effets issus de la nature des matériaux d'électrodes positifs et l'influence de leurs composition et structures, sur les performances électriques et électrochimiques des accumulateurs Li-ion.

Lorsqu'on désire concevoir une batterie, on vise principalement d'augmenter sa capacité spécifique. L'amélioration de la capacité ($Q \uparrow$) d'un générateur, revient à faire augmenter le nombre de moles Li^+ insérés par mole de matériau actif ($\uparrow x$) et de diminuer la masse molaire des constituants de la batterie ($\downarrow M$). La première avancée importante dans la technologie Li-ion, c'est l'utilisation des oxydes lamellaires en remplaçant le soufre par O_2 plus électronégatif rend la liaison MX plus, ce qui a pour effet de stabiliser structure et d'augmenter le potentiel du couple redox $\text{M}^{(n+1)+}/\text{M}^{n+}$. En particulier le LiCoO_2 , ce qui en fait un matériau très utilisé dans le véhicule électrique, les recherches se sont intensifiées sur les oxydes de métaux de transition.

La deuxième étape, les composés de type Li-rich, oxydes lamellaires présentant un excès de lithium, ont montré des potentiels d'intercalation supérieurs à 4 V couplés à une assez grande capacité.

La substitution partielle et totale du Co de LCO a donné une grande variété de structures (spinelle, Nasicon,...). Des composés d'électrode positive ont pu être réalisés avec des performances très attractives (des potentiels au-delà de 5 V).

La troisième étape, c'était de remplacer les oxydes par des polyoxydes. Les matériaux polyanionique présentent une masse molaire supérieure aux oxydes correspondant, ce qui réduit leur capacité théorique, mais présente tout de même plusieurs avantages, surtout d'augmenter le potentiel redox du couple du métal de transition suite a un effet inductif important.

Parmi les plus notables, on peut citer FePO_4 (olivine), $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et Les composés de formule $\text{Li}_x\text{MX}_2\text{O}_7$ ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Fe}, \text{V}, \text{Mn}$).

Une nouvelle famille de fluorosulfates à performances électrochimiques exceptionnels. Outre le fait de pouvoir être synthétisé à partir d'éléments abondants et à faible température le LiFeSO_4F insère réversiblement les ions Li^+ à un potentiel de 3,9 V,

La famille de matériaux polyanionique (oxy/hydroxy/fluoro)- phosphates et/ou sulfates semblent les candidats les plus prometteurs pour des matériaux d'électrode positive d'accumulateur Li-ion.

Ces compositions découlent des travaux menés sur les Tavorite LiVPO_4F et LiFeSO_4F et sont de formule $\text{Li}_x\text{MXO}_4\text{Y}$ avec $\text{M}=\text{Métal de Transition}$, $\text{X}=\text{P}$ ou S , et $\text{Y}=\text{O}, \text{OH}, \text{F}$. La nature inductive du fluor a pour effet d'augmenter encore plus le potentiel d'intercalation du lithium et la structure Tavorite mène à de

La Technologie Li-ion

grandes vitesses de diffusion du lithium selon un chemin unidimensionnel.

Dans le cadre de la recherche de matériaux d'électrodes positifs délivrant de fortes densités d'énergie. De nombreux phosphates et sulfates de métaux de transition et d'alcalins ont été récemment obtenus : ils présentent des compositions et des structures originales, par exemple de type Tavorite, Triplite La possibilité de modifier la nature du métal de transition et des anions permet de moduler la composition, la structure, la liaison chimique et ainsi le potentiel de ces matériaux.. Il s'agit également pour ces matériaux de déterminer les paramètres clé permettant de contrôler la stabilisation de ces composés.

La voie originale consistant à imprégner des carbones mésoporeux afin de cristalliser à l'échelle nanométrique différents composés polyanionique est également un axe de recherche prometteurs .Il s'agit d'évaluer l'influence de la taille des particules sur les mécanismes d'insertion/désinsertion du lithium lors de leur utilisation dans des batteries Lithium-ion mais aussi, de stabiliser de nouveaux polymorphes par effet de nano-confinement

Bibliographie

- [4] Courtesy: www.batteryuniversity.com
- [5] Volta, A. *Philos. Trans. R. Soc. London* 90, 403–431 (1800).
- [6] Planté, G. Recherches sur l'électricité. *Gauthier Villars* (1883). doi:10.1017/CBO9781107415324.004
- [7] Jérémy Come, Thèse de Doctorat, Université Toulouse III – Paul Sabatier, France (2012).
- [8] Rachel Lévesque-Bélanger, thèse de doctorat, Université de Sherbrooke, Québec, Canada, (2019)
- [9] Wang, D.; Zhang, W.; Zheng, W.; Cui, X.; Rojo, T.; Zhang, Q.. *Advanced Science* 2017, 4 (1), 1600168. DOI: [10.1002/advs.201600168](https://doi.org/10.1002/advs.201600168)
- [10] Lin, D.; Liu, Y.; Cui, Y. *Nature Nanotechnology* 2017, 12 (3), 194–206. DOI: [10.1038/nnano.2017.16](https://doi.org/10.1038/nnano.2017.16)
- [11] Cheng, X.-B.; Zhang, R.; Zhao, C.-Z.; Wei, F.; Zhang, J.-G.; Zhang, Q. *Advanced Science* 2016, 3 (3), 1500213. DOI: [10.1002/advs.201500213](https://doi.org/10.1002/advs.201500213)
- [12] Gauthier, M., Bélanger, A., Kapfer, B., Vassort, G. and Armand, M. Solid Polymer Electrolyte Lithium Batteries. 1989.
- [13] B. Di Pietro, and B. Scrosati, *Journal of Power Sources*, 8, 289–299 (1982).
- [14] Armand, M.; Touzain, P. *materials. Mater. Sci. Eng.* 1977, 31, 319–329.
- [15] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, and J.B. Goodenough, *Materials Research Bulletin*, 15, 783–799 (1980).
- [16] J. N. Reimers, J. R. Dahn, *Journal of the Electrochemical Society*, 139, 2091–2097 (1992).
- [17] V. V. Kharton, *Solid State Electrochemistry: Fundamentals, Materials and Applications*, John Wiley & Sons, (2009).
- [18] J.-M. Tarascon, M. Armand, *Nature*, 414, 359–367 (2001).
- [19] Tarascon et al. Enjeux et défis du stockage électrochimique de l'énergie, conférence au collège de France (2014).
- [20] BRENT. C. Melot and J.M. Tarascon, *Accounts Of Chemical Research*, (2012) www.pubs.acs.org/accounts A, 10.1021/ar300088q.
- [21] M. R. Palacín, *Chem. Soc. Rev.* 2009, 38 (9), 2565–2575.
- [22] A. Manthiram, *Nature Communications* (2020) 11:1550 <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15355-0>
- [23] A.K. Podhi, K. S. Nonjundowsamy and J. B. Goodenough, *The Electrochemical Society Interface • Spring JES*, 144, 1188 (2009).
- [24] Mizushima, K.; Jones, P. C.; Wiseman, P. J.; Goodenough, J. B. *Mater. Res. Bull.* (1980), 15, 783–789.
- [25] M. Armand, J. M. Tarascon, Building Better Batteries. *Nature* 2008, 451, 652–657.
- [26] L. Blandeau, G. Ouvrard, Y. Calage, R. Brec, and J. Rouxel, *J. Phys. C*, (1987), 20, 4271.
- [27] O. C. Compton, A. Abouimrane, Z. An, M. J. Palmeri, L. C. Brinson, K. Amine and S. T. Nguyen, *Small*, (2012), 8, 1110–1116.
- [28] B. Wang, J. Bates, F. Hart, B. Sales, R. Zuhr and J. Robertson, *J. Electrochem. Soc.*, (1996), 143, 3203–3213.
- [29] Y.-K. Sun, S.-T. Myung, B.-C. Park, J. Prakash, I. Belharouak and K. Amine, *Nat. Mater.*, (2009), 8, 320–324.
- [30] A. Manthiram and Y. Shin, American Ceramic Society, Indianapolis, Indiana, USA (2004)
- [31] L. Mai, L. Xu, C. Han, X. Xu, Y. Luo, S. Zhao and Y. Zhao, *Nano Lett.*, (2010), 10, 4750–4755.

- [32] C. O'Dwyer, V. Lavayen, D. A. Tanner, S. B. Newcomb, E. Benavente, G. Gonzalez, E. Benavente and C. M. S. Torres, *Adv. Funct. Mater.*, (**2009**), 19, 1736–1745.
- [33] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman and J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.*, (**1980**), 15, 783–789.
- [34] B. Kang and G. Ceder, *Nature*, (**2009**), 458, 190–193.
- [35] S.-Y. Chung, J. T. Bloking and Y.-M. Chiang, *Nat. Mater.*, (**2002**), 1, 123–128.
- [36] E. Hosono, T. Kudo, I. Honma, H. Matsuda and H. S. Zhou, *Nano Lett.*, (**2009**), 9, 1045–1051.
- [37] M. Osiak, H. Geaney, E. Armstrong and C. O'Dwyer, *Mater. Chem. A*, (**2014**), 2, 9433–9460
- [38] Z. Zhu, D. Yu, Z. Shi, R. Gao, X. Xiao, I. Waluyo, M. Ge, Yanhao Dong, W. Xue, G. Xu, W.K. Lee, A. Huntb and J. Li , *Energy Environ. Sci.*(**2020**), DOI: 10.1039/d0ee00231c
- [39] J.-H. Kim, N. P. W. Pieczonka, Z. Li, Y. Wu, S. Harris and B. R. Powell, *Electrochim. Acta*, (**2013**), 90, 556-562.
- [40]E. Jianfeng, C.Kicheol, H.Nathan, J. Taylor, H.Choe, , Journal of the European Ceramic Society, Volume 37, Issue 9, (2017) 3213-3217.**
- [41] M. Sathiya, G. Rouse, K. Ramesha , C. P. Laisa , H. Vezin , M. T. Sougrati, M-L. Doublet , D. Foix, D. Gonbeau, W. Walker , A. S. Prakash , M. Ben Hassine, L. Dupont and J-M. Tarascon, *Nature Materials* (**2013**) 1-9.
- [42] S. T. Myung, K. Izumi, and S. Komaba, *J. Phys. Chem. C*, (2007), 111, 4061.
- [43] M. Sathiya, G. Rouse, K. Ramesha, C. P. Laisa, H. Vezin, M. T. Sougrati, M.-L. Doublet, D. Foix, D. Gonbeau, W. Walker, A. S. Prakash, M. Ben Hassine, L. Dupont, J.-M. Tarascon, *Nat Mater.* **2013**, *12*, 827-835.
- [44] M. Sathiya, K. Ramesha, G. Rouse, D. Foix, D. Gonbeau, A. S. Prakash, M. L. Doublet, K. Hemalatha, J. M. Tarascon, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 1121-1131.
- [45] D. H. Jang, Y. J. Shin, S. M. Oh, *J. Electrochem. Soc.* (**1996**), 143, 2204-2211.
- [46] H. Huang, C. A. Vincent, P. G. Bruce, *J. Electrochem. Soc.*(**1999**), 146, 3649-3654.
- [47] Y. Shin, A. Manthiram, *J. Electrochem. Soc.* (**2004**), 151, A204-A208.
- [48] M. M. Thackeray, Y. Shao-Horn, A. J. Kahaian, K. D. Kepler, E. Skinner, J. T. Vaughey, S. A. Hackney, *Electrochem. Solid-State Lett.*(**1998**), 1, 7-9.
- [49] E. Hosono, T. Kudo, I. Honma, H. Matsuda, H. Zhou, *Nano Lett.* (**2009**), 9, 1045-1051.
- [50] H.-W. Lee, P. Muralidharan, R. Ruffo, C. M. Mari, Y. Cui, D. K. Kim, *Nano Lett.* (**2010**), 10, 3852-3856.
- [51] Y.-L. Ding, J. Xie, G.-S. Cao, T.-J. Zhu, H.-M. Yu, X.-B. Zhao, *Adv. Funct. Mater.* (**2011**), 21, 348-355.
- [52] M. A. Halcrow, *Chemical Society Reviews*, (**2013**), 42 (4), 1784-1795.
- [53] C. Masquelier, L. Croguennec, *Chem. Rev.*(**2013**), *113*, 6552-6591.
- [54] A. Nadiri, C. Delmas, R. Salmon, P. Hagenmuller, *Rev. Chim. Miner.*(**1984**), 21.
- [55] W. M. Reiff, J. H. Zhang, C. C. Torardi, *J. Solid State Chem.*(**1986**), 62, 231-240.
- [56] C. Delmas, F. Cherkaoui, A. Nadiri, P. Hagenmuller, *Mater. Res. Bull.* (**1987**), 22, 631-639.
- [57] W. Weppner, H. Schulz, C. Delmas, A. Nadiri, J. L. Soubeyroux, *Solid State Ionics* (**1988**), 28, 419-423.
- [58] A. Manthiram, J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.*(**1987**), 71, 349-360.
- [59] A. Manthiram, J. B. Goodenough, *J. Power Sources*(**1989**), 26, 403-408.
- [60] K. S. Nanjundaswamy, A. K. Padhi, J. B. Goodenough, S. Okada, H. Ohtsuka, H. Arai, J. Yamaki, *Solid State Ion.*(**1996**), 92, 1-10.
- [61] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, C. Masquelier, J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* (**1997**), 144, 2581-2586.
- [62] A. K. Padhi, V. Manivannan, J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* (**1998**), 145, 1518-1520.

- [63] V. S. Guilherme , Université Pierre et Marie Curie, Paris VI., France, (2016).
- [64] A. K. Padhi; Nanjundaswamy, K. S.; Goodenough, J. B., J. Electrochem. Soc.(1997) , 144 (4), 2–8.
- [65] A. Eftekhari, J. Power Sources (2017) , 343, 395–411.
- [66] C.Masquelier, & L.Croguennec,.. Chemical reviews, (2013), 113(8), 6552-6591.
- [67] C. Pillot, Battery Market Development for Consumer Electronics, Automotive and Industrial: Materials Requirements and Trends; (2014) ; Vol. 33.
- [68] G.G. Amatucci , N. Pereira , T. Zheng , I. Plitz , J.M. Tarascon, Journal of Power Sources 81–82 (1999) 39–43 .
- [69] B. C. Melot, , G. Rousse, J. N.Chotard, M. Ati, J. Rodriguez-Carvajal, M. C. Kemei, , & J. M. Tarascon, (2011), 23(11), 2922-2930..
- [70] , P. Barpanda, M. Ati, B. C. Melot, , G.Rousse, J. N. Chotard, M. L. Doublet, T . Sougrati, S. A. Corr, J. C. Jumas, & J. M. Tarascon (2011). Nature Materials, 10(10), 772- 779.

Webographie

[1] <https://www.un.org/fr/sections/issues-depth/climate-change/index.html>

[2] <https://www.climate-chance.org/wp-content/uploads/2019/11/climate-chance-2019.-cahier-sectoriel-bilan-2019-de-laction-climat-non-etatique.-1.pdf>

[3] <https://www.autoplus.fr/actualite/CO2-Europe-electrique-hybride-voiture-verte-1538201.html>