

Communication présentée au colloque annuel de la Société Royale des Sciences de Liège le 30 novembre 2012

La chimie des matériaux : une des clés du stockage et de la conversion d'énergie

Bénédicte VERTRUYEN

Laboratoire de Chimie Inorganique Structurale, Département de Chimie, Université de Liège,
allée de la Chimie 3, 4000 Liège (Sart-Tilman), Belgique

La nécessité d'une utilisation rationnelle des ressources énergétiques et d'un recours croissant aux énergies dites "renouvelables" n'est désormais plus à démontrer. Même si le niveau exact des réserves en énergie fossile (pétrole, gaz naturel, charbon) peut prêter à discussion, il est indubitable qu'elles ne sont pas inépuisables. Par ailleurs, les arguments environnementaux plaident clairement en faveur de solutions limitant autant que possible l'émission de CO₂. C'est dans cette optique que s'inscrit le développement de dispositifs permettant

- d'exploiter les énergies renouvelables, dont l'énergie solaire (par exemple, grâce à des cellules solaires photovoltaïques)
- de récupérer une partie de l'énergie dissipée sous forme de chaleur (via des modules thermoélectriques)
- de stocker l'énergie produite de façon parfois intermittente pour en disposer dans des applications mobiles ou lors des pics de consommation.

L'objectif de cet article est d'illustrer, dans le cas des accumulateurs ("batteries") au lithium et des cellules solaires photovoltaïques, comment les performances de certains de ces dispositifs dépendent de façon critique de l'existence de matériaux possédant les propriétés physicochimiques adéquates. L'emploi du terme "matériau" de préférence à "composé" souligne que les propriétés en question dépendent non seulement de la composition chimique mais également de la microstructure, qui peut varier spectaculairement selon les techniques de mise en forme employées.

L'article se termine par une courte sélection de ressources bibliographiques.

Matériaux d'électrode des accumulateurs ("batteries") au lithium

Le principe d'une pile électrochimique est bien connu : deux électrodes, respectivement sièges d'une réaction d'oxydation et d'une réaction de réduction, sont séparées par un électrolyte conducteur ionique. La différence de potentiel ainsi créée entre les électrodes induit le passage d'un courant dans le circuit extérieur si la résistance électrique de celui-ci le permet. Dans le cas d'un accumulateur, c'est-à-dire d'une pile rechargeable, la phase de fonctionnement en mode pile est appelée "décharge" tandis que la phase de fonctionnement en mode cellule d'électrolyse (via un générateur externe) est baptisée "charge".

Lors de la décharge d'un accumulateur au lithium, l'oxyde ou le phosphate de métal de transition qui constitue l'électrode positive (cathode) subit une réduction de l'état d'oxydation du métal de transition, accompagnée de l'insertion d'ions lithium provenant de l'électrolyte :



Le matériau d'électrode doit donc nécessairement posséder une structure cristallographique qui permet l'insertion des ions lithium. De plus, l'insertion doit être réversible, puisque les ions lithium doivent pouvoir quitter la structure lors de la phase de charge de l'accumulateur. Les matériaux d'électrodes actuellement utilisés sont donc caractérisés soit par une structure en couches (LiCoO_2 et dérivés – Fig. 1A), soit par une structure comportant des canaux (LiMn_2O_4 – Fig. 1B, LiFePO_4 – Fig. 1C)

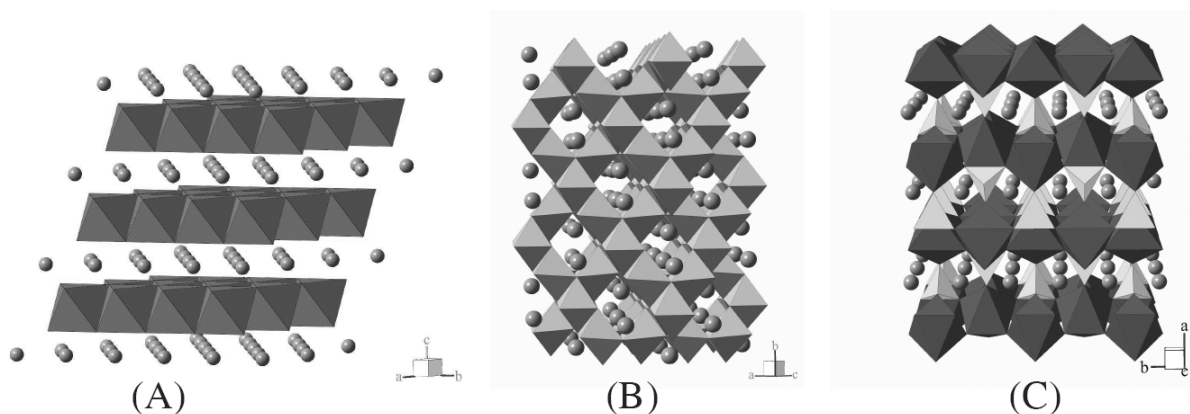


Figure 1 : (A) Structure cristallographique de LiCoO_2 montrant les ions Li^+ entre les couches d'octaèdres CoO_6 ; (B) Structure cristallographique de LiMn_2O_4 montrant les ions Li^+ et les octaèdres MnO_6 ; (C) Structure cristallographique de LiFePO_4 montrant les ions Li^+ et les polyèdres de coordination du fer et du phosphore.

Plusieurs propriétés électrochimiques importantes varient selon la composition chimique du matériau d'électrode. Le *potentiel* de l'électrode est exprimé conventionnellement par rapport au couple Li^+/Li . Il vaut environ 4 V pour Li_xCoO_2 et environ 3,5 V pour Li_xFePO_4 . Il est à noter qu'outre la nature du métal de transition, son environnement influence fortement la valeur du potentiel : dans le cas du cobalt, passer de l'oxyde Li_xCoO_2 au phosphate Li_xCoPO_4 permettrait d'atteindre presque 5 V, mais les électrolytes actuels sont instables dans de telles conditions. La *capacité¹ spécifique* de l'électrode, généralement exprimée en milliampères-heures par gramme (mAh/g) reflète la quantité d'ions lithium qui peuvent être insérés/extraits dans un gramme de matériau d'électrode. La capacité spécifique de LiCoO_2 vaut environ 275 mAh/g en théorie mais est environ deux fois plus faible en pratique : en effet, on arrête la charge de l'accumulateur à une composition proche de $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ car CoO_2 est trop réactionnel et risque de se réduire spontanément, avec une libération d' O_2 pouvant mener à l'explosion de l'accumulateur. $(\text{Li})\text{FePO}_4$ ne présente pas ce type de problème et peut être utilisé à une valeur proche de sa capacité spécifique théorique de 180 mAh/g.

D'autres propriétés tout aussi importantes d'un point de vue pratique dépendent de la microstructure et de la mise en forme d'un matériau d'électrode de composition donnée. En particulier, l'obtention d'une *capacité spécifique pratique* proche de la valeur espérée nécessite d'insérer la quantité maximale d'ions lithium dans la structure, et ce dans un temps raisonnable. Ceci dépend du coefficient de diffusion du lithium dans le composé, mais aussi

¹ Qui n'a rien à voir avec la capacité d'un condensateur

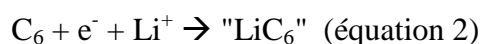
de la distance à parcourir par les ions lithium au sein du solide, qui est fonction de la taille des particules : l'insertion ou l'extraction d'une quantité importante d'ions lithium sera bien plus rapide dans une électrode constituée de particules de quelques dizaines ou centaines de nanomètres que dans une électrode constituée de particules de plusieurs microns. Ceci explique pourquoi la recherche dans le domaine des matériaux d'électrodes suit deux axes : d'une part, une approche "exploratoire" cherchant à trouver de nouveaux candidats et d'autre part, une approche "d'optimisation" de composés déjà bien identifiés.

Le corollaire de cette problématique de vitesse d'insertion/extraction est que les performances d'un accumulateur au lithium dépendent des conditions d'utilisation. Si une application nécessite une vitesse de charge/décharge élevée, seuls les sites rapidement accessibles participeront aux réactions d'insertion/extraction : les mesures expérimentales de capacité spécifique doivent donc toujours être assorties d'une information quant à la vitesse imposée². Dans le cas d'applications requérant une puissance élevée, il est nécessaire de sélectionner des matériaux d'électrode dont la capacité spécifique reste élevée à vitesse de charge/décharge élevée.

Un autre aspect essentiel pour les applications est la *tenue au cyclage* du matériau. Contrairement aux accumulateurs Ni-Cd par exemple, les accumulateurs au lithium ne présentent pas d'effet mémoire. Toutefois, les performances peuvent se dégrader progressivement, par exemple si une partie des ions lithium ne peuvent plus être extraits, ou si certains sites d'insertion deviennent inaccessibles à cause de distorsions de la structure cristallographique. Seuls les matériaux capables d'assurer au moins plusieurs centaines de cycles sans diminution notable de la capacité spécifique peuvent être envisagés pour des dispositifs commerciaux.

La discussion menée jusqu'ici s'est focalisée sur les propriétés de conduction ionique du Li⁺. Cependant, les matériaux d'électrodes doivent également être raisonnablement conducteurs des électrons afin de les acheminer vers les conducteurs de courant et le circuit extérieur. Or la *conductivité électronique* intrinsèque des composés d'intercalation du lithium mentionnés jusqu'ici est insuffisante, même s'il est parfois possible de l'augmenter grâce à une substitution cationique judicieuse. En pratique, les électrodes sont donc généralement constituées de mélanges du composé actif vis-à-vis de l'intercalation avec un composant bon conducteur des électrons, tel que le noir de carbone.

Les matériaux constituant l'électrode négative, où a lieu l'oxydation lors de la phase de décharge, doivent satisfaire des exigences similaires. L'option la plus évidente serait d'utiliser une électrode de lithium métallique afin de mettre à profit son excellente capacité spécifique (3860 mAh/g) et son caractère très réducteur permettant d'obtenir des différences de potentiel très élevées en combinaison avec les électrodes positives présentées plus haut. Malheureusement, lors de la charge, le lithium a tendance à se déposer sous forme de "dendrites", des structures arborescentes qui peuvent provoquer des courts-circuits. Le lithium a donc été remplacé par du graphite, capable d'insérer réversiblement du lithium entre les couches hexagonales dans les proportions



La capacité spécifique du graphite (370 mAh/g) est évidemment bien plus faible que celle du lithium métallique, et une voie de recherche très active consiste à étudier différents alliages du

² La vitesse de charge/décharge est assez souvent notée en multiple de "C". Par exemple, "C" correspond à une charge/décharge en une heure, "C/4" à une charge/décharge en quatre heures et "4C" à une charge/décharge en quinze minutes.

lithium. Un alliage tel que $\text{Li}_{3,75}\text{Si}$ paraît une excellente alternative sur base de sa capacité spécifique théorique de 3580 mAh/g, mais l'insertion de cette quantité comparativement énorme de lithium s'accompagne d'une expansion volumique tout aussi énorme (de l'ordre de 250 %) qui provoque la formation de fissures et la désintégration de l'électrode au fil des cycles de charge-décharge.

Paradoxalement, un matériau possédant de bonnes perspectives d'applications pratiques comme électrode négative est le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, malgré une capacité spécifique théorique de seulement 175 mAh/g et un potentiel d'environ 1,5 V. En effet, dans des applications à vitesse de charge/décharge élevée telles que les accumulateurs pour véhicules électriques, même les électrodes en graphite peuvent souffrir de la formation de dendrites de lithium. Pour des raisons de sécurité, on sélectionne donc délibérément un matériau d'électrode négative possédant un potentiel moins réducteur, même si cela diminue nettement la différence de potentiel de l'accumulateur (seulement 2 V pour une combinaison $\text{LiFePO}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$).

Au-delà des aspects relatifs aux performances électrochimiques, il serait également souhaitable que les matériaux soient peu toxiques et peu coûteux. Dans cette optique, on aura donc tendance à préférer LiFePO_4 à LiCoO_2 , mais les performances électrochimiques de LiFePO_4 ne lui permettent pas de supplanter LiCoO_2 dans toutes les applications de celui-ci. Il est toutefois possible de diminuer le contenu en cobalt en remplaçant en partie le cobalt par du nickel et du manganèse : $\text{Li}(\text{Co},\text{Ni},\text{Mn})\text{O}_2$. Par ailleurs, les procédés de fabrication intègrent désormais systématiquement un volet lié au recyclage des électrodes usagées, afin de récupérer efficacement aussi bien le lithium que les différents métaux de transition.

Cellules solaires photovoltaïques

Le principe d'une cellule solaire photovoltaïque³ consiste à convertir les photons du rayonnement solaire en courant électrique grâce à la création de charges mobiles dans un semiconducteur. La grande majorité des cellules photovoltaïques commercialisées est à base de silicium (monocristallin ou multicristallin), dont la bande interdite entre la bande de valence et la bande de conduction correspond bien à la gamme d'énergie du spectre solaire. L'absorption d'un photon d'énergie suffisante permet ainsi la création d'une paire électron-trou. Pour éviter autant que possible les phénomènes de recombinaison immédiate, il est nécessaire de faire migrer les électrons et les trous dans des directions opposées ; pour ce faire, on met à profit la barrière de potentiel associée à une "jonction p-n", obtenue par juxtaposition de silicium dopé n et de silicium dopé p. Les cellules photovoltaïques de type "film mince" à base de silicium amorphe, de CdTe ou de $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) qui se partagent le reste du marché fonctionnent sur le même principe.

En laboratoire, les meilleurs rendements (= proportion de l'énergie lumineuse qui est effectivement convertie en électricité) sont actuellement obtenus par des structures multi-jonctions extrêmement sophistiquées et provisoirement très coûteuses. Selon un relevé datant d'août 2012, le rendement record atteint 43,5%, à comparer à des rendements typiques de 12 à 20 % pour les technologies silicium et apparentées déjà commercialisées.

Une autre approche consiste à accepter un rendement sensiblement moins élevé compensé par un coût de production supposé faible. En laboratoire, les meilleures cellules photovoltaïques organiques ont récemment dépassé la barre des 10% de rendement, qu'avaient déjà franchie les cellules photovoltaïques dites "à colorant" (en anglais Dye-Sensitized Solar

³ À ne pas confondre avec les panneaux solaires thermiques, dédiés à la production d'eau chaude

Cells – DSSC). Celles-ci sont généralement constituées d'une électrode de TiO₂ imprégné de colorant, d'un électrolyte contenant le couple I₃⁻/I⁻ et d'une contre-électrode. La bande interdite du TiO₂ étant trop grande pour une absorption directe du spectre solaire, ce sont les molécules de colorant qui assurent cette absorption et transfèrent des électrons vers le TiO₂. Le cas de l'électrode de TiO₂ est donc un excellent exemple de l'importance critique de la mise en forme sur les propriétés : il est essentiel que le TiO₂ possède une surface spécifique aussi grande que possible, pour assurer l'adsorption d'une quantité élevée de colorant. Dans les prototypes actuellement commercialisés, des surfaces spécifiques élevées sont atteintes en déposant sur des substrats de verre conducteur une pâte à base de particules de TiO₂ de quelques dizaines de nanomètres de diamètre. Afin d'améliorer les rendements, un axe de recherche consiste à développer des architectures de TiO₂ permettant d'encore augmenter la surface spécifique et/ou son accessibilité, sachant que plusieurs contraintes doivent être respectées : (i) la connectivité du réseau de TiO₂ doit être suffisante pour assurer un transfert efficace des électrons vers le collecteur de courant ; (ii) le TiO₂ doit être cristallisé dans sa forme anatase, car les propriétés du TiO₂ amorphe ou cristallisé dans la forme rutile sont beaucoup moins favorables. Un autre axe d'investigation concerne les complexes de ruthénium utilisés comme colorant : on cherche à remplacer le ruthénium par un métal moins coûteux, à optimiser la structure des ligands organiques pour favoriser l'adsorption à la surface du TiO₂ ainsi que le transfert des électrons et/ou à augmenter le spectre d'absorption du colorant. Une autre possibilité serait d'employer un colorant "tout organique". Dans un cas comme dans l'autre, le colorant doit être stable dans le temps vis-à-vis de la lumière, du TiO₂ et de l'électrolyte. De plus, la position des orbitales HOMO⁴ et LUMO⁵ du colorant doit être en parfaite adéquation avec la position de la bande de conduction du TiO₂ et le potentiel de Nernst de l'électrolyte afin de permettre les transferts électroniques au sein de la cellule.

Ressources bibliographiques

Une recherche sur internet à l'aide de mots-clés adéquats permettra de consulter une multitude de sites internet présentant des informations plus ou moins détaillées et parfois très bien illustrées. La littérature scientifique, sous forme d'articles de revue ou de livres, est également très riche mais seule une fraction est accessible en libre accès, dont deux numéros spéciaux de la revue MRS Bulletin publiée par la Materials Research Society :

- Harnessing Materials for Energy, MRS Bulletin, April 2008 issue
- Materials for sustainable development, MRS Bulletin, April 2012 issue

Accumulateurs au lithium :

- M.S. Whittingham, Materials Challenges Facing Electrical Energy Storage, MRS Bulletin 33 (2008) 411-419.
- B.L. Ellis, K.T. Lee, L.F. Nazar, Positive Electrode Materials for Li-Ion and Li-Batteries, Chem. Mater. 22 (2010) 691-714.
- I. Buchmann, Weird and Wonderful Batteries - But will the Inventions survive outside the Laboratory? Publié en août 2011, <http://www.buchmann.ca/article41-page1.asp> (accédé le 28/09/2012).

⁴ Highest Occupied Molecular Orbital

⁵ Lowest Unoccupied Molecular Orbital

- Haisheng Tao, Zhizhong Feng, Hao Liu, Xianwen Kan and P. Chen, Reality and Future of Rechargeable Lithium Batteries, *The Open Materials Science Journal*, Special Issue 1, 5 (2011) 204-214 (DOI: 10.2174/1874088X01105010204).

Cellules photovoltaïques :

- Énergie photovoltaïque, *L'électricité du Soleil*, mars 2010, brochure publiée par la European Photovoltaic Industry Association, <http://www.epia.org/publications/epiapublications.html> (accédé le 28/09/2012).

- Graphique montrant le progrès des rendements des différentes technologies photovoltaïques, régulièrement mis à jour par le National Renewable Energy Laboratory - National Center for Photovoltaics : http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg (accédé le 28/09/2012)

- P. Broadwith, Dyeing for a place in the sun, *Education in Chemistry*, September 2012, 26-29

- T. Ameri, G. Dennler, C. Lungenschmied, C.J. Brabec, Organic tandem solar cells: A review, *Energy Environ. Sci.* 2 (2009) 347–363