



Albert HÉROLD, flash sur la batterie lithium-ion

Philippe LAGRANGE

Professeur Émérite

28 09 2020

1. Histoire de batteries

Le prix Nobel de Chimie a été attribué en 2019 à trois chercheurs éminents, qui ont mis au point la batterie lithium-ion. Il s'agit de John GOODENOUGH, Stanley WHITTINGHAM et Akira YOSHINO. On sait que cette batterie a connu un immense développement à travers le monde en raison de ses applications dans les domaines de la téléphonie mobile, de l'informatique ainsi que du véhicule électrique... A titre indicatif, fin 2017, on comptait, dans le monde, 7,7 milliards d'abonnements mobiles associés à des téléphones équipés d'une batterie lithium-ion.

Cette batterie possède une haute densité d'énergie, grâce aux propriétés physico-chimiques remarquables du lithium. C'est en effet le plus léger de tous les métaux avec une densité presque deux fois plus faible que celle de l'eau liquide et de plus, le potentiel RedOx standard du couple Li^+/Li est avantageusement très faible, puisqu'il est égal à $-3,0\text{ V}$.

Le principe de fonctionnement de la batterie lithium-ion repose sur l'échange réversible de l'ion lithium entre une électrode positive, le plus souvent un oxyde de métal de transition lithié (dioxyde de cobalt ou dioxyde de manganèse) et une électrode négative, toutes deux immergées dans un électrolyte aprotique (le sel LiPF_6 dissous dans un mélange de carbonate d'éthylène, de carbonate de propylène ou de tétrahydrofurane).

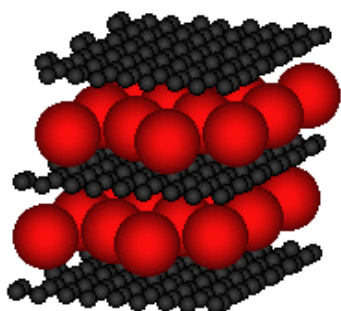


Figure 1

Structure cristalline du composé lamellaire graphite-lithium LiC_6

En noir : les plans de graphène

En rouge : les plans de lithium intercalé

L'électrode négative devrait simplement être constituée de lithium métallique mais, lors de la recharge de la batterie, la croissance incontrôlable de dendrites de lithium lors de sa redéposition sur

l'électrode métallique est responsable de la fâcheuse apparition d'un court-circuit. Un matériau mieux structuré, apte à accueillir de façon bien ordonnée les atomes de lithium, est donc indispensable pour construire cette électrode. Le composé d'intercalation graphite-lithium de formule LiC_6 répond parfaitement à cette exigence, étant obtenu de façon topotactique à partir de la structure lamellaire du graphite qui joue le rôle de matrice : les atomes de lithium viennent en effet s'ordonner en couches planes monoatomiques, très régulièrement intercalées entre les plans de graphène successifs (Figure 1). Aussi le composé LiC_6 est-il bien le matériau qui est universellement employé aujourd'hui dans la construction de ces batteries (Figure 2).

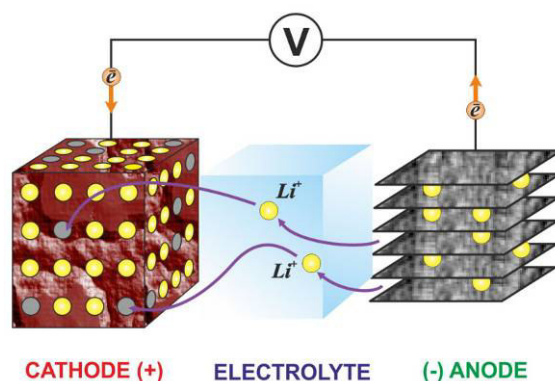


Figure 2

Principe de fonctionnement de la batterie lithium-ion en mode utilisation.

Cathode : oxyde de métal lithié.

Anode : composé graphite-lithium LiC_6 .

From : C/Li2MnSiO4 Nanocomposite Cathode Material for Li-Ion

Batteries. M. Molenda, M. Świętosławski and R. Dziembaj.

DOI: 10.5772/48319

2. Recherches en Lorraine

A ce sujet, un point d'histoire à rattacher à l'Université de Lorraine mérite d'être souligné. C'est en effet le Professeur Albert HÉROLD, qui, pour la toute première fois, a réalisé la synthèse de ce matériau LiC_6 . Spécialiste mondialement reconnu des composés d'intercalation du graphite, il publie ses premiers résultats sur le composé lamellaire graphite-lithium, déjà très explicites, dès 1955. Toutefois, s'appuyant sur des considérations d'ordre thermodynamique, certains auteurs annoncent alors qu'il sera très certainement impossible de réaliser la synthèse d'une phase lamellaire parfaitement identifiée graphite-lithium.

Malgré ces annonces peu encourageantes, mais persévérant dans cette voie et désireux d'approfondir son travail préliminaire, le Professeur HÉROLD confie par la suite ce sujet de recherche à Daniel GUÉRARD. Et c'est le succès, puisque tous deux publient en 1966 un article concernant la chimie de l'intercalation du lithium dans le graphite. En janvier 1974, c'est sur ce thème que son doctorant soutient une thèse d'Etat à l'Université de Nancy I intitulée « Contribution à l'étude de l'insertion du lithium dans les carbones ».

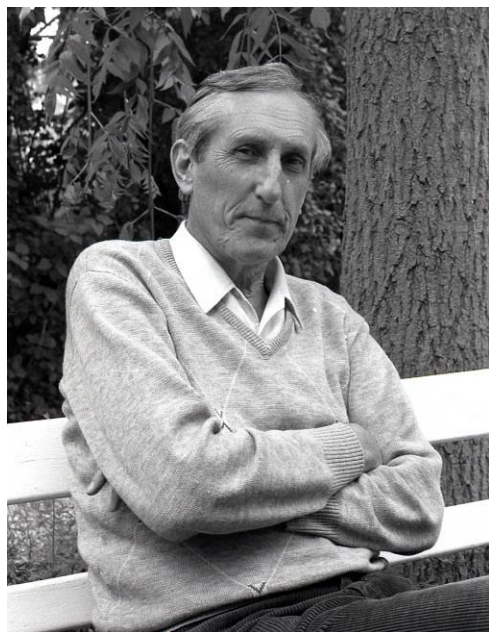


Figure 3
Albert HÉROLD en 1988

Enfin en 1975, A. HÉROLD et D. GUÉRARD publient un article décrivant de façon exhaustive les méthodes de synthèse et les structures cristallines des phases lamellaires d'intercalation graphite-lithium. Celui-ci paraît dans la revue Carbon sous le titre suivant : « Intercalation of lithium into graphite and other carbons ».

Depuis cette période, la thématique « composés d'intercalation du graphite » n'a cessé d'être développée à Nancy, tout d'abord dans le cadre du Laboratoire de Chimie du Solide Minéral de l'Université Henri Poincaré, et par la suite au sein de l'équipe « Matériaux Carbonés » de l'Institut Jean Lamour (Campus Artem).

3. Biographie d'Albert HÉROLD

Albert Hérold est né à Andlau (Bas-Rhin) en 1921. Il effectue sa thèse de doctorat d'État au Laboratoire de Chimie Minérale de l'Université de Paris (Sorbonne) sous la direction du Professeur et Académicien Louis HACKSPILL (1880-1963), sur le thème « Contribution à l'étude des hydrures alcalins ». Elle est soutenue en 1950 et paraît en 1951.

A cette date, il démarre sa carrière universitaire à l'École de Chimie de Mulhouse, qu'il quitte en 1960, pour rejoindre Nancy, où il est nommé Professeur de Chimie Minérale Industrielle à l'ENSIC, poste qu'il occupe de 1960 à 1975. A partir de 1961, il est directeur du Laboratoire éponyme situé dans les locaux de l'ENSIC. En 1966, il associe son équipe à celles des Professeurs René FAIVRE (métallurgie) et Jacques AUBRY (chimie minérale) pour former l'un des premiers laboratoires associés du CNRS à Nancy : le Laboratoire de Métallurgie et Chimie du Solide qui perdurera jusqu'en 1975.

A partir de 1971, suite à la création de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, son équipe migre dans les tout nouveaux locaux de la Faculté des Sciences de Vandœuvre (Université de Nancy I). En 1975, c'est dans le cadre du Laboratoire de Chimie du Solide Minéral que le Professeur HÉROLD, enseignant désormais à l'Université Henri Poincaré, poursuit son activité de recherche et ce jusqu'en 1988, date de son départ à la retraite. Mais, en tant que Professeur émérite, il continuera activement à développer ses travaux de recherche jusqu'en 2003, et notamment par un retour remarqué à l'expérimentation.

Albert HÉROLD est décédé le 26 avril 2018 à l'âge de 96 ans.

4. Références

Chimie Minérale, 2 vol., 2660 pages

L. Hackspill, J. Besson et A. Hérold

Presses Universitaires de France, Collection Euclide, Paris, 1958, réédité en 1964 et 1968

Réflexions sur la synthèse des composés lamellaires
A. Hérold

Mat. Sc. Eng., 31, (1977), 1-16

Synthesis of graphite intercalation compounds

A. Hérold

in « Chemical Physics of Intercalation »

NATO ASI Series. Series B: Physics, 172, (1987), 1-43