

Le stockage de l'énergie électrochimique en technologie Lithium-ion

par Ivan T. LUCAS et Antonin GAJAN

Mots clés : batterie Li-ion ; pile et batterie au lithium ; accumulateur électrique ; matériau d'insertion ; intercalation ; électrolyte organique ; capacités spécifiques ; puissance spécifique ; densité énergétique ;

Prérequis : réactions chimiques d'oxydoréduction, pouvoir oxydant/réducteur, équation de Nernst, pile/électrolyseur ; électrolyte ; courbes intensité-potentiel ; bases de chimie du solide (orbitales moléculaires, diagramme de bandes) ; bases de thermochimie (phase, solution solide).

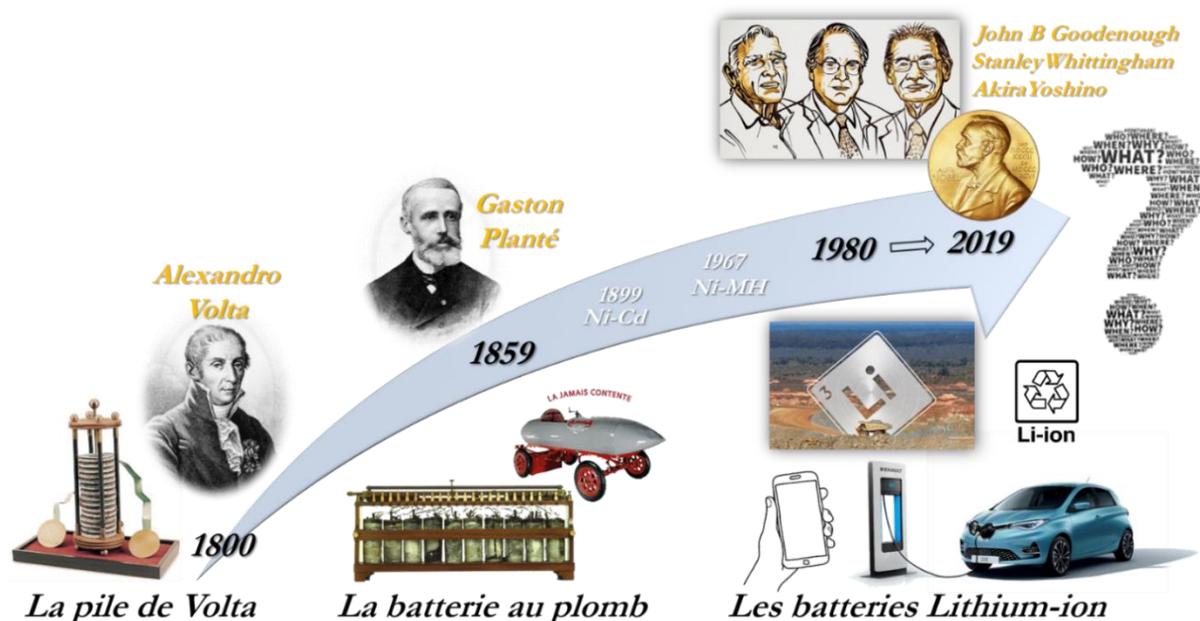
Un mot sur les auteurs :



Ivan T. LUCAS est Maître de Conférences à Sorbonne université et enseigne la thermo(électro)chimie, la cinétique électrochimique et la spectroscopie au niveau licence et master (CAPT, MEEF) ainsi qu'à l'agrégation interne. Sa recherche au laboratoire Interface et Systèmes Electrochimiques (LISE) porte sur le développement de méthodes analytiques permettant le diagnostic des matériaux en fonctionnement, dont les matériaux d'électrode pour les batteries au lithium, en collaboration notamment avec l'industriel SAFT.



Antonin GAJAN, doctorant, effectue ses travaux de thèse au LISE en collaboration avec l'industriel SAFT/Total (Julien DEMEAUX) sur la caractérisation par spectroscopie Raman excitée des interfaces électrode/électrolyte au niveau de matériaux de cathode haute-tension (LNMO) utilisés en technologie Li-ion.



Crédits images : [CNAM](#), [Niklas Elmehed](#), [Renault](#), [Financial Times](#),

Préambule

Depuis l'invention de la pile de Volta (0,8-1,1 V) en 1800, empilant par alternance des disques métalliques (étain, zinc et cuivre ou argent) séparés par des couches de papier ou par des rondelles de cuir imprégnées de saumure (électrolyte) et les découvertes successives de :

- la batterie d'accumulateurs au plomb par Gaston Planté en 1859 associant du plomb pur et de l'oxyde de plomb PbO_2 en milieu acide sulfurique,
- du principe de la pile à combustible en 1839 par Sir William Grove,
- des batteries Nickel-Cadmium par Waldemar Jungner en 1899,
- des batteries nickel hydrure métallique dans les années 1960,

une nouvelle page du chapitre générateur électrochimique a été tournée avec la découverte en 1980 des batteries au lithium puis lithium-ion. Le développement à grande échelle de cette technologie pour les applications mobiles ou bien intégrées dans des systèmes exploitant les énergies renouvelables (solaire, éolien), avec en toile de fond la transition énergétique souhaitée, est considéré par certains comme un événement majeur qui pourrait être comparé à l'avènement de la machine à vapeur (1776) ou bien du moteur à explosion (1859). Ce dossier, qui détaille le fonctionnement des accumulateurs au lithium (à distinguer des piles au lithium), ainsi que leurs forces et faiblesses, s'adresse aux enseignants disposant de connaissances en oxydo-réduction et souhaitant introduire dans leur cours la notion de stockage d'énergie électrochimique, et plus généralement aux chercheurs, étudiants et stagiaires cherchant à découvrir ou parfaire leurs connaissances des batteries *Li-ion*.

Dossier *Le stockage de l'énergie électrochimique en technologie lithium-ion* - article 1
Ivan Lucas et Antonin Gajan, *CultureSciences-Chimie*, 2021

Introduction

Le prix Nobel de chimie 2019 a été décerné aux trois inventeurs John B. Goodenough (Université du Texas, Etats-Unis), M. Stanley Whittingham (Université de Binghamton, Etats-Unis) et Akira Yoshino (Université de Meijo, Japon) pour la découverte et leur développement des batteries *Li-ion*. Ces dernières sont à la base de l'émergence de nombreuses technologies portatives et mobiles telles que les téléphones et ordinateurs portables, les transports électriques (voiture, scooter, vélo) à grande autonomie, et sont aussi envisagées pour le stockage massif stationnaire de l'électricité sur le réseau électrique (le « *grid* »). Elles sont également pressenties pour jouer un rôle important dans la transition énergétique à venir.

La genèse de la révolution du « sans fil »

L'essor initial des batteries au lithium au début des années 1970 résulte d'une prise de conscience de problèmes environnementaux et sanitaires liés au développement des véhicules à moteur thermique utilisant les énergies fossiles, notamment dans les grandes villes, et de problèmes de ressources pétrolifères finies avec en toile de fond un premier choc pétrolier en 1973 (le deuxième suivra en 1979). Ce contexte a poussé des géants du pétrole comme Exxon (Etats-Unis) à investir dans le développement des batteries au lithium, en alternative aux accumulateurs Nickel-Cadmium déjà largement utilisés.

 **1976 - Batterie de 2V** - S. Whittingham, employé d'Exxon depuis 1972, propose un premier prototype de batterie secondaire (breveté en 1977) associant une électrode négative en lithium métallique, un électrolyte non-aqueux (constitué d'un solvant le **carbonate de propylène PC** et d'un sel LiPF_6) et un **matériau d'électrode positive TiS_2** (LTS) dans lequel les ions lithium peuvent s'insérer (s'intercaler) de façon réversible (voir figure 1). C'est en travaillant sur l'étude des changements de conductivité électrique de **matériaux chalcogénures** comme TaS_2 et TiS_2 , connus depuis 1965 pour leur capacité à intercaler des ions (W. Rüdorff), qu'il découvrit leur potentiel énergétique. Dès lors, les problèmes de **court-circuit et d'explosion** des batteries se manifestent. Le coupable est le lithium métallique, qui lors des cycles répétés d'électrodépôt et d'électrodissolution, forme des **dendrites** qui croissent en direction de la cathode, traversent le séparateur, jusqu'au contact « fatidique » qui donne lieu à un **emballement thermique** de la batterie (feu, explosion).

 **1979-1980 : Batterie de 4-5V** - Le groupe de John Goodenough à l'université d'Oxford, au Royaume-Uni, propose un matériau à structure similaire à celle de TiS_2 , le dioxyde de cobalt CoO_2 , pour lequel l'électronégativité supérieure de l'oxygène par rapport au soufre (effet inductif) donne lieu à une tension de fonctionnement plus élevée tout en permettant une diffusion rapide du lithium. L'université d'Oxford refusa de breveter cette invention.

 **1985 : Alternative au lithium métallique** - Le groupe d'Akira Yoshino au Japon (Asahi Kasei Corporation), propose d'utiliser un matériau carboné, le **coke de pétrole**, comme matériau d'anode en remplacement du lithium métallique. Au sein du coke, les ions lithium sont insérés de façon réversible au niveau des domaines graphitiques.

Quelques chiffres autour du lithium

- Les batteries *Li-ion* LiFePO_4/C (3.3 V) ont une densité d'énergie quatre fois supérieure à celle des batteries au plomb (130W.h.kg^{-1} / 35W.h.kg^{-1}), une faible autodécharge, une puissance accessible et une durée de vie bien supérieure.
- 1kW.h (20 ampoules de 50W fonctionnant pendant 1 heure) correspond à 113 g de Lithium métallique soit 600 g de carbonate de lithium. Il faut environ 0,3 g de lithium métal pour produire 1 ampère pendant 1 heure.
- Une batterie de téléphone contient en moyenne 0,5 g de lithium, un ordinateur (90W.h) 10g et une batterie de voiture (24kW.h, 160km) 3 kg.
- L'emprunte carbone des batteries au lithium est loin d'être nulle : 150 kg de CO_2 (530 kW.h) pour produire une batterie de 1 kW.h.
- 250 tonnes de roches (spodumènes) doivent être extraites pour produire 1 tonne de lithium. 77000 tonnes de lithium auraient été extraites en 2019, avec un impact certain sur l'environnement.

Accumulateur, batterie, pile

- L'**accumulateur électrique** utilisé pour le stockage électrochimique de l'énergie, est un générateur électrique constitué de deux conducteurs électriques, les **électrodes**, au contact d'un conducteur ionique, l'**électrolyte**, sous forme liquide, gel ou bien solide.
- La **batterie d'accumulateur** ou plus simplement la **batterie** correspond à l'assemblage d'accumulateurs individuels afin d'obtenir les tensions, et courants désirés.
- La **pile** n'est pas rechargeable, le terme « pile rechargeable » correspond donc à un abus de langage. On préfère alors parler pour les piles de batteries primaires, par contraste avec les batteries secondaires qui sont rechargeables. Les Anglo-Saxons ne font pas la différence batterie/pile, toutes deux regroupées sous le même terme « battery ».

Batterie secondaire

Nicolas Gautherot constate lors d'expériences d'électrolyse de l'eau en 1802 que les électrodes en platine utilisées restent polarisées après l'expérience (par adsorption d'oxygène et d'hydrogène) et observe en court-circuitant ces deux électrodes un courant « secondaire ». Le terme de batterie secondaire qui tient son origine de ces courants secondaires, est associé aux batteries rechargeables.

Ces derniers sont entourés de domaines amorphes qui les protègent de l'insertion concomitante du solvant PC avec l'ion lithium. En effet, la **co-intercalation de PC**, est connue pour détruire la structure en feuillet du graphite (**exfoliation**). En substituant l'anode en lithium métallique par un composé carboné d'insertion

des ions

Anode/cathode - Electrode (+) / (-) ?

L'attribution des termes anode et cathode aux électrodes d'une batterie change lors de la charge (réaction forcée : convention « électrolyseur ») et de la décharge (réaction spontanée : convention « générateur »). Il est donc plus aisé de parler d'électrodes positive et négative :

(-) **réduction** / **Charge** / **oxydation** (+)

(-) **oxydation** / **Décharge** / **réduction** (+)

La convention charge est donc souvent retenue pour nommer les matériaux d'électrode :

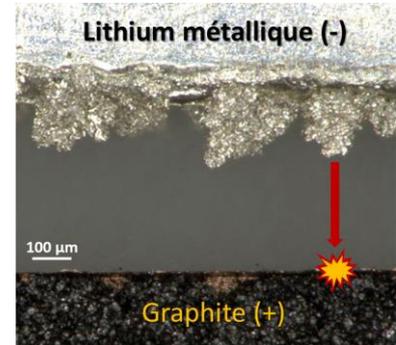
Anodes pour (-) : lithium, graphite, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO)...

Cathodes pour (+) : LiCoO_2 (LCO), LiFePO_4 (LFP), LiMn_2O_4 (LMO)...

Les choses se compliquent toutefois lors d'un test en demi-cellule ! Pour le couple lithium/graphite par exemple, où le graphite devient l'électrode positive ...

Dendrites

Lors des cycles répétés de charge et décharge, du lithium métallique peut être électrodéposé et accumulé sous forme de dendrites à l'électrode négative (ici, sur le lithium en configuration demi-cellule). Ces dendrites, qui peuvent créer un court-circuit entre les deux électrodes négatives et positives, sont responsables de l'emballement thermique des batteries.



Adapté de [EL-CELL](#) (voir [vidéo](#)).

lithium, la technologie Lithium-ion était née.

 **1991 : Premier modèle commercial de batterie Li-ion produit par Sony Corp.** - Cette batterie de 4,1 V est constituée d'un matériau d'anode à base de coke, d'un matériau de cathode Li_xCoO_2 (LCO) et d'un électrolyte à base de solvant PC et de sel LiPF_6 .

Dès lors, les performances et la sécurité des batteries *Li-ion* n'ont cessé d'être améliorées tout en réduisant leur coût de production, par l'exploration et la découverte de nouveaux matériaux d'électrode ainsi que de nouvelles compositions d'électrolyte, par l'optimisation de la formulation des électrodes, par la mise au point de systèmes électroniques de protection des batteries (profondeur de charge et décharge, température) et l'ouverture progressive de nouveaux marchés (téléphonie, automobile, stationnaire...).

*NB : La brève chronologie exposée ci-dessus, met en valeur uniquement les travaux des lauréats du Prix Nobel, il faut cependant comprendre que de nombreuses autres équipes de chercheurs à travers le monde ont **contribué de façon simultanée et significative** aux découvertes et développement des batteries Lithium-ion. On pourra ainsi notamment se référer aux travaux de Jürgen O. Besenhard (Université de Gratz), Samar Basu (Bell's lab), Ned A. Godshall, Rachid Yazami (Université NTU), Jef Dahn (Université de Dalhousie), Yet-Ming Chiang (MIT), Michael M. Thackeray (Argonne National Lab), Peter Bruce (Université d'Oxford) et à ceux des chercheurs français mentionnés en fin d'article.*

Principe de fonctionnement d'une batterie Li-ion

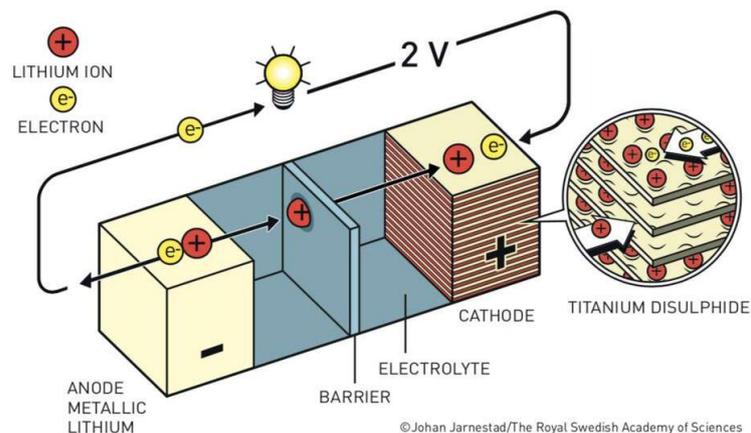


Figure 1 : Première configuration de batterie au lithium (2V) proposée par S. Whittingham et brevetée en 1977 (Exxon) associant du **lithium métallique** et un matériau d'**intercalation**, d'abord le disulfure de tantale puis le disulfure de titane. Au sein de ce matériau lamellaire (structure en feuillet), les ions lithium peuvent être insérés (stockés) de façon réversible. Pendant le fonctionnement de la batterie (décharge), les ions lithium sont transportés au sein de l'électrolyte depuis l'électrode négative où ils sont produits par oxydation dissolutive du lithium métallique (avec éjection d'un électron e-), vers l'électrode positive dans laquelle ils peuvent s'insérer (par injection simultanée d'un e-). Les électrons circulent de l'anode vers la cathode par le circuit dit « extérieur », produisant un courant. Illustration : © Johan Jarnestad, *The Royal Swedish Academy of Sciences*.

[Voir la vidéo illustrant le principe de fonctionnement d'une batterie Li-ion](#)

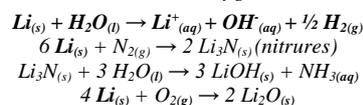
1-La réactivité du lithium à l'origine de performances électriques extraordinaires

La chimie du lithium

Le lithium a été découvert en 1817 sous sa forme ionique par Johan August Arfwedson au sein du laboratoire de Jöns Jacob Berzelius en Suède lors de l'étude de roches silicates (Pétalite ou Castorite). Le potentiel standard du couple Li^+/Li très négatif (électroréducteur) de $-3,04 \text{ V vs ESH}$, les faibles masses molaires et volumiques du lithium (qui valent respectivement $6,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $0,54 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, faisant du lithium le métal le plus léger) et sa disponibilité importante (5,4 millions de tonnes dans les salars boliviens, 7,5 millions de tonnes au Chili, 230 milliards de tonnes dans les océans) expliquent son caractère très attractif pour les applications énergétiques, notamment mobiles, pour lesquelles la masse embarquée est critique. Le potentiel très électronégatif du lithium est associé à une grande réactivité, notamment avec l'eau. La réaction de ce métal alcalin avec l'eau est exothermique, produit du dihydrogène $\text{H}_2(\text{g})$ et alcalinise le milieu ($\text{Li}^+ \text{OH}^-$, NH_3 à partir de N_2 dissous) mais est peu explosive à température ambiante. Les autres métaux alcalins comme le sodium, montrent une cinétique de réaction bien plus rapide (explosive) avec l'eau qui peut être expliquée par la liquéfaction du sodium ($T_f(\text{Na}) = 97,79^\circ\text{C} < T_f(\text{Li}) =$

Réactivité du lithium métallique

Le métal lithium réagit spontanément avec l'eau lors d'une réaction fortement exothermique, relativement lente, libérant H_2 et alcalinisant le milieu... mais aussi avec le diazote et le dioxygène !



Alors que le lithium métallique est brillant, ductile et conducteur, le nitrure de lithium (Li_3N) est noir, friable et isolant. Le métal lithium doit donc être stocké sous atmosphère inerte, par exemple en boîte à gants pressurisée remplie d'argon ou d'hélium pour des applications en stockage de l'énergie.



Crédit photo : Jacomex SAS

180,50°C) et la grande surface de réactivité du métal sous forme liquide (formation de dendrites liquides). Le lithium métallique réagit également avec le dioxygène et est le seul métal alcalin à réagir avec le diazote, nécessitant des précautions particulières lors de sa manipulation.

Stabilité du lithium métallique en milieu organique

Dès 1958, il a été observé par W. S. Harris (UC Berkeley) que le lithium pouvait être électrodéposé (donc stabilisé) sous forme métallique à partir d'une solution composée de perchlorate de lithium ($LiClO_4$) dissous dans un solvant organique, **le carbonate de propylène (PC)**, suscitant un intérêt immédiat. Ce composé cyclique de constante diélectrique élevée permet en effet de solubiliser une grande variété de sels de lithium en quantité importante ; par ailleurs PC se trouve à l'état liquide sur une large plage de température (-48,8 - 242°C). **Cette composition d'électrolyte à base de carbonate organique cyclique et de sel de lithium a largement contribué au développement des batteries au lithium et a peu évolué depuis.** En effet, en

dépit de la fenêtre de stabilité limitée de PC en potentiels cathodiques, le lithium formé est stable de par la formation d'une couche passive à sa surface. Cette couche, qui résulte de la réduction de l'électrolyte concomitante de la réduction des ions lithium, explique les rendements faradiques d'électrodéposition/électrodissolution du lithium de l'ordre de 85% alors observés.

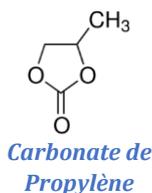
Le miracle de l'interphase

La couche passive qui se développe entre l'électrode négative et l'électrolyte pendant la charge aux valeurs basses de potentiel est appelée interphase d'électrolyte solide (*Solid Electrolyte Interphase* : **SEI**). La SEI explique le fonctionnement des batteries au lithium en dehors de la fenêtre de stabilité de l'électrolyte car elle empêche la réduction de l'électrolyte à chaque charge tout en permettant la diffusion des ions lithium vers l'électrode (couche semi-passive). Cette SEI, décrite pour la première fois par E. Peled (Israël) en 1979 et largement étudiée notamment par D. Aurbach (Israël), est constituée de **composés organiques et inorganiques** qui sont des produits de réductions de l'électrolyte.

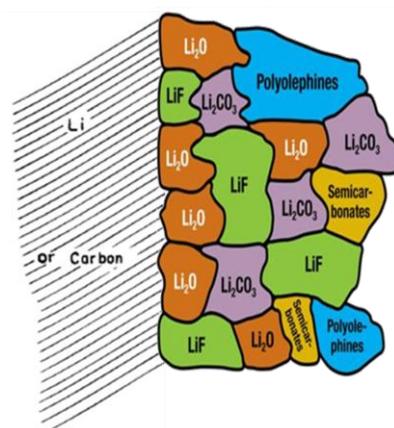
La nature, à la fois de l'électrode négative et de l'électrolyte, détermine les propriétés de la SEI, parmi lesquelles : sa composition, sa structure, sa stabilité, son caractère résistif au transport électronique mais aussi ionique et la quantité de charge consommée de façon irréversible pour assurer sa formation. Depuis peu, la formation d'une telle interphase est également suspectée sur certains matériaux d'électrode positive (**CEI** pour « *Cathode Electrolyte Interphase* » ou **SPI** pour « *Solid permeable interphase* ». Les propriétés de ces SEI et CEI au cours des cycles de charge/décharge successifs sont souvent à l'origine de la dégradation en performances de la batterie : elles font donc toujours l'objet d'une grande d'attention. Le recours à des électrolytes tout solide sous forme de **polymère gélifié** (ex : Poly(oxyde d'éthylène) PEO) permet de minimiser les problèmes relatifs à l'interface.

Premières piles au lithium

Les piles au lithium (métal) sont des batteries primaires (1,5-3,6V), non rechargeables, qui ont été introduites dès 1970 notamment sous la forme de piles boutons. Ces systèmes sont constitués d'une anode en lithium métallique, d'une cathode composée de carbone enduit d'un film électroactif ($LiMnO_2$, $LiFeS_2$, LiV_2O_5) et d'un électrolyte organique à base de carbonate de propylène et diméthoxyéthane (DME) et de sels de lithium ($LiClO_4$, $LiBF_4$...). Dans le cas des piles $Li-SOCl_2$ (1973), dites à cathode liquide, le chlorure de thionyle ($SOCl_2$), qui est le solvant, est réduit **irréversiblement** à la cathode en carbone pendant la décharge de la pile tandis que l'anode en lithium métal est dissoute (sel : $LiAlCl_4$) selon la réaction non-renversible $2SOCl_2 + 4Li \rightarrow S + SO_2 + 4Li^+ + 4Cl^-$.



La couche d'électrolyte solide



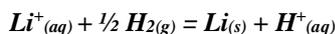
Modèle de couche passive (SEI) formée à l'électrode négative par réduction de l'électrolyte tel que décrit par Peled (1979). Cette couche organique/inorganique bloque le transfert d'électron à l'électrolyte mais permet la diffusion du lithium vers l'électrode. Adaptée de *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) L208.

Un peu de thermo(électro)chimie

Potentiel de Nernst - Le potentiel de Nernst (1889) du couple $\text{Li}^+/\text{Li}_{\text{Métal}}$ correspond à la force électromotrice (fem) aux bornes de la pile « factice » suivante $\text{Pt} | \text{H}_2(\text{g}), \text{H}^+ || \text{Li}^+, \text{Li}_{\text{Métal}} | \text{Pt}$ avec la demi-pile de gauche constituée de l'électrode standard à hydrogène H^+/H_2 (ESH). $E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ = 0$ par convention : le couple H^+/H_2 est dit « silencieux ».

$$\Delta E = E_{\text{Li}^+/\text{Li}_{\text{Métal}}} - E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{Li}^+/\text{Li}_{\text{Métal}}}$$

Energie de réaction et fem - La réaction chimique associée à la pile considérée est la suivante :



L'énergie de la réaction à température et pression constantes correspond à l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$ et est liée au potentiel d'électrode par la relation qui suit, avec \mathcal{F} la constante de Faraday et n le nombre d'électrons échangés dans la réaction :

$$\Delta_r G = -n\mathcal{F} \Delta E = -n\mathcal{F} E_{\text{Li}^+/\text{Li}_{\text{Métal}}}$$

Plus généralement, la mesure d'une fem aux bornes d'une pile renseigne sur l'énergie de la réaction chimique associée.

Enthalpie, entropie, enthalpie libre standard de réaction et potentiel standard

Enthalpie standard de formation et entropie standard :

	$\text{Li}^+(\text{aq})$	$\text{Li}(\text{s})$	$\text{H}^+(\text{aq})$	$\text{H}_2(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	-278,5	0	0*	0
S° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	13,4	29,1	0*	130,7

*par convention !

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ_{\text{Li}(\text{s})} + \Delta_f H^\circ_{\text{H}^+(\text{aq})} - \Delta_f H^\circ_{\text{Li}^+(\text{aq})} - 1/2 \Delta_f H^\circ_{\text{H}_2(\text{g})} = 278,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ = S^\circ_{\text{Li}(\text{s})} + S^\circ_{\text{H}^+(\text{aq})} - S^\circ_{\text{Li}^+(\text{aq})} - 1/2 S^\circ_{\text{H}_2(\text{g})} = -49,65 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = 293,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$E^\circ_{\text{Li}^+/\text{Li}} = -\Delta_r G^\circ / n\mathcal{F} = -3,04 \text{ V / ESH}$$

De par son caractère très réducteur, le lithium est capable de réagir avec beaucoup d'espèces au travers de réactions très exothermiques. L'énergie de la réaction, principalement thermique, est récupérée sous forme d'énergie électrique dans la pile et les batteries au lithium.