

Mécanismes électrochimiques

Extraits adaptés de <https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-physique/electrochimie/la-technologie-li-ion> Ivan Lucas et Antonin Gajan. *Le stockage de l'énergie électrochimique en technologie lithium-ion* - article 2, CultureSciences-Chimie, 2021

Les mécanismes réactionnels électrochimiques

1. Intercalation - De par sa faible taille, l'ion lithium peut s'intercaler de façon réversible dans des matériaux hôtes comme ceux à structure lamellaire en remplissant les sites interstitiels vacants tout en préservant leur structure (réaction ou transformation topotactique). Ces matériaux, comme le carbone graphite, les chalcogénures de métaux de transition (TaS₂, TiS₂, MoS₂) ou bien les oxydes de métaux de transition lamellaires (LiMO₂ avec M : Mn, Co, Ni) présentent une structure en feuillets (structure maintenue par de fortes liaisons ioniques) liés entre eux par des liaisons faibles (de type Van der Waals) qui permettent l'intercalation de l'ion Li⁺ puis son extraction dans un « mouvement de respiration » de la structure. Egalement, les matériaux à structure spinelle (LiMn₂O₄) ou bien olivine (LiFePO₄), permettent l'intercalation réversible du lithium. [...]

L'intercalation du cation Li⁺ doit être compensée par l'injection d'une charge négative dans la structure (l'électron) et est donc accompagnée par une diminution du degré d'oxydation du métal de transition.

Exemple :

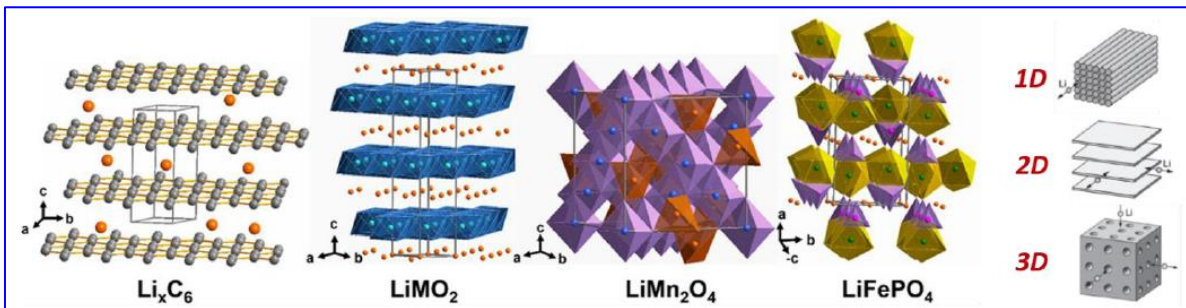
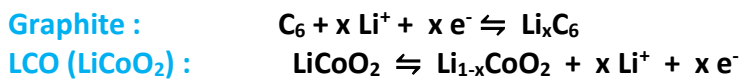
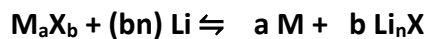


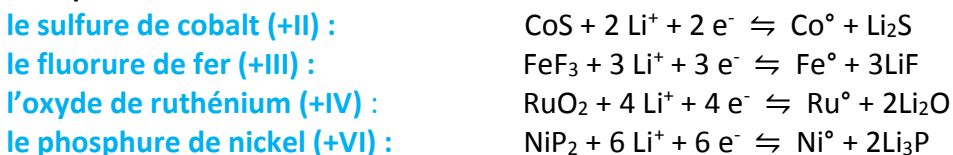
Figure 2 : Différents composés d'intercalation du lithium (orange) Schémas repris de ACS Cent. Sci. 3, 10 (2017) [...] - structure lamellaire dont le graphite (Li_xC₆) et les oxydes de métaux de transition (LiCoO₂, constitués de plans parallèles formés par des octaèdres CoO₆) permettant une diffusion du lithium selon deux dimensions (2D), - à structure spinelle (LiMn₂O₄) constitués d'octaèdres MnO₆ (violets) formant un réseau 3D de diffusion des ions lithium (tétraèdres LiO₄ oranges) - et à structure olivine (LiFePO₄) à diffusivité 1D constitués d'octaèdres FeO₆ (jaunes) et de tétraèdres PO₄ (violets).

2. Conversion - Certains composés de métaux de transition (CoO à structure « sel » par exemple) ne présentant pas de sites interstitiels vacants peuvent tout de même « héberger » du lithium lors de réactions dites de conversion. Lors de ces réactions, au moins deux électrons peuvent être transférés au centre métallique, se trouvant alors réduit jusqu'à son degré d'oxydation zéro, contrastant avec les réactions d'intercalation pour lesquelles en général au maximum un seul électron est transféré.

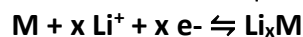


avec M le métal de transition, X l'anion (X = F, O, S, N, P) et n l'état d'oxydation de X. [...]

Exemples :



3. Alliage - Lors de la réduction électrochimique de sels de lithium sur la plupart des métaux (Al, Zn, Ga, Ag, Pt, Au, Pb, Sn ... exceptés Cu et Ni) et métalloïdes (Si, Ge, Sb, Te) utilisés comme matériaux d'électrode, des réactions d'alliage avec le lithium ont lieu selon la demi-équation électronique bouleversant considérablement la structure du matériau hôte. [...]



Exemples :

