

# 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).

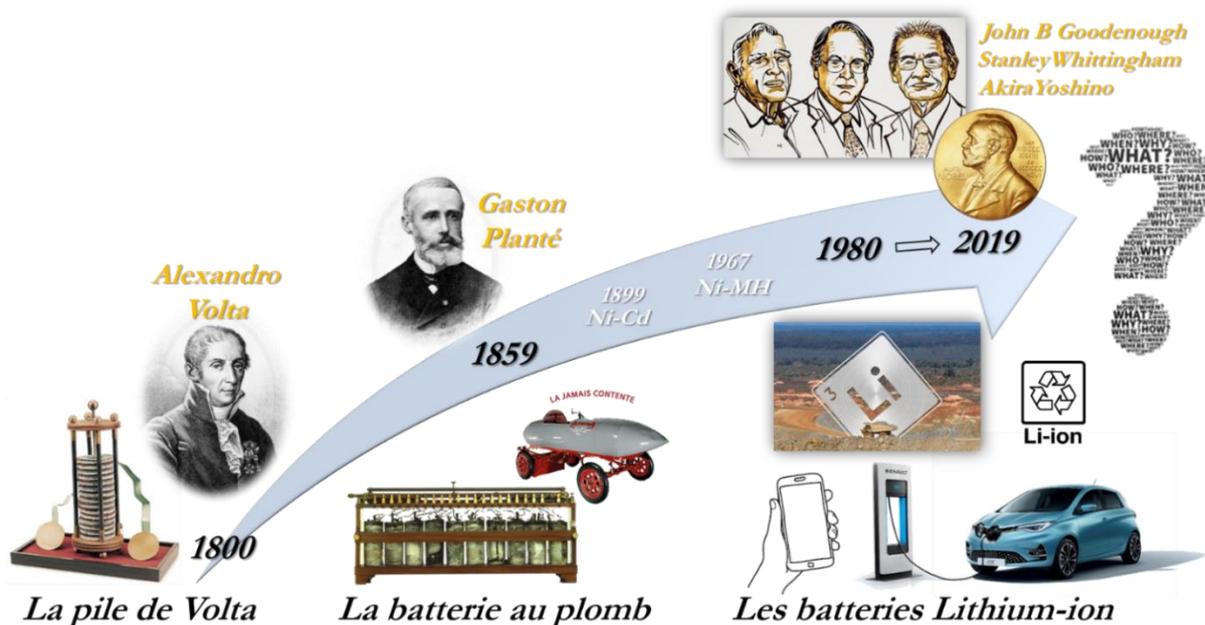
## Un mot sur les auteurs :



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 exaltée 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*  
Ivan Lucas et Antonin Gajan, *CultureSciences-Chimie*, 2021

# Sommaire

Le dossier se présente sous la forme de 6 chapitres indépendants dans lesquels apparaissent des encarts décrivant des notions générales ou plus spécifiques propres à la technologie Li-ion.

## Introduction..... 3

<i>La genèse de la révolution du « sans fil »</i> ..... 3
Notion : Quelques chiffres autour du lithium ..... 3
Notion : Accumulateur, batterie, pile ..... 3
Notion : Batterie secondaire ..... 3
Notion : Dendrites ..... 4
Notion : Anode/cathode - Electrode (+) / (-) ? ..... 4
<i>Principe de fonctionnement d'une batterie Li-ion</i> ... 5

## 1- La réactivité du lithium à l'origine de performances électriques extraordinaires ..... 5

<i>La chimie du lithium</i> ..... 5
Notion : Réactivité du Lithium métallique ..... 5
<i>Stabilité du lithium métallique en milieu organique</i> ..... 6
<i>Le miracle de l'interphase</i> ..... 6
Notion : La couche d'électrolyte solide ..... 6
<i>Premières piles au lithium</i> ..... 6
Notion : Un peu de thermo(électro)chimie ..... 7

## 2- La technologie Li-ion ..... 8

<i>Un mécanisme de type « rocking-chair »</i> ..... 8
<i>Les mécanismes réactionnels électrochimiques</i> ..... 8
Notion : Capacité spécifique ..... 9
<i>Qu'est-ce qu'un matériau d'électrode à « haute énergie » ?</i> ..... 10
Notion : Diagramme de Ragone ..... 10
<i>Comment identifier/créer des matériaux à haute énergie ?</i> ..... 10
Notion : Energie, Puissance, Tension, Charge... ..... 11
Notion : HOMO/ LUMO et fenêtre de stabilité de l'électrolyte ..... 11
<i>Les profils de charge/décharge en plateau ou en « S »</i> ..... 12
<i>Le profil charge/décharge en escalier du graphite</i> ..... 13
Notion : Structure de bande et couleur du graphite lithié 13
<i>Quelques matériaux notoires et leurs propriétés</i> ..13
Notion : La stabilité des oxydes lamellaires..... 14
Notion : Le cas LCO ..... 14
Notion : Le placage du lithium ..... 15
<i>La « révolution » nano ?</i> ..... 16
Notion : Nano et capacité spécifique ..... 16
<i>Le bénéfice des matériaux 2D ?</i> ..... 16

## 3- Parcours du lithium - Depuis l'extraction jusqu'à la batterie ... 18

<i>Production du lithium</i> ..... 18
Notion : Les salars ..... 18
<i>Synthèse des matériaux</i> ..... 18
<i>Préparation des électrodes</i> ..... 19
Notion : L'électrode composite ..... 19

<i>Les électrolytes</i> ..... 19
Notion : L'électrolyte organique..... 19
Notion : L'électrolyte organique..... 20
Notion : L'électrolyte polymère et la batterie Lithium Métal Polymère ..... 20
<i>Assemblage des accumulateurs en cellule puis assemblage en pack</i> ..... 21
Notion : Equilibrage des masses (+) et (-) ..... 21
Notion : Calcul de grammage ..... 21
<i>Le système de protection « BMS »</i> ..... 22

## 4- Evaluation des performances 24

<i>Tests en cyclage</i> ..... 24
Notion : Une pseudo-électrode de référence au Lithium... 24
<i>Calcul de la capacité disponible</i> ..... 25
Notion : C-rate et Capacité ..... 26
Notion : La polarisation et la surtension ..... 26
Notion : Hystérésis et capacité irréversible ..... 27
<i>Diagnostic operando</i> ..... 28

## 5- Orientations de recherche actuelles ..... 29

<i>La batterie (plus) verte ?</i> ..... 29
<i>Batteries Li-ion tout-solide</i> ..... 29
Notion : Batteries flexibles ..... 29
Notion : Electrodes bipolaires ..... 30
<i>Batterie Li-ion en milieu aqueux</i> ..... 30
Notion : L'Electrolyte « water-in-salt » ..... 30
<i>Des électrolytes ininflammables fonctionnant à températures extrêmes - La recherche à SAFT</i> ..... 32
<i>Au-delà du Lithium-ion</i> ..... 33
Notion : Propriétés énergétiques d'ions multivalents ..... 33
Notion : Remédiation du CO <sub>2</sub> et énergie ..... 35

## 6- Recyclage..... 37

Notion : Recyclage des batteries, un enjeu stratégique ..... 38
---

## Conclusion ..... 39

Notion : Questions environnementales et éthiques autour de la batterie Li-ion ..... 39
Notion : Quelques contributions remarquables de chimistes et industriels en France..... 41

## Pour aller plus loin..... 42

## Acronymes propres aux batteries Li-ion (LIBs)..... 43

# 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  $\text{LiPF}_6$ ) et un **matériau d'électrode positive  $\text{TiS}_2$**  (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  $\text{TaS}_2$  et  $\text{TiS}_2$ , connus depuis 1965 pour leur capacité à intercaler des ions (W. Rüdorff), qu'il découvre 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  $\text{TiS}_2$ , le dioxyde de cobalt  $\text{CoO}_2$ , 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.

## Quelques chiffres autour du lithium

- Les batteries *Li-ion*  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  (3.3 V) ont une densité d'énergie quatre fois supérieure à celle des batteries au plomb ( $130\text{W.h.kg}^{-1}$  /  $35\text{W.h.kg}^{-1}$ ), une faible autodécharge, une puissance accessible et une durée de vie bien supérieure.
- $1\text{kW.h}$  (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  $\text{CO}_2$  (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.

📁 **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. Ces derniers sont

### *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** (+) :  $\text{LiCoO}_2$  (LCO),  $\text{LiFePO}_4$  (LFP),  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (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 ...*

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 lithium, la technologie Lithium-ion était née.

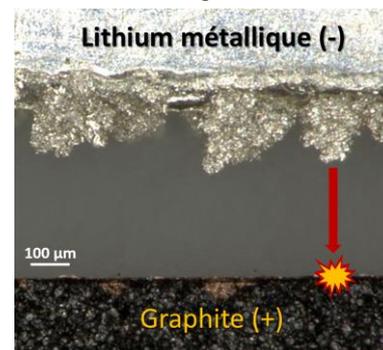
📁 **1991 : Premier modèle commercial de batterie Li-ion produit par Sony Corp.** - Cette batterie de 4,1 V est constituée d'un matériau d'anode à base de coke, d'un matériau de cathode  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  (LCO) et d'un électrolyte à base de solvant PC et de sel  $\text{LiPF}_6$ .

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.*

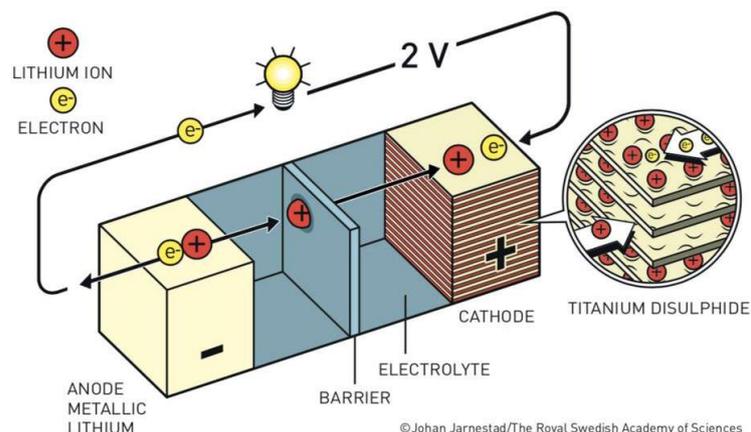
### *Dendrites*

*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](#)).*

# 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](#)

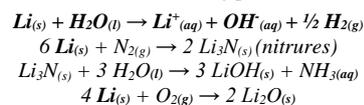
## 1-La réactivité du lithium à l'origine de performances électriques extraordinaires

### 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  $\text{Li}^+/\text{Li}$  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 ( $\text{Li}^+ \text{OH}^-$ ,  $\text{NH}_3$  à partir de  $\text{N}_2$  dissous) mais est peu explosive à température ambiante. Les autres métaux alcalins comme le sodium, montrent une cinétique de réaction

#### Réactivité du lithium métallique

*Le métal lithium réagit spontanément avec l'eau lors d'une réaction fortement exothermique, relativement lente, libérant  $\text{H}_2$  et alcalinisant le milieu... mais aussi avec le diazote et le dioxygène !*



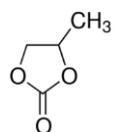
*Alors que le lithium métallique est brillant, ductile et conducteur, le nitrure de lithium ( $\text{Li}_3\text{N}$ ) est noir, friable et isolant. Le métal lithium doit donc être stocké sous atmosphère inerte, par exemple en boîte à gants pressurisée remplie d'argon ou d'hélium pour des applications en stockage de l'énergie.*



Crédit photo : Jacomex SAS

bien plus rapide (explosive) avec l'eau qui peut être expliquée par la liquéfaction du sodium ( $T_f(\text{Na}) = 97,79^\circ\text{C} < T_f(\text{Li}) = 180,50^\circ\text{C}$ ) 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



Carbonate de Propylène

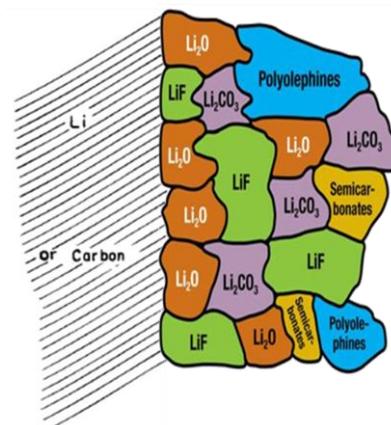
Dès 1958, il a été observé par W. S. Harris (UC Berkeley) que le lithium pouvait être électrodéposé (donc stabilisé) sous forme métallique à partir d'une solution composée de perchlorate de lithium ( $\text{LiClO}_4$ ) dissous dans un solvant organique, **le carbonate de propylène (PC)**, suscitant un 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 ( $-48,8 - 242^\circ\text{C}$ ). **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.

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.

## 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 ( $\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{LiFeS}_2$ ,  $\text{LiV}_2\text{O}_5$ ) et d'un électrolyte organique à base de carbonate de propylène et diméthoxyéthane (DME) et de sels de lithium ( $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ...). Dans le cas des piles  $\text{Li-SOCl}_2$  (1973), dites à cathode liquide, le chlorure de thionyle ( $\text{SOCl}_2$ ), qui est le solvant, est réduit **irréversiblement** à la

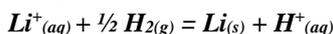
cathode en carbone pendant la décharge de la pile tandis que l'anode en lithium métal est dissoute (sel :  $\text{LiAlCl}_4$ ) selon la réaction non-renversible  $2\text{SOCl}_2 + 4\text{Li} \rightarrow \text{S} + \text{SO}_2 + 4\text{Li}^+ + 4\text{Cl}^-$ .

### 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  $\text{H}^+/\text{H}_2$  (ESH).  $E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ = 0$  par convention : le couple  $\text{H}^+/\text{H}_2$  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 <sup>-1</sup> )	-278,5	0	0*	0
$S^\circ$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	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.

## 2-La technologie *Li-ion*

### Un mécanisme de type « rocking-chair »

La découverte et l'utilisation de matériaux d'insertion des ions lithium dans les batteries (qui permet l'échange des ions lithium dans un mouvement de balancier entre l'anode et la cathode pendant les cycles de charge et décharge) explique la très bonne tenue en cyclage des batteries *Li-ion* (réversibilité de la réaction d'insertion assurée au cours des cycles). L'utilisation de ces matériaux a aussi permis d'augmenter la sécurité des systèmes (pas de formation de dendrites, pas d'emballement thermique), à condition bien sûr de contrôler en charge la tension appliquée au matériau. Si la tension n'est pas bien contrôlée, il y a risque de dépôt de lithium métallique sur l'anode en graphite à potentiel inférieur à 10 mV vs  $Li^+/Li$  et risque de formation de phases très réactives avec l'électrolyte au sein du matériau de cathode ( $LiCoO_2$ : *LCO*) porté à très haut potentiel.

### Les mécanismes réactionnels électrochimiques

Différents mécanismes d'insertion du lithium au sein de matériaux hôtes peuvent intervenir :

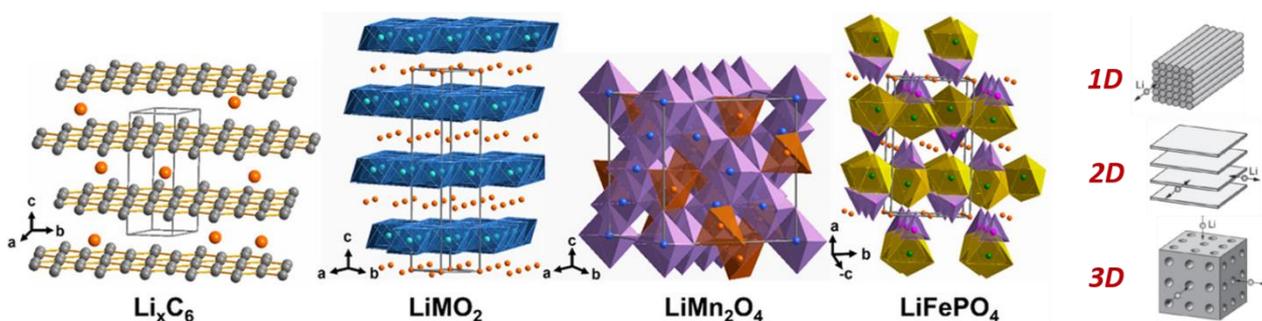
① **Intercalation** - De par sa faible taille, l'ion lithium peut s'intercaler de façon réversible dans des matériaux hôtes comme ceux à **structure lamellaire** en remplissant les sites interstitiels vacants tout en préservant leur structure (*réaction ou transformation topotactique*). Ces matériaux, comme le carbone graphite, les chalcogénures de métaux de transition ( $TaS_2$ ,  $TiS_2$ ,  $MoS_2$ ) ou bien les oxydes de métaux de transition lamellaires ( $LiMO_2$  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** ( $LiMn_2O_4$ ) ou bien **olivine** ( $LiFePO_4$ ), permettent l'intercalation réversible du lithium.

Au sein de ces différents matériaux, les cations de métaux de transition (**TM**) sont coordonnés 4 et/ou 6 fois avec les anions (oxygène) ou ligands. Le nombre de sites vacants au sein desquels le cation  $Li^+$  peut être hébergé (en position soit octaédrique, soit tétraédrique, soit trigonal prismatique : TP) mais également les possibles chemins de diffusion (diffusion 2D pour des composés lamellaires, 3D pour des composés type spinelle  $Li_xMn_2O_4$  et en 1D pour les matériaux olivine) dépendront de la structure obtenue (voir figure 2). 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 :*

*Graphite* :  $C + 1/6 xLi^+ + 1/6 xe^- \rightleftharpoons 1/6 Li_xC_6$

*LCO* :  $LiCoO_2 \rightleftharpoons Li_{1-x}CoO_2 + x Li^+ + x e^-$



**Figure 2** : Différents composés d'intercalation du lithium (orange) à **structure lamellaire** dont le graphite ( $Li_xC_6$ ) et les oxydes de métaux de transition ( $LiCoO_2$ , constitués de plans parallèles formés par des octaèdres  $CoO_6$ ) permettant une diffusion du lithium selon deux dimensions (**2D**), à **structure spinelle** ( $LiMn_2O_4$ ) constitués d'octaèdres  $MnO_6$  (violets) formant un réseau **3D** de diffusion des ions lithium (tétraèdres  $LiO_4$  oranges) et à **structure olivine** ( $LiFePO_4$ ) à diffusivité **1D** constitués d'octaèdres  $FeO_6$  (jaunes) et de tétraèdres  $PO_4$  (violets). Schémas repris de *ACS Cent. Sci.* 3, 10 (2017) 1063-1069. On peut citer également les composés à **structure tavorite**  $LiMXO_4Y$  (avec  $X$  :  $P$ ,  $S$  et  $Y$  :  $F$ ,  $O$ ,  $OH$ ), **triplite** ( $LiMSO_4F$ ) et **KTP** ( $Li_2M(SO_4)_2$ ). Voir structures sur le site du [Réseau sur le stockage électrochimique de l'énergie](#).

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.  $M_aX_b + (bn)Li \rightleftharpoons aM + bLi_nX$  avec  $M$  le métal de transition,  $X$  l'anion ( $X = F, O, S, N, P$ ) et  $n$  l'état d'oxydation de  $X$ . Ces réactions se traduisent par une dispersion de nanodomains métalliques  $M$  au sein d'une matrice de  $Li_nX$ . La structure est donc détruite et reconstruite à chaque cycle. Des matériaux tels que  $FeF_3$  peuvent procéder à l'insertion du lithium par des réactions d'intercalation ( $LiFeF_3$ ) et conversion successives ( $Fe^0$ ).

**Exemples :**

**le sulfure de cobalt (+II) :**  $CoS + 2Li^+ + 2e^- \rightleftharpoons Co^0 + Li_2S$ ,

**le fluorure de fer (+III) :**  $FeF_3 + 3Li^+ + 3e^- \rightleftharpoons Fe^0 + 3LiF$   
**l'oxyde de ruthénium (+IV) :**

$RuO_2 + 4Li^+ + 4e^- \rightleftharpoons Ru^0 + 2Li_2O$

**le phosphore de nickel (+VI) :**

$NiP_2 + 6Li^+ + 6e^- \rightleftharpoons Ni^0 + 2Li_3P$

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  $M + xLi^+ + xe^- \rightleftharpoons Li_xM$ , bouleversant considérablement la structure du matériau hôte. Ces matériaux hôtes subissent alors une expansion de volume qui peut être très importante, jusqu'à 300% pour le silicium, 100% pour l'étain, se traduisant par une « pulvérisation » électrochimique de l'électrode. Dès 2005, Sony a commercialisé une batterie reposant sur une réaction d'alliage avec le composite  $Sn-Co-C$  (Batterie « Nexelion »), suivi par Panasonic/Matsushita en 2012 avec des électrodes négatives à base de silicium. Ces batteries ont été depuis retirées du marché (mauvaise tenue en cyclage à haute température). En 2016, des anodes composites en graphite avec 10% de silicium ont été proposées (batterie des Tesla Model 3).

**Exemples :**

**Silicium :**  $Si + 15/4 x Li^+ + 15/4 x e^- \rightleftharpoons 1/4 Li_{15-x}Si_4$

**Etain :**  $Sn + 22/5 x Li^+ + 22/5 x e^- \rightleftharpoons 1/5 Li_{22-x}Sn_5$

④ **Déplacement** – Dans le cas de réaction de déplacement, le lithium réagit avec le composant  $A$  d'un composé  $AM_y$  tandis que l'autre composant  $M$  est déplacé ou chassé (extrudé) de la structure à sa surface sous forme de dendrites macroscopiques (par exemple dans le cas de  $Cu_{2,3}V_4O_{11}$ ). Par rapport à la réaction de conversion, la réaction de déplacement présente souvent une hystérésis de tension plus faible en raison d'une cinétique plus rapide.

**Exemples :**

**Vanadate à base de cuivre  $Cu_{2,33}V_4O_{11}$  :**

$Cu^{+I}_{1,22}Cu^{+II}_{1,11}V^{+V}_{2,56}V^{+IV}_{1,44}O_{11} + 6Li^+ + 6e^- \rightleftharpoons Li_6V_4^{+IV}O_{11} + 2,33Cu$  (260 mA.h.g<sup>-1</sup>)

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

### Capacité spécifique (gravimétrique)

La capacité spécifique est la charge électrique pouvant être délivrée par gramme de matière active. Dans le système international, on l'exprime en C.g<sup>-1</sup> mais en pratique on utilise plutôt l'unité mA.h.g<sup>-1</sup>. La conversion s'effectue ainsi :

$$C.g^{-1} = C.s^{-1}.s.g^{-1} = A.h \times 3600.g^{-1} = mA.h.g^{-1} \times 3,6$$

**Calcul :** à partir de la masse molaire du matériau hôte  $M$  et de la stœchiométrie du matériau lithié, avec  $\mathcal{F}$  la constante de Faraday (96485 C.mol<sup>-1</sup>) :

$$C_{\text{Hôte}} (C.g^{-1}) = \frac{n_{e^-} \cdot \mathcal{F}}{M_{\text{Hôte}}}$$

$$C_{\text{Hôte}} (mA.h.g^{-1}) = \frac{n_{e^-} \cdot \mathcal{F}}{3,6 \cdot M_{\text{Hôte}}} = \frac{26800 n_{e^-}}{M_{\text{Hôte}}}$$

**Lithium :**  $Li \rightleftharpoons Li^+ + e^-$

$$C_{Li} = \frac{26800}{6,94} = 3862 \text{ mA.h.g}^{-1}$$

Capacité théorique la plus élevée !

**Graphite :**  $C + 1/6Li^+ + 1/6e^- \rightleftharpoons 1/6 LiC_6$

12 g de graphite (1 mole), réagissant en proportions stœchiométriques avec le lithium en échangeant 1/6 e<sup>-</sup>, nécessitent une charge ( $\mathcal{F}/6$ ) de 16080,8 C (A.s ↔ A.h/3600) soient 4,467A.h et donc 372 mA.h.g<sup>-1</sup>

$$C_{\text{Graphite}} = \frac{26800 \cdot \frac{1}{6}}{12} = 372 \text{ mA.h.g}^{-1}$$

**Silicium :**  $Si + 15/4Li^+ + 15/4e^- \rightleftharpoons 1/4 Li_{15}Si_4$

$$C_{Si} = \frac{26800 \cdot \frac{15}{4}}{28,08} = 3579 \text{ mA.h.g}^{-1}$$

**LCO :**  $LiCoO_2 \rightleftharpoons CoO_2 + Li^+ + e^-$

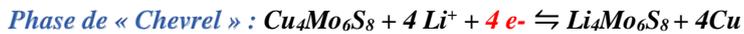
$$C_{LCO} = \frac{26800}{97,9} = 274 \text{ mA.h.g}^{-1}$$

**LFP :**  $LiFePO_4 \rightleftharpoons FePO_4 + Li^+ + e^-$

$$C_{LFP} = \frac{26800}{157,7} = 170 \text{ mA.h.g}^{-1}$$

**NMC :**  $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2 \rightleftharpoons Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2 + Li^+ + e^-$

$$C_{NMC} = \frac{26800}{96,5} = 279 \text{ mA.h.g}^{-1}$$



La réversibilité du processus d'insertion/désinsertion du lithium mais aussi sa cinétique (charge extraite/injectée par seconde) ainsi que la polarisation (hystérésis de tension entre charge et décharge) dépendront du mécanisme considéré.

## Qu'est-ce qu'un matériau d'électrode à « haute énergie » ?

Plusieurs critères déterminent les performances énergétiques d'un matériau et donc de la batterie, parmi lesquels :

- sa **capacité de rétention réversible** (stockage) du lithium mise en relation avec sa masse ou son volume (capacité spécifique) qui correspond à la charge  $Q$  stockée
- son **potentiel électrochimique  $E(V)$**  de fonctionnement par rapport au lithium
- sa **conductivité électrique** (percolation électronique<sup>1</sup>)
- et sa **conductivité ionique** (vitesse de diffusion du lithium ; la cinétique d'extraction/insertion dépend du mécanisme mis en jeu) qui va déterminer la charge délivrable par seconde (l'intensité du courant) et donc la puissance disponible (**puissance spécifique  $W.kg^{-1}$** ).

Les matériaux composés d'éléments légers (ceux des quatre premières périodes du tableau périodique), donc à haute capacité spécifique seront privilégiés et particulièrement les **métaux de transition** avec leurs états de valence multiples qui généreront autant de sites de stockage du lithium.

### Diagramme de Ragone

Ces diagrammes permettent d'évaluer les performances énergétiques de différents systèmes en mettant en relation la **puissance accessible** (l'accélération d'un véhicule) et l'**énergie** (son autonomie). Les performances du moteur à combustion n'ont pas encore été égalées !

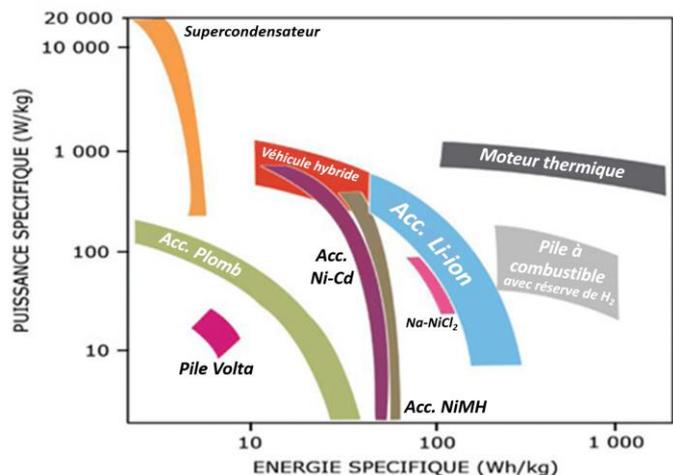


Image adaptée de « L'énergie : stockage électrochimique et développement durable » par J.M. Tarascon <https://books.openedition.org/cdf/408>.

## Comment identifier/créer des matériaux à haute énergie ?

On se limitera ici à la description des composés à intercalation, notamment ceux de cathodes. L'insertion et la désinsertion de lithium dans un matériau d'électrode par une réaction électrochimique d'intercalation nécessite deux processus : l'injection/l'extraction à la fois d'un **ion  $Li^+$**  dans/de la structure hôte et d'un **électron** dans/des orbitales  $d$  du métal. La **structure cristalline et la structure électronique** du matériau détermineront l'énergie nécessaire pour extraire/injecter l'ion  $Li^+$  de la structure et oxyder/réduire le centre métallique : c'est-à-dire le potentiel électrochimique du matériau d'électrode.

**Choix du métal de transition** - Le potentiel électrique d'un matériau composé d'un métal de transition est d'autant plus élevé qu'il est difficile d'arracher les  $e^-$  provenant des orbitales  $d$  du métal. De façon générale, le potentiel associé à des métaux appartenant à une même période augmente (sauf

<sup>1</sup> Au sein des électrodes qui sont un mélange composite épais (100µm) et poreux de matière active, de carbone et d'agent polymère liant, les électrons échangés entre le collecteur de courant et les grains de matière active doivent traverser l'épaisseur de l'électrode en suivant des chemins de conduction dont la longueur dépend de la position du grain de matériau actif, on parle de percolation électronique. Il en est de même pour l'électrolyte (dont les ions) qui doit imprégner l'ensemble des pores de l'électrode par percolation ionique.

pour  $Fe^{2+}$ ) avec leur numéro atomique par diminution du rayon atomique<sup>3</sup> (pour  $LiMPO_4$  :  $M = Fe$  : 3,4V <  $Mn$  : 4,1V <  $Co$  : 4,8 V <  $Ni$  : 5,1V). De même il augmentera pour des éléments d'une même colonne quand la période diminue (les électrons des orbitales 3d sont plus fortement liés au métal que ceux des orbitales 4d). Ainsi, la substitution partielle de  $Mn$  par  $Ni$  dans  $LiMn_2O_4$  (LMO) pour donner  $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$  (LNMO) permet d'augmenter sensiblement le potentiel de fonctionnement.

**Choix des anions** - La différence d'électronégativité entre le métal de transition et un anion ou ligand anionique détermine le caractère de la liaison, covalent, iono-covalent ou ionique. Ainsi, le remplacement de l'oxygène par des **groupes polyanioniques** ( $BO_3^- \rightarrow SiO_4^{4-} \rightarrow PO_4^{3-} \rightarrow SO_4^{2-}$ ) d'électronégativité supérieure (**effet inductif**) renforce le caractère ionique de la liaison métal-anion, ce qui a pour effet d'abaisser le niveau d'énergie des orbitales 3d inoccupées du métal et donc d'élever le potentiel électrochimique (4V pour  $LiCoO_2$  contre 4,8 V pour  $LiCoPO_4$ ). L'introduction de groupes  $-OH$  et  $-F$  peut renforcer cet effet (cas des fluoro-et hydroxo phosphates et sulfates :  $LiMPO_4F$  et  $LiMSO_4F$ ). La compacité de la structure et donc la densité du matériau augmentent avec le nombre de liaisons ioniques.

**fem et structure électronique** - Dans le diagramme de bande d'un matériau (densité d'état  $N$  en fonction de l'énergie  $\epsilon$ ), le potentiel électrique est donné par la position du **niveau de Fermi**  $E_F$  (plus haut niveau d'énergie rempli par des  $e^-$ ). La force électromotrice de la batterie (*fem*) correspondra donc à l'écart entre les niveaux de Fermi de la cathode et de l'anode, par exemple un oxyde de métal de transition (TM) et du lithium métallique (voir Figure 3a). À l'état chargé, les électrons peuvent être alors spontanément transférés des orbitales de l'électrode négative (2s du lithium ou 2p du graphite) aux orbitales 3d du métal de transition du matériau d'électrode positive via un circuit électrique extérieur ; cette réaction spontanée de décharge voit le niveau de Fermi du matériau de cathode augmenter (par remplissage des orbitales d) et celui du matériau d'électrode négative diminuer, la *fem* diminue donc au cours de la décharge. Pendant la charge, si les niveaux de Fermi des matériaux d'électrode positive et négative croisent respectivement la HOMO et/ou la LUMO de l'électrolyte, il y aura oxydation et/ou réduction de l'électrolyte (voir figure 3a).

## Energie, Puissance, Tension, Charge...

L'énergie électrique  $E(J)$  pouvant être délivrée par une batterie (ou puissance  $P$  en Watt ou Joule.s<sup>-1</sup> fournie pendant une durée  $t$ ) dépend de la tension  $U(V)^*$  entre les deux électrodes et de la charge  $Q(C)$  pouvant être extraite selon la relation :

$$E = \int_0^t P \cdot dt = U \int_0^t i \cdot dt = U \cdot Q$$

La charge  $Q$  est limitée par l'électrode négative ou positive présentant la capacité  $C$  (mA.h) la plus faible.

La tension n'est en réalité pas constante, elle varie au cours du fonctionnement de la batterie étant donné que les potentiels de chaque électrode dépendent du contenu en ions lithium dans chaque matériau (voir « Profils de charge/décharge »).

## HOMO/ LUMO et fenêtre de stabilité de l'électrolyte

Pendant la charge de la batterie, les électrons sont transférés des orbitales 3d du métal de transition (électrode positive) aux orbitales du matériau d'électrode négative (2s du lithium ou 2p du graphite), augmentant et diminuant les niveaux de Fermi respectifs des matériaux.

- Si le niveau de Fermi de l'électrode (-) passe au-dessus de la LUMO\* de l'électrolyte, il y a réduction de l'électrolyte et formation de la SEI.
- Si le niveau de Fermi du matériau d'électrode (+) passe en-dessous de la HOMO\* de l'électrolyte, il y aura oxydation de l'électrolyte et formation de la CEI.

Ceci est observé lors de la charge de matériaux d'électrode (-) en dessous de 0,8V (pour le graphite) et (+) au-delà de 4,5V par rapport à  $Li^+/Li$  soit -2,2V et +1,5V par rapport à  $H^+/H_2$ .

L'écart entre la HOMO et la LUMO de l'électrolyte correspond à la fenêtre électrochimique de stabilité de cet électrolyte, dépendante de sa composition. Au-delà il y aura consommation de charges ( $e^-$  et  $Li^+$ ) de façon irréversible.

\* LUMO est l'acronyme anglais de Lowest Unoccupied Molecular Orbital, qui désigne l'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée

HOMO est l'acronyme anglais de Highest Occupied Molecular Orbital et désigne l'orbitale moléculaire la plus haute occupée.

<sup>2</sup> Le composé Fe ( $Fe^{2+}$  :  $[Ar]3d^6$ ) fournit une tension inférieure à celle du composé Mn ( $Mn^{2+}$  :  $[Ar] 3d^5$ ) par rapport à  $Li^+/Li$ , car l'énergie redox de  $Fe^{2+/3+}$  se déplace en raison de l'énergie d'appariement du sixième électron. Pour plus de détails, se référer à l'article de T. [Muraliganth and A. Manthiram J. Phys. Chem. C, Vol. 114, No. 36, 2010.](#)

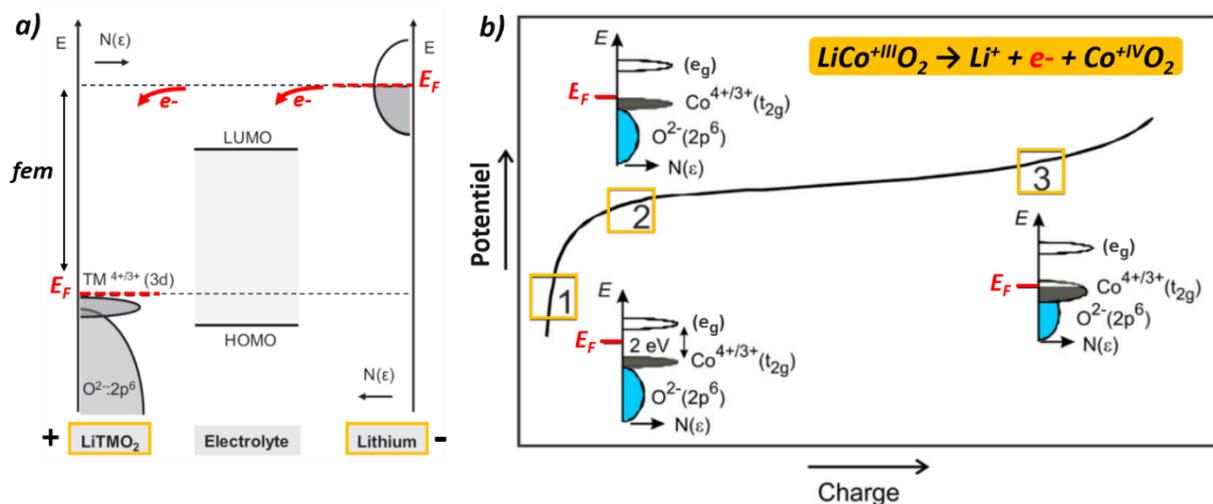
<sup>3</sup> Les électrons de valence sont d'autant plus fortement liés au noyau et le potentiel d'oxydoréduction d'autant plus électropositif que le rayon atomique est petit.

## Les profils de charge/décharge en plateau ou en « S »

Les spinelles  $LiMn_2O_4$  (LMO),  $LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4$  (LNMO) et  $Li_4Ti_5O_{12}$  (LTO) et le matériau à structure olivine  $LiFePO_4$  (LFP) montrent des **plateaux** en potentiel qui contrastent avec les **profils pentus** (en forme de « S ») observés avec les matériaux lamellaires (tels que  $LiCoO_2$  noté LCO,  $Li(Ni,Mn,Co)O_2$  noté NMC,  $Li(Ni,Co,Al)O_2$  noté NCA). Au sein des spinelles par exemple, les oxygènes sont arrangés de façon compacte dans les trois dimensions formant un ensemble robuste, alors qu'ils forment des plans 2D empilés de façon lâche dans les matériaux lamellaires. Lors de l'insertion/extraction du lithium, les matériaux spinelles robustes subissent des distorsions de structure négligeables, expliquant la conservation en énergie des sites et la valeur constante du potentiel électrochimique observée (plateau). Pour ces matériaux spinelle et olivine, le mécanisme d'insertion sur le plateau de potentiel est dit **biphasé**, étant donné que deux phases lithiées et délithiées coexistent, l'une progressant au dépend de l'autre selon la charge ou la décharge. Pour les matériaux lamellaires, le mécanisme sera de type **solution solide** sur l'ensemble de la gamme de concentration en lithium dans le matériau.

Dans le spinelle  $Li_xMn_2O_4$ , un profil à deux plateaux sera observé car les ions  $Li^+$  sont insérés au niveau des sites tétraédriques pour  $x \leq 0,5$  et octaédriques pour  $x \geq 0,5$ , et ce à des potentiels distincts (4,3 et 3,1 V respectivement) car l'insertion de  $Li^+$  dans les octaèdres «  $LiO_6$  » nécessite moins d'énergie que dans les tétraèdres «  $LiO_4$  » plus petits.

**Relation avec la structure électronique du matériau** – L'évolution du potentiel en fonction de la quantité d'ion  $Li^+$  et donc d' $e^-$  présents dans la structure (pendant la charge ou la décharge) est fonction de la structure de bande du matériau. Par exemple pour LCO (voir figure 3b) à l'état déchargé (zone 1),  $E_F$  est situé au-dessus des états occupés par les orbitales 3d de Co et les orbitales 2p de O, c'est-à-dire dans la bande d'énergie interdite (« band gap »), le matériau a initialement un comportement de type semi-conducteur. Lors de la charge (zone 2), le niveau de Fermi atteint la bande de valence (comportement métallique), cette situation correspond au début du plateau de délithiation. Au fur et à mesure de la charge, la structure électronique est sujette à des changements tels que l'élargissement de l'état de l'orbitale 3d de Co en raison de l'augmentation de l'hybridation des orbitales 3d de Co avec les orbitales 2p de O (zone 3).



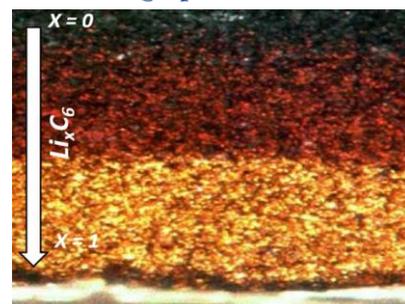
**Figure 3 : a) Origine de la fem d'une batterie** : celle-ci correspond à l'écart entre les niveaux de Fermi  $E_F$  de la cathode (+) et l'anode (-), qui sont respectivement ici un oxyde de métal de transition (TM) et du lithium métallique. Les électrons peuvent être spontanément transférés du lithium à  $LiTMO_2$  mais aussi à l'électrolyte ;

**b) Evolution du potentiel de cathode pendant la charge de  $LiCoO_2$  (LCO)** – Pour ces matériaux lamellaires dont le mécanisme de désinsertion des ions lithium est de type **solution solide** sur l'ensemble de la gamme de concentration en lithium dans le matériau, la variation de potentiel est continue (pas de plateau) ; le niveau de Fermi diminue en effet progressivement au sein du diagramme de bande de LCO montrant les orbitales 2p de O, et les orbitales 3d de Co ( $t_{2g}$ ) initialement remplies et ( $e_g$ ) au-dessus non remplies. Adapté de G. Cherkashinin *et al.*, *Journal of The Electrochemical Society*, **166** (2019) A5308-A5312.

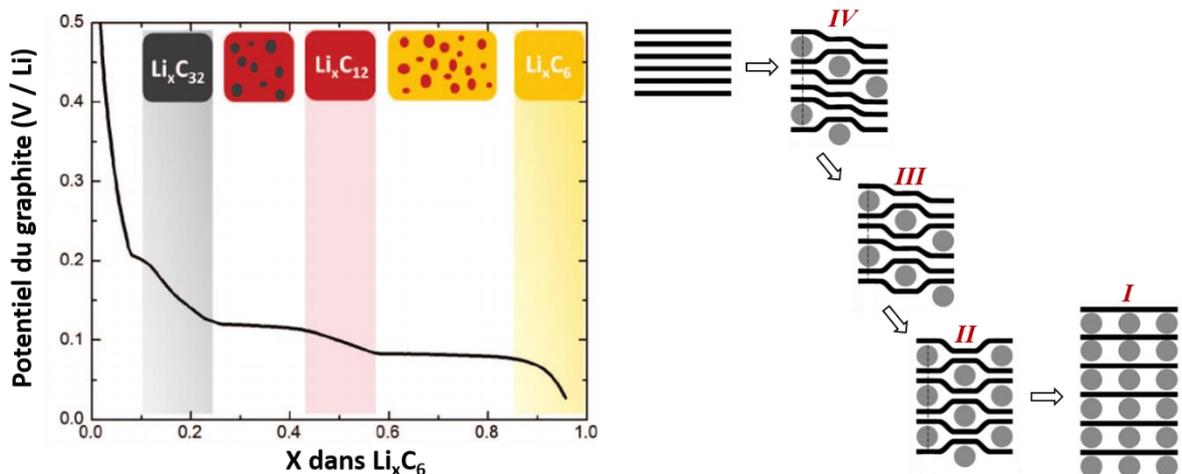
## Le profil charge/décharge en escalier du graphite

En dépit de sa structure lamellaire, qui pourrait impliquer un mécanisme de (dé)lithiation de type solution solide, et donc une variation continue du potentiel, le profil de charge/décharge du graphite montre plusieurs degrés ou paliers qui correspondent à un changement de structure du graphite associé à la formation successive de phases désordonnées (solutions solides) et ordonnées (monophasées ou biphasées). Les différentes phases formées successivement lorsque le degré de lithiation du graphite varie (de  $Li_xC_{32}$  jusqu'à  $LiC_6$ ) sont nommées selon l'arrangement des ions lithium tous les  $n$  plans de graphène (la phase **IV** correspondant à 4 feuillets de graphène séparant les ions  $Li^+$  intercalés et la phase **I** correspondant à un feuillet entre chaque  $Li^+$ ). L'ordre des phases indiquées sur la figure 4 est indicatif, puisque la lithiation débute par la formation d'une solution solide désordonnée (telle un liquide noté  $I_L$ ) dans laquelle les ions  $Li^+$  occupent tous les entre-feuillets. Le changement de structure du graphite durant la lithiation est associé à un changement de couleur noire à dorée ( $LiC_6$ ).

### Structure de bande et couleur du graphite lithié



Un changement de couleur du graphite de noir à doré est observé durant la lithiation car le changement de structure associé modifie la structure de bande du matériau et la façon dont la lumière est absorbée et réémise en fonction de la longueur d'onde. Image adaptée de Chem. Phys. Letters 485 (2010) 265.



**Figure 4 : Courbe de décharge du graphite** (électrode négative) entre 0,5 V et 10mV vs  $Li^+/Li$  faisant apparaître différents degrés ou paliers correspondant à un changement de structure du graphite en fonction du taux de lithiation  $x$ . La formation successive de phases distinctes ordonnées et désordonnées (solution solide) nommées de **I** à **IV** selon la fréquence d'occupation des entre-feuillets par les ions  $Li^+$  au sein de ces phases, explique ce profil en escalier. Figure adaptée de J. Electrochem. Soc., 159 (2012) A2029.

## Quelques matériaux notoires et leurs propriétés

**(+) Oxydes de structure lamellaire  $LiMO_2$**  – Pour le premier commercialisé, **LCO**, seule la moitié de la capacité est exploitable (échange réversible de seulement 0,5  $Li^+$ , soit 140 au lieu des 275 mA.h.g<sup>-1</sup> théoriquement accessibles) au risque d'oxyder l'anion  $O^{2-}$  en dioxygène gazeux et également l'électrolyte. Les substitutions partielles du cobalt dès le début des années 2000 par le nickel et le manganèse dans **NMC** ( $Li(Ni,Mn,Co)O_2$ ) et par le nickel et l'aluminium dans **NCA** ( $Li(Ni,Co,Al)O_2$ ) ont ainsi permis de stabiliser l'oxyde.

**(+) Composés polyanioniques à structure olivine  $MXO_4$**  - Le plus célèbre d'entre eux  $LiFePO_4$ , noté **LFP**, découvert par J. Goodenough, a été introduit dès 2007 sur le marché (batterie LFP/C par la compagnie A123). Le LFP est en effet bon marché, non toxique, stable, et sa plage de fonctionnement est dans le domaine de stabilité de l'électrolyte organique. En revanche sa densité énergétique est plus faible que pour les oxydes lamellaires (expliquée par un voltage faible de 3,45 V et la masse inactive des polyanions : 170 mA.h.g<sup>-1</sup>). Le matériau olivine  $LiCoPO_4$ , noté **LCP**, avec un potentiel redox bien supérieur (4,8V) et une capacité théorique de 167 mA.h.g<sup>-1</sup> est un matériau prometteur dont les performances en cyclage ne sont cependant toujours pas satisfaisantes. D'autres matériaux polyanioniques tels que les phosphate et sulfate de métaux de transition cristallisant sous les **structures tavorite  $LiMXO_4Y$**  (avec X : P, S et Y : F, O, OH), **triplite  $LiMSO_4F$**  ou **KTP  $Li_2M(SO_4)_2$**  font l'objet d'attentions particulières. Le composé  $LiFeSO_4F$  (**LFSF**) à structure tavorite par exemple, présente un potentiel plus élevé que celui de LFP (3,9 V).

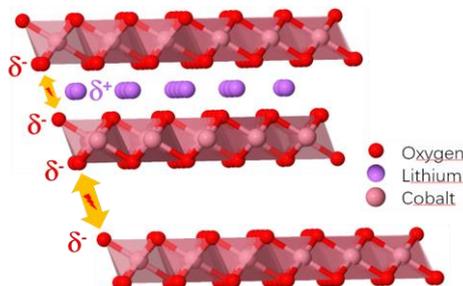
**(+) Spinelle** - Grâce à son potentiel élevé (4,2V), l'abondance et la non-toxicité du manganèse, le composé  $LiMn_2O_4$  (**LMO**) est très intéressant mais souffrait initialement de deux problèmes : la dissolution du matériau (dismutation du Mn<sup>(+III)</sup> en Mn<sup>(+IV)</sup> solide et en composés de Mn<sup>(+II)</sup> solubles dans l'électrolyte) avec migration des espèces Mn<sup>(+II)</sup> vers l'anode (phénomène de « cross-talk ») et un broyage électrochimique au fur et à mesure des charges-décharges à cause d'une distorsion répétée du réseau cristallin (changement structural de *spinelle* vers *sel* par **effet Jahn-Teller**) et changement de volume associé (10%). Les substitutions partielles du manganèse (par Al, Cr, Co, Ni) et de l'oxygène (par F) permettant d'éviter cette transition structurale ont permis d'améliorer les performances en cyclage. Avec une tension de fonctionnement de 4,8 V et une capacité théorique de 147 mA.h.g<sup>-1</sup>, le matériau  $LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4$  (**LNMO**) fait aujourd'hui l'objet d'une attention particulière, en dépit de sa propension à oxyder l'électrolyte.

**(+) Matériaux lamellaires dits « Li-rich »** - La substitution partielle des cations de métaux de transition (Ni, Co, Mn) par le cation lithium dans les composés lamellaires  $LiMO_2$  conduit à la formation de phases riches en lithium  $Li_{1+x}M_{1-x}O_2$ . Les matériaux résultant (Li-rich NMC par exemple) montrent une capacité supérieure (280-310 mA.h.g<sup>-1</sup>), un potentiel de fonctionnement relativement élevé (3,7 V), résultant en une énergie spécifique élevée de 900 W.h.kg<sup>-1</sup>. Ces performances sont expliquées par un phénomène d'oxydoréduction cationique classique du(des) métal(aux) de transition, couplé à un phénomène **d'oxydation de l'oxygène du réseau**, dit anionique

### La stabilité des oxydes lamellaires

La possibilité de cristalliser ou non un composé sous forme lamellaire est conditionnée par l'intensité des répulsions électroniques entre feuillets opposés composés d'anions chalcogénures ( $S^{2-}$ ,  $Se^{2-}$ ,  $Te^{2-}$  ou  $O^{2-}$  par exemple).

La stabilité des composés chalcogénure M-X type  $TiS_2$  peut ainsi s'expliquer par la nature covalente de la liaison M-X qui affaiblit les répulsions entre les groupements X de feuillets voisins.



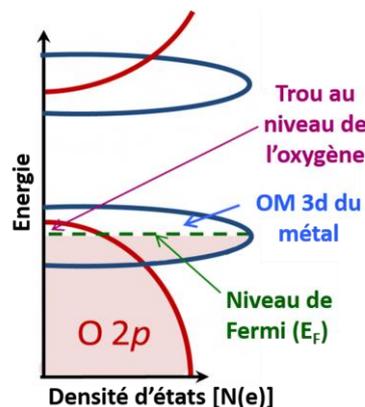
Adapté de : [https://www.chemtube3d.com/lib\\_lco-2/](https://www.chemtube3d.com/lib_lco-2/)

A l'opposé, peu d'oxydes cristalliseront sous forme lamellaire de par la **forte électronégativité de l'oxygène** (forte densité électronique sur les O, répulsions fortes entre feuillets) :

- La stabilisation de la structure  $V_2O_5$  peut être expliquée par le degré d'oxydation élevé du vanadium (+V) qui attire la charge négative de l'oxygène.
- Pour  $LiCoO_2$ , c'est l'ion  $Li^+$  qui écranter les répulsions électroniques entre feuillets et permet la stabilisation.

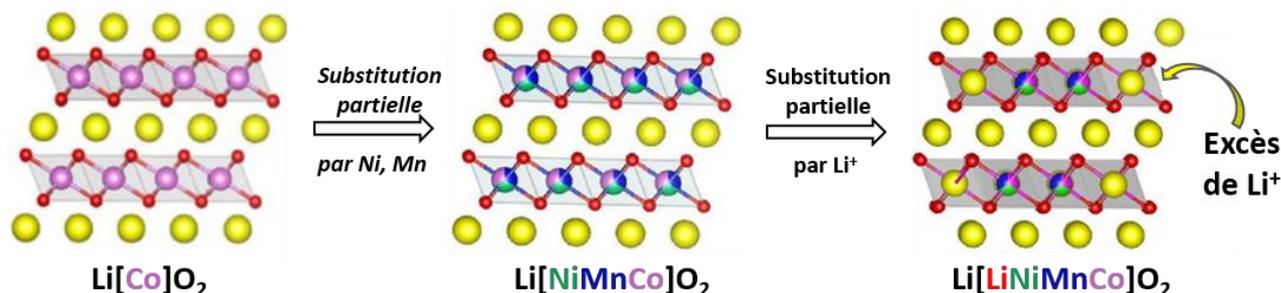
### Le cas LCO

Lors de la décharge profonde de  $LiCoO_2$  (délithiation), le niveau de Fermi diminue jusqu'à atteindre les orbitales 2p de O, donnant lieu à une oxydation de  $O^{2-}$  en gaz dioxygène, donc à une perte irréversible d'oxygène, associée à une oxydation de l'électrolyte. **Cela explique qu'on ne puisse tirer profit de toute la capacité théorique de ce matériau (extraction de la moitié seulement du lithium) au risque de déstabiliser la structure.**



Adaptée de <https://books.openedition.org/cdf/4852>

(formation d'espèces  $O_2^{n-}$ ). Cette classe de matériaux introduite dès 1993 (groupe de M. Thackeray) montre une chute progressive du potentiel redox lors du cyclage et une perte de capacité importante qui s'explique par une forte migration cationique (dans les sites interstitiels tétraédriques) associée à une transition structurale (*lamellaire* vers *spinellesel gemme*) et par une oxydation irréversible de l'oxygène.

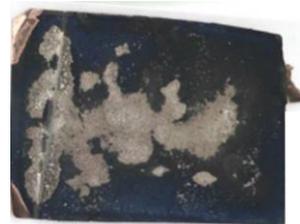


**Figure 5 :** Evolution des matériaux lamellaires type  $LiCoO_2$  ( $LCO$  :  $145\text{mA.h.g}^{-1}$ ) depuis leur introduction dans les années 1990s, avec substitution partielle des métaux de transition  $Co$  par  $Ni$  et  $Mn$  dans les années 2000s (matériau  $NMC$  :  $170\text{ mA.h.g}^{-1}$ ) puis plus récemment substitution partielle des cations de métaux de transition  $Co$ ,  $Ni$ ,  $Mn$  par le cation  $Li^+$  (**Li-rich NMC** :  $270\text{ mA.h.g}^{-1}$ ). Adapté de *J. Electrochem. Soc.*, 162 (2015) A2490.

**(-) Coté anodique** – Les matériaux d'électrode négative ont des capacités supérieures à celles des matériaux d'électrode positive et sont donc moins limitants. Si le graphite est toujours largement utilisé, de nouvelles anodes composites voient le jour, introduisant des mélanges de graphite et de silicium micrométrique à hauteur de 50 % en composition, permettant ainsi un stockage de 20% d'énergie supplémentaire (partenariat *Sila Nanotechnologies* – Daimler - et BMW). Le matériau spinelle  $LTO$  :  $Li_4Ti_5O_{12}$ , en dépit de sa faible tension de fonctionnement  $1,55\text{V vs }Li^+/Li$ , est intégré comme matériau d'anode nanostructurée dans les **batteries lithium-titanate** ( $2,4\text{ V}$  contre  $3,7\text{ V}$  pour les *LIBs* conventionnelles). C'est un matériau très sûr (pas de risque de dépôt de lithium et de dendrites à courant de charge élevé), stable thermiquement, qui peut être chargé en un temps record (10 minutes) et qui peut délivrer des courants importants.

### Le placage du lithium

Le potentiel d'insertion du lithium au sein du graphite (de 220, 120 et 85 mV vs  $Li^+/Li$ ) est « dangereusement » près du potentiel de dépôt du lithium métallique, les deux mécanismes d'intercalation et de placage pouvant alors entrer en compétition lors de légères surtensions et donner lieu à la formation de dendrites.



Crédit photo : *Journal of The Electrochemical Society* 163 (2016) A138-A149.

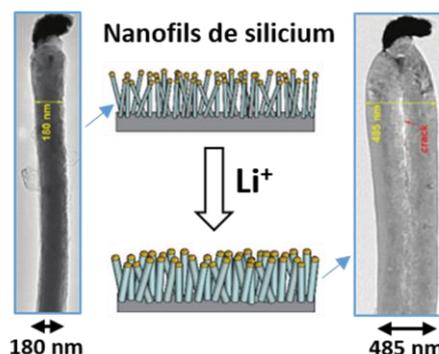
## La « révolution » nano ?

Certains matériaux tels que  $FePO_4$  (**LFP**), délaissés initialement à cause de leur caractère isolant (du fait de l'effet inductif de  $PO_4^{3-}$ ), ont montré leur capacité à (dés)insérer le lithium, avec de bonnes performances en cyclage, lorsqu'ils sont recouverts de fines couches de carbone conductrices (**enrobage**), et surtout en réduisant la taille des grains à des dimensions nanométriques. Ceci permet de réduire à la fois le chemin de diffusion des électrons et celui des ions  $Li^+$  (percolation électrique et ionique), accélérant ainsi considérablement les cinétiques d'extraction/insertion du lithium. La surface électroactive accrue obtenue avec des nanomatériaux maximise leur contact et donc la réactivité avec l'électrolyte (**SEI**, **CEI**). L'enrobage des matériaux par du carbone apporte alors un contrôle de cette réactivité à l'interface et augmente en même temps la percolation électronique des électrodes.

La diminution en taille permet également de minimiser les variations de volume lors de l'insertion/désinsertion et ainsi de préserver la structure des matériaux au cours des cycles de charge/décharge successifs. La société **Amprius** (Fremont, Californie) a ainsi pu produire dès 2014 des anodes 100% silicium à base de nanofils.

### Nano et capacité spécifique

Des matériaux comme le **silicium** montrent lors de réactions d'insertion du lithium une variation de volume jusqu'à 300% par formation d'alliages. La contrainte mécanique (**stress**) que subit la structure au cours des cycles successifs d'insertion/désinsertion conduit à la pulvérisation progressive du matériau et donc à une perte de matière active (**Si** et **Li**). Le silicium de taille nanométrique (nanoparticules ou nanofils) peut absorber ce stress et ainsi préserver sa structure au cours du cyclage.



Adapté de *Nano Lett.* 8 (2011) 3312 et *Nano Today*, 7, (2012), 414.

Le recours à des matériaux actifs de taille nanométrique nécessite souvent d'augmenter la proportion d'agents inertes (conducteur et liant) dans la fabrication des électrodes, diminuant ainsi l'énergie qui peut être stockée par unité de volume ou de masse.

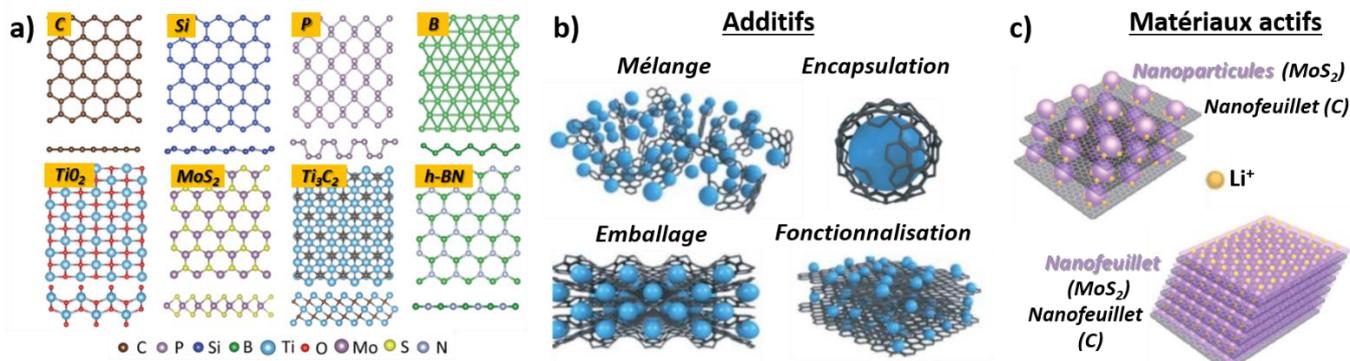
## Le bénéfice des matériaux 2D ?

Les matériaux **bidimensionnels** (2D) ont suscité ces dernières années un fort intérêt de par leurs propriétés particulières : **i**) structure 2D planaire, déformée ou plissée, de grande surface spécifique, permettant des réactions de surface rapide (nombreuses liaisons pendantes) et une diffusion du  $Li^+$  réduite, **ii**) conductivité électronique (bande interdite) aisément modulable, **iii**) conductivité thermique élevée, intéressante pour le contrôle en température des cellules en fonctionnement et **iv**) flexibilité et module de Young élevés les rendant peu sensibles aux contraintes mécaniques. Au fur et à mesure de leur découverte (graphène isolé en 2004,  $MoS_2$  en 2008, silicène en 2012 et borophène en 2015...), différents matériaux 2D ont été proposés pour les applications *Li-ion* :

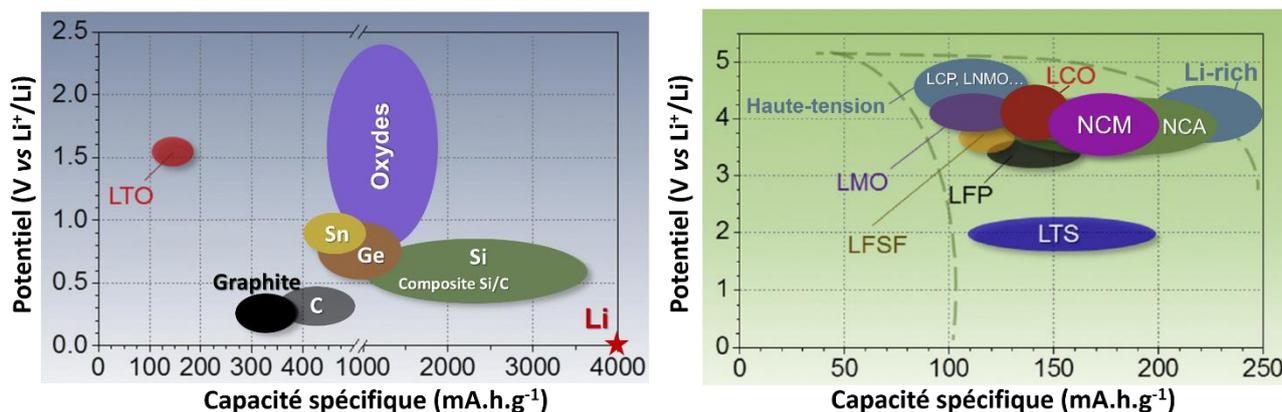
- les **graphènes** et dérivés (graphène oxydé : *GO*, réduit : *rGO*, fluoré : *FG*, dopé *N* : *GN*)
- les **analogues élémentaires du graphène** (borophène : *B*, silicène : *Si*, germanène : *Ge*, stanène : *Sn*, phosphorène : *P*)
- les **dichalcogénides** de métaux de transition *TMDs* ( $MX_2$  avec  $M = Mo, W, Nb, Ta$  et  $X = S, Se$  : par exemple  $MoS_2$ )
- les **oxydes TMOs ou hydroxydes TMHs de métaux de transition** ( $MnO_2, V_2O_5, WO_3, Ni(OH)_2$ )
- les **nitrures ou carbures de métaux de transition MXènes** ( $Ti_2C, Ti_3CN, Ti_2N$ )
- les **nitrures de bore *h-BN*** et de **carbone hexagonaux *h-BCN***

Les matériaux 2D produits sous forme de nanofeuillets, comme le graphène, sont principalement proposés comme additifs aux électrodes composites permettant le mélange, l'encapsulation, l'emballage ou la fonctionnalisation des matériaux actifs. Ils améliorent ainsi la conduction électronique et la diffusivité des ions  $Li^+$ , stabilisent l'interface électrode/électrolyte et favorisent la stabilité mécanique (limite la pulvérisation des matériaux) et thermique des électrodes. Ils sont également proposés comme matériaux d'anode ( $SnO_2, Ni(OH)_2, MoS_2, Ti_2C$ , graphène) ou de cathode ( $V_2O_5, TiS_2$ ), montrant alors des capacités élevées (pour le graphène, avec un potentiel de 0,29 V vs  $Li^+/Li$ , la capacité est > 600 mA.h.g<sup>-1</sup> ; pour les *MXènes* la capacité est > 400 mA.h.g<sup>-1</sup>) mais avec une chute rapide de performance inhérente notamment à leur forte réactivité avec l'électrolyte. Enfin, les méthodes de production en masse et contrôlées de tels matériaux 2D restent à développer : les approches de type « *Top-down* » consistant à

**exfolier mécaniquement ou chimiquement** des composés 3D introduisent en effet de nombreux défauts et groupes fonctionnels de surface, et les approches « *Bottom-up* » par dépôt chimique en phase vapeur (*CVD*) sur substrats, bien qu'intéressantes de par la qualité et la versatilité des couches pouvant être produites (dont des hétérostructures par empilement successif de matériaux 2D de natures différentes), trouvent un nombre d'applications limité de par notamment la difficulté à isoler les couches de leur substrat et leur coût de production élevés. Les méthodes de **synthèse hydro/solvo thermique**, plus simples, à rendement élevé et à bas coût sont proposées comme alternative.



**Figure 6 : Matériaux bidimensionnels** proposés pour le stockage de l'énergie en technologie *Li-ion* – **a)** Structure (vue de dessus et de côté) du **graphène** et de ses analogues (silicène, phosphorène, borophène), des **TMOs** (*TiO<sub>2</sub>*), des **TMDs** (*MoS<sub>2</sub>*), des **MXènes** (*Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>*) et de **h-BN** ; **b)** utilisation des matériaux 2D comme additifs sous forme de nanofeuillets (feuillet gris) aux matériaux actifs (sphères bleues) ; **c)** des capacités élevées ont pu être reportées pour les matériaux 2D, notamment pour les hétérostructures synthétisées par l'alternance de nanofeuillets de matériaux 2D de différentes natures. *Figure adaptée de ACS Nano 2020 (DOI : 10.1021/acsnano.9b08396) et J. Mater. Chem. A 5 (2017) 3735.*



**Figure 7 : Potentiel moyen de fonctionnement de quelques matériaux d'électrode négative et positive en fonction des valeurs de capacité accessibles expérimentalement (< aux valeurs théoriques).** Du côté anodique (-), les matériaux d'intercalation (spinelle *LTO* : *Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>*, graphite, carbone dur), les matériaux de conversion<sup>4</sup> (oxydes comme *SnO<sub>2</sub>* et fluorures, phosphures et sulfures), les alliages (étain, germanium, silicium) et le lithium métallique. Du côté cathodique (+), les matériaux lamellaires (*LTS* : *LiTiS<sub>2</sub>*, *LCO* : *LiCoO<sub>2</sub>* et *LCO* partiellement substitués : *NMC* (*Li(Ni,Mn,Co)O<sub>2</sub>*) et *NCA* (*Li(Ni,Co,Al)O<sub>2</sub>*)), les spinelles (*LMO* : *LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>*, et *LMO* partiellement substitué *LNMO*) et les matériaux polyanioniques (olivine - *LFP* : *LiFePO<sub>4</sub>*, *LCP* : *LiCoPO<sub>4</sub>* et tavorite *LFSF* : *LiFeSO<sub>4</sub>F*). *Adaptée de Materials Today, 18 (2015).*

<sup>4</sup> Sous-entendu, matériaux fonctionnant (insérant le lithium) selon un mécanisme de conversion décrit plus haut. Par exemple :  $\text{SnO}_2 + \text{Li} \rightarrow \text{Sn} + \text{Li}_2\text{O}$ . le matériaux *SnO<sub>2</sub>* est converti en particules de Sn métallique au sein d'une matrice de *Li<sub>2</sub>O*.

# 3- Parcours du lithium - Depuis l'extraction jusqu'à la batterie

## Production du lithium

Le lithium qui est le 33<sup>e</sup> élément le plus abondant sur terre n'est pas trouvé sous forme métallique à l'état natif tant il est réactif. Il peut être extrait par lixiviation de roches magmatiques dites *pegmatites* (silicate de type **spodumène**, *lépidolite* et *pétalite* – **Australie occidentale : 1<sup>er</sup> producteur mondial**), dans une moindre mesure de granite, mais aussi d'**argiles** (*hectorites* - Nevada, Etats-Unis – Sonora, Mexique) ou encore à partir de réservoirs de **saumures** naturellement riches en sels de lithium, sodium et potassium localisés sous le lit de lacs salés (*salars*), notamment en **Amérique du sud**. Aucune solution viable économiquement n'a été jusqu'ici proposée pour extraire le lithium de l'eau de mer. Dans le cas des **salars**, les saumures sont pompées en surface et stockées dans des marais salants pendant plusieurs mois (18-24 mois) afin d'en extraire l'eau par évaporation (l'osmose inverse peut être utilisée afin d'accélérer le processus de concentration). Environ 2 millions de litres d'eau sont évaporés pour produire une tonne de lithium. Les saumures concentrées subissent différents traitements chimiques et physiques (précipitation, filtration, échange d'ions) et sont mises au contact de réactifs permettant de produire du **carbonate de lithium** ( $Li_2CO_3$ ), de l'hydroxyde de lithium ( $LiOH$ ), du bromure de lithium ( $LiBr$ ), du butyllithium...

Ces sels de lithium sont utilisés comme ingrédients de base lors de la synthèse des matériaux de cathode ou bien comme sels dans les électrolytes de batteries au lithium ( $LiClO_4$ ,  $LiPF_6$ ,  $LiAsF_6$ ,  $LiBF_4$ ). Le **lithium métallique** est quant à lui produit par électrolyse d'un sel fondu composé d'un mélange eutectique de chlorure de lithium (55%) et potassium (45%) porté à 450°C.

## Synthèse des matériaux

Les matériaux d'électrodes positives sont synthétisés à partir de sel de métaux de transition, de sel de lithium ( $Li_2CO_3$  facilement obtenu à partir des saumures et  $LiOH$  à partir de *spodumène*), éventuellement de sel de phosphate, de silicate ou de fluor pour les matériaux polyanioniques ou d'agents réducteurs (acide fumarique, citrique). Plusieurs voies de synthèse ont été envisagées selon la taille et la structuration des objets souhaités :

- par **voie solide** - mélange et broyage des précurseurs et traitement haute température,
- par **voie sol-gel** - hydrolyse et condensation/polymérisation d'un mélange des précurseurs produisant un gel qui est par la suite déshydraté/calciné pour produire après léger broyage des matériaux nanostructurés,
- ou par **voie hydro/solvothermale** - coprécipitation à haute température et pression sous agitation en autoclave.

L'enrobage de carbone de nano-objets peut être obtenu par l'ajout d'un agent chélatant (lactose, glucose) et un traitement par calcination. Plus récemment, de nouvelles techniques de synthèse ont été introduites parmi lesquelles la synthèse par **micro-ondes**, la **pyrolyse d'aérosol** (un aérosol produit par nébulisation ultrasonique d'une solution de précurseur est introduit grâce à un gaz vecteur dans un four tubulaire à haute température), et la synthèse par combustion spontanée (*SCS*) ou bien **auto-propagée** (*SHS*) à **haute température** utilisant l'exothermicité de réactions entre un oxydant et un combustible afin de minimiser l'apport d'énergie de chauffe.

Les salars



Les sels de lithium ( $Li_2CO_3$ ) peuvent être produits à partir de saumures pompées dans les lacs salés (*salars*) situés sur les hauts plateaux andains, qu'on laisse évaporer pendant des mois. Le Chili (Salar d'Atacama), l'Argentine (Salar d'Arizaro) et la Bolivie (Salar d'Uyuni), forment « le triangle du lithium » et compteraient à eux seuls plus de 80% des réserves mondiales. L'extraction à outrance du lithium dans ces régions désertiques menace les écosystèmes et l'accessibilité à l'eau pour les populations locales.

Crédit photo : Anouchka Unel

## Préparation des électrodes

Les électrodes composites utilisées dans les batteries *Li-ion* sont toujours enduites sur un **collecteur de courant** (souvent une feuille d'aluminium à l'électrode positive et une feuille de cuivre à l'électrode négative) permettant d'assurer le contact électrique depuis le circuit extérieur vers le matériau actif. Le composite est constitué de trois composants dont le matériau majoritaire dit « **actif** » qui insère les ions lithium, un **percolant électronique** (souvent du noir de carbone amorphe) assurant le passage des électrons du collecteur de courant vers les différents grains de matériaux actifs et enfin un **liant** (souvent un polymère fluoré *PVDF* ou des liants à base de cellulose *CMC* ou encore de gomme *SBR*) permettant la tenue mécanique des électrodes et l'adhésion des matériaux sur le collecteur de courant. Une électrode composite typique est composée des matériaux actifs, carbone et liant dans les rapports respectifs 96 %, 1 % et 3 % en masse, avec un grammage (« *loading* ») de 1,4 g.cm<sup>-2</sup> et une porosité de 35%.

La préparation des électrodes est toujours réalisée en 4 étapes :

- Une encre liquide est d'abord préparée en mixant les trois composants de l'électrode dans un solvant (souvent la N-méthyl-2-pyrrolidone : **NMP**) à l'aide d'outils tels que des défloculeuses et autres homogénéisateurs et dispersers permettant une bonne homogénéité des encres produites.
- Ces encres sont ensuite enduites sur les collecteurs de courant à l'aide d'une table à enduction (lame d'encrier « *Doctor Blade* ») en ajustant la hauteur de la règle à enduction afin d'obtenir le grammage visé (quantité de matériau par unité de surface en mg.cm<sup>-2</sup>), puis les électrodes enduites sont chauffées pour évaporer le solvant.
- Enfin, les électrodes sont calandrées (passage des électrodes entre deux rouleaux imposant une pression homogène sur la surface de l'électrode) afin de contrôler son épaisseur finale et sa porosité (Figure 8, étapes 2-5).

## Les électrolytes

L'électrolyte constitué d'une solution de LiClO<sub>4</sub> dans le carbonate de propylène (PC), utilisé dès 1958, s'est avéré problématique pour deux raisons : le sel LiClO<sub>4</sub> est explosif et le carbone graphite utilisé aujourd'hui côté anodique en remplacement du coke se dégrade très rapidement en cyclage puisque PC tend à s'intercaler dans les feuillets de graphite avec les ions lithium donnant lieu à ce qu'on appelle une exfoliation.

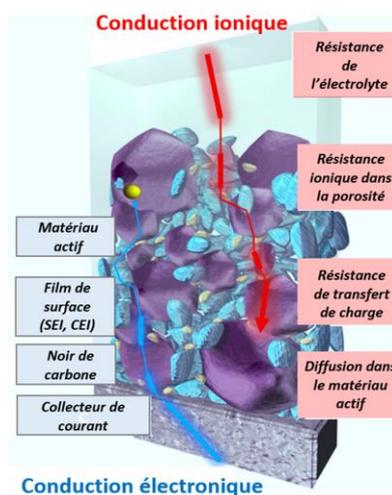
Cet électrolyte a depuis été remplacé par des mélanges du sel LiPF<sub>6</sub> (1 mol.L<sup>-1</sup>) et de **carbonates cycliques** (carbonate d'éthylène **EC**) et **linéaires** :

- carbonate de diméthyle **DMC**,
- carbonate de diéthyle **DEC**,
- carbonate de méthyle et éthyle **EMC**,

qui permettent notamment de solubiliser EC (solide à température ambiante).

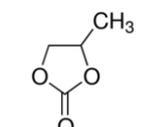
### L'électrode composite

Les électrodes sont constituées du matériau actif, de liant (polymère : non conducteur) et d'un agent conducteur d'électrons, le noir de carbone.



Les conductions électronique et ionique au sein des particules de matière active, et à travers l'épaisseur du composite, déterminent les performances de l'électrode.

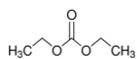
Adapté de : *Sci Rep* 6 (2016) 26382



Carbonate de Propylène



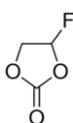
Carbonate d'éthylène



Carbonate de diéthyle



Carbonate de vinylène



Carbonate de fluoroéthylène

Ces électrolytes, connus sous les dénominations **LP30**, **LP40**, **LP50**, sont **stables sur une large fenêtre électrochimique** : 1,1 - 4,4 V vs Li<sup>+</sup>/Li. Ils ont permis le développement d'anodes en graphite naturel et synthétique car ils permettent la formation d'une **SEI** stable ( $E < 1,1$  V) de faible résistance, mais aussi de matériaux de cathode haute-tension, de par leur large fenêtre de potentiel. Leur grande conductivité ionique ( $\approx 10^{-2}$  S.cm<sup>-1</sup>) sur une large plage de température est également intéressante pour les applications en puissance. Des additifs à ces électrolytes sont régulièrement employés parmi lesquels le carbonate de vinylène (**VC**) ou le carbonate de fluoroéthylène (**FEC**).

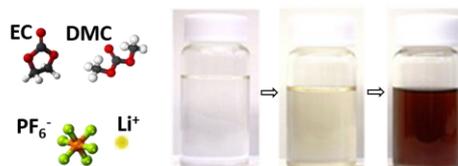
Le sel **LiPF<sub>6</sub>** est utilisé dans les batteries **Li-ion** principalement parce qu'il assure la passivation (par **AlF<sub>3</sub>**) des collecteurs de courant en aluminium utilisés pour l'électrode positive. De nombreuses tentatives pour remplacer le **LiPF<sub>6</sub>** (par exemple par des imides comme **LiTFSI**) ont jusqu'ici échoué. À température élevée, **LiPF<sub>6</sub>** tend en revanche à former **PF<sub>5</sub>** (acide de Lewis) qui favorise l'ouverture et la réactivité des cycles carbonates (transestérifications) et donc la dégradation de l'électrolyte (l'électrolyte transparent devient turbide et noirâtre). De même en présence d'eau, **LiPF<sub>6</sub>** se décompose pour former de l'**acide fluorhydrique (HF)** qui solubilise la **SEI**, dégrade les matériaux d'électrode et décompose l'électrolyte.

Le recours à des **électrolytes polymère ou polymère gélifié** composés d'une matrice polymère (ex : **Poly(oxyde d'éthylène)s** **PEO**, **polyacrylonitrile** **PAN**, **Fluorure de poly(vinylidène)-hexafluoropropylène** **PVdF-HPF** d'une phase liquide (solvant inorganique ou liquide ionique), de sel (**LiPF<sub>6</sub>**, **LiClO<sub>4</sub>**, **LiTFSI** : **LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** et éventuellement de charges (« fillers » en céramique **SiO<sub>2</sub>**, **Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**) et d'additifs (plastifiants) permet de pallier à la fois la stabilité électrochimique relative des électrolytes liquides et leur tenue en température limitée. L'évaporation du solvant débute en effet à 65°C dans les électrolytes liquides et peut atteindre 100°C dans les électrolytes gélifiés. En revanche, la faible conductivité de ces électrolytes polymères ( $10^{-5}$  S.cm<sup>-1</sup> à température ambiante) nécessite une **température de fonctionnement élevée et un maintien constant de la batterie entre 60 et 80°C** ( $10^{-3}$  S.cm<sup>-1</sup>). De plus, les polymères tels que **PEO** présentent une faible stabilité à haut potentiel (limite à 3,8 V vs Li<sup>+</sup>/Li), empêchant leur association avec les matériaux populaires **NCA** et **NMC**. L'oxyde de vanadium **V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>** ou bien **LFP** sont donc utilisés comme par exemple dans la **batterie Lithium Métal Polymère (LMP)** développée par le groupe **Bolloré**. Etant donné que les propriétés mécaniques de **PEO** ne permettent pas de limiter la croissance de dendrites dans les **LMPs**, un second polymère (co-polymère de **PVDF**) est ajouté.

### L'électrolyte organique

L'électrolyte de référence **LP30** est constitué de carbonates cyclique (d'éthylène : **EC**) et linéaire (de diméthyle : **DMC**) de fraction massique 50/50% et de sel **LiPF<sub>6</sub>** à 1 mol.L<sup>-1</sup>.

La qualité de cet électrolyte (pureté du solvant et du sel et teneur en eau) est primordiale au risque d'observer une rapide dégradation liée à la formation d'acide fluorhydrique **HF**, associée à un changement de couleur. La concentration en eau peut être évaluée par la méthode de titration dite de **Karl Fisher (1935)**.



Crédit photo : Sigma Aldrich

### L'électrolyte polymère et la batterie Lithium Métal Polymère

Développée industriellement par le groupe **Bolloré**, cette dernière utilise du lithium métal comme électrode négative, **LFP** comme matériau d'électrode positive et un **électrolyte polymère** permettant de limiter la formation de dendrites métalliques. Cette batterie dont le mécanisme de fonctionnement n'est pas de type **rocking-chair** n'est donc pas une batterie **Li-ion**.



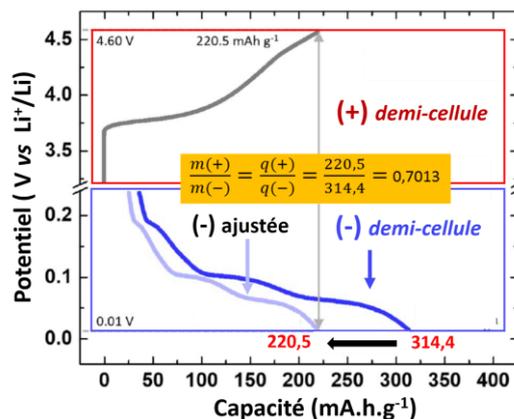
Les voitures 100% électrique **Bluecar** utilisent des batteries **LMP**. Crédit photo : **Bluecar**

## Assemblage des accumulateurs en cellule puis assemblage en pack

La préparation des électrodes (quantité de matière active par unité de surface, ou « loading ») doit prendre en compte la différence de capacité des matériaux d'électrodes négative et positive mis en regard dans l'accumulateur, mais aussi la capacité irréversible observée principalement à la négative (graphite) : on parle d'**équilibrage** (« balancing »). En effet, le matériau de cathode est initialement totalement lithié tandis que le graphite ne l'est pas. Lors du **premier cycle de charge, dit de formation** (réalisé en usine), le lithium est extrait de la positive pour être inséré dans la négative, or une partie non négligeable de ce lithium dit « cyclable » est consommé de façon irréversible pour former la *SEI* à la négative. Il ne sera donc pas possible de relithier complètement l'électrode positive à la décharge suivante, à moins de prendre en compte dès le départ un léger excès de matériau de cathode. L'ajustement précis de cet excès devra prendre en compte également le possible piégeage d'ions lithium au sein de la structure hôte positive au cours du cyclage. Le mauvais équilibrage d'un système peut être dramatique car il entraînera une diminution trop importante du potentiel de l'électrode de graphite en fin de charge, provoquant ainsi la formation de dendrites de lithium.

### Équilibrage des masses (+) et (-)

Les capacités des électrodes composites sont d'abord mesurées en demi-cellule puis la masse de matière active est ajustée dans les électrodes (+) et (-) qui seront préparées puis assemblées en cellule complète.



Adapté de Journal of The Electrochemical Society 164 (2017) A2479-A2486.

### Calcul de grammage

Le grammage désigne la masse surfacique, autrement dit la masse par unité de surface. Sa valeur permet de déterminer la masse de matériau actif à incorporer au liant et à l'agent conducteur lors de la préparation des électrodes composites négatives et positives permettant de mettre au point une batterie de capacité donnée. Considérons une batterie de type pile bouton composée d'une électrode positive composite de LNMO et d'une électrode négative composite de graphite. Nous visons une capacité totale de l'accumulateur de 1,3 mAh.

- Prenons une électrode positive de **LNMO**, dont la capacité spécifique théorique est de 147mAh/g, composée à 92% de matériau actif, et dont la surface est de 1,76 cm<sup>2</sup> (disque de 15 mm de diamètre pour une pile bouton) ; le grammage à viser pour l'électrode positive lors de sa fabrication est obtenu par le calcul suivant :

$$\text{Masse LNMO} = 1,3 \text{ mAh} / 147 \text{ mAh.g}^{-1} = 8,8 \text{ mg}$$

$$\text{Masse électrode composite} = 8,8 \text{ mg} / 0,92 = 9,6 \text{ mg}$$

$$\text{Grammage visé} = 9,6 \text{ mg} / 1,76 \text{ cm}^2 = 5,45 \text{ mg.cm}^{-2}$$

- Prenons une électrode négative composée à 90% de **graphite**, dont la capacité spécifique théorique est de 372 mAh/g et dont la surface est équivalente à celle de l'électrode positive. Afin d'équilibrer le système, prenons un rapport 1,2 entre la capacité de l'électrode négative et celle de l'électrode positive (cette valeur diffère selon les systèmes afin de compenser la perte de capacité irréversible subie lors du premier cycle). Le grammage à viser lors de la fabrication de l'électrode négative est obtenu par le calcul suivant :

$$\text{Capacité de l'électrode négative} = 1,3 \times 1,2 = 1,56 \text{ mAh}$$

$$\text{Masse de graphite} = 1,56 \text{ mAh} / 372 \text{ mAh.g}^{-1} = 4,2 \text{ mg}$$

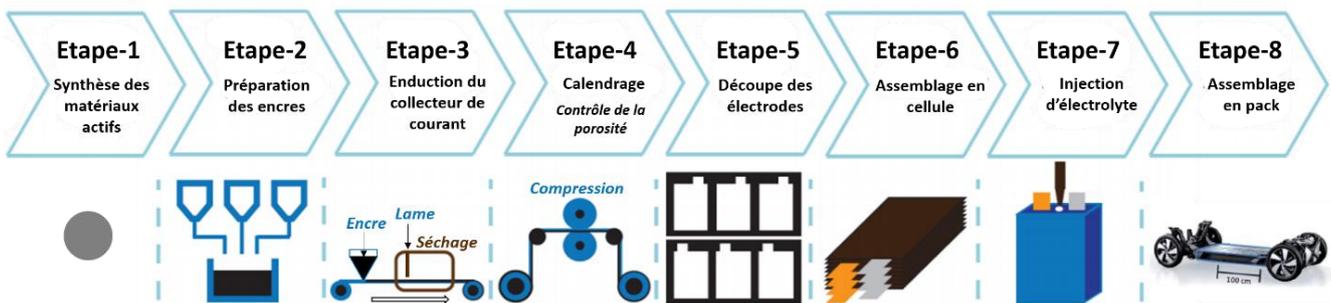
$$\text{Masse électrode composite} = 4,2 \text{ mg} / 0,90 = 4,7 \text{ mg}$$

$$\text{Grammage visé} = 4,7 \text{ mg} / 1,76 \text{ cm}^2 = 2,7 \text{ mg.cm}^{-2}$$

Les électrodes, une fois équilibrées, sont découpées puis assemblées en sandwich de chaque côté d'une ou deux feuilles de polypropylène (*Celgard*®), matériau polymère isolant d'épaisseur 15 à 25 µm perméable à l'électrolyte et utilisé comme **séparateur**. Les sandwiches obtenus sont utilisés tels quels dans des **piles boutons** ou des **cellules « pouch »** (sachets en aluminium plastifié), ou bien sont roulées pour leur donner une forme **cylindrique** ou **prismatique** et sont maintenus sous pression au sein d'une

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

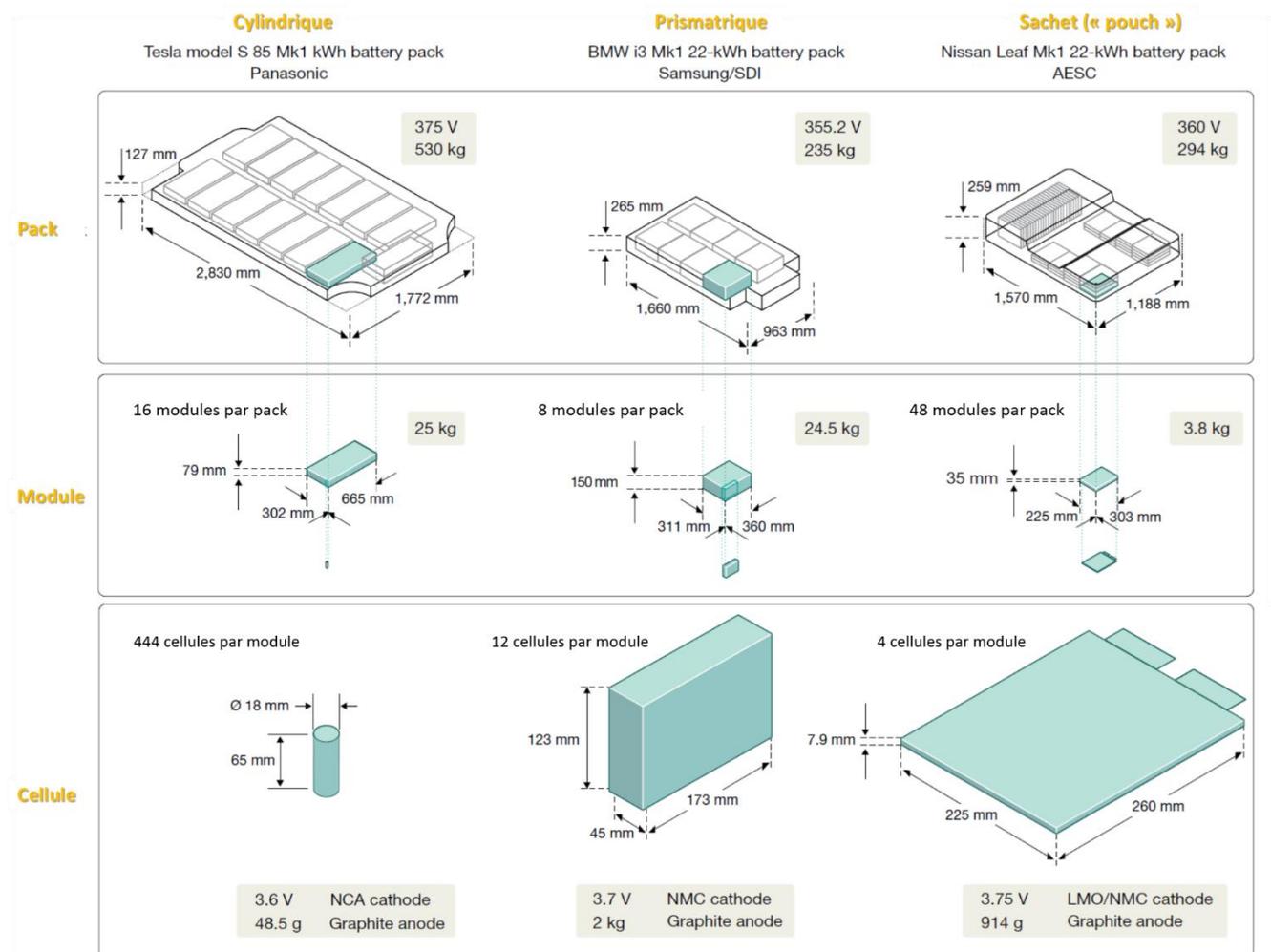
coque rigide. La pression des sandwichs est en effet déterminante pour obtenir les meilleures performances (polarisation minimisée, tenue en cyclage optimisée). Enfin, l'électrolyte est introduit en quantité contrôlée de façon à ce que l'ensemble des pores des matériaux d'électrode en soit imprégné.



**Figure 8 :** Chaîne de fabrication des batteries. La diminution de la densité d'énergie accessible entre le matériau actif (étape 1) et après son intégration au sein d'un pack de batteries (étape 8) est considérable (chute d'un facteur 4). Une étape importante, non représentée ici, est celle du recyclage des packs de batteries. *Figure adaptée de <https://rheonics.com/>.*

## Le système de protection « BMS »

Les accumulateurs sont assemblés en parallèle et en série sous forme de cellules puis de modules afin d'obtenir respectivement le courant et la tension désirée. Ils sont ensuite intégrés dans un pack résistant aux chocs et composé d'un système de refroidissement/chauffage et d'une électronique de contrôle, le **BMS** pour « **Battery management system** ».



**Figure 9 :** Différents packs de batteries utilisés sur le marché automobile (Tesla Modèle S, BMW i3 et Nissan leaf) avec leurs caractéristiques techniques et leur décomposition en modules puis en cellules. *Adapté de Nature 5 Dossier Le stockage de l'énergie électrochimique en technologie lithium-ion*  
Ivan Lucas et Antonin Gajan, *CultureSciences-Chimie*, 2021

Afin d'estimer en temps réel le bon fonctionnement de la batterie, à la fois le potentiel, le courant, la température, l'état de charge et l'état de santé de chaque élément (capacité restante par rapport à l'originale) sont monitorés sur chaque cellule. Le *BMS*, sur la base de ces données, **i)** permet d'éviter que la batterie ne travaille en dehors de sa plage de fonctionnement sûr (température élevée, sur/sous-tension, sur-intensité), **ii)** régule la sollicitation de la batterie et sa température, **iii)** peut éventuellement rediriger l'énergie provenant du freinage ou de systèmes thermoélectriques vers le pack de batterie et **iv)** équilibre la charge en la redistribuant entre les différents éléments. Ce diagnostic en temps réel pourrait être complété dans le futur par des capteurs additionnels (capteur à fibres optiques intégrée aux accumulateurs permettant la cartographie précise de température au sein des éléments) afin d'obtenir un état de santé précis de chaque élément de la batterie. Des systèmes d'autoréparation des batteries contrôlés par le *BMS* sont aussi envisagés (injection de constituants « réparateurs »).

## 4- Evaluation des performances des batteries Li-ion

Les performances des matériaux d'électrodes sont évaluées à plusieurs niveaux, c'est-à-dire en demi-cellule (une des électrodes est du lithium métallique) ou bien en batteries *Li-ion* complètes et selon plusieurs critères, tels que :

- leur **capacité spécifique** ou charge pouvant être extraite par unité de masse ou de volume,
- la tension et donc la **puissance accessible**,
- leur **cyclabilité**, c'est-à-dire le nombre de cycles de charge/décharge accessibles avec évaluation
  - de l'efficacité coulombique (« *Coulombic efficiency* ») : **CE** à chaque cycle de charge et décharge ( $Q_{\text{décharge}}/Q_{\text{charge}}$  exprimée en %) et
  - de la capacité de rétention du lithium (« *Capacity retention* ») : **CR** évaluée par rapport à sa capacité initiale mesurée lors du premier cycle de décharge ( $Q_{\text{décharge}} [\text{cycle } n] / Q_{\text{décharge}} [\text{cycle } 1]$  exprimée en %)
- leur tenue en température.

### Une pseudo-électrode de référence au Lithium

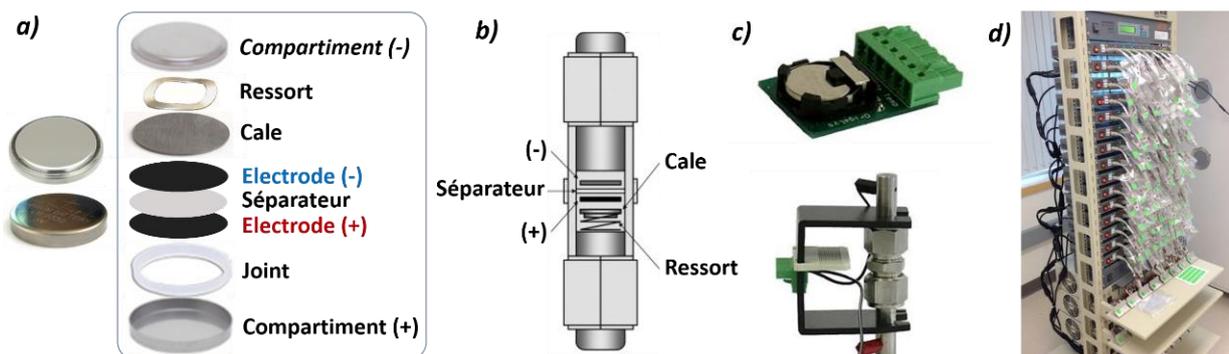
Le potentiel d'une électrode de lithium métal au contact d'un sel de lithium peut s'écrire :

$$E_{\text{Li}^+/\text{Li}_{\text{Métal}}} = E^{\circ}_{\text{Li}^+/\text{Li}_{\text{Métal}}} + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{a_{\text{Li}^+}}{a_{\text{Li}_{\text{Métal}}}} \right)$$

avec  $E^{\circ}_{\text{Li}^+/\text{Li}}$  le potentiel standard du couple  $\text{Li}^+/\text{Li}_{\text{Métal}}$ ,  $a_{\text{Li}^+}$  l'activité des ions  $\text{Li}^+$  en solution et  $a_{\text{Li}_{\text{Métal}}}$  celle du lithium métal (égale à 1). Les potentiels des matériaux d'insertion du lithium ou ceux figurant sur les courbes de charge/décharge sont reportés par rapport au couple  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , il n'est donc pas surprenant de lire des valeurs proches de 5V pour les matériaux de cathode dits haute-tension. En pratique, ces potentiels sont mesurés en demi-cellule par rapport à une électrode de lithium métallique au contact d'un électrolyte de type PC –  $\text{LiPF}_6$  ( $1 \text{ mol.L}^{-1}$ ), utilisée comme pseudo-électrode de référence de potentiel  $E \approx -3\text{V} / \text{ESH}$ , bien que l'activité en ion  $\text{Li}^+$  ne soit pas égale à 1 ni constante lors d'une polarisation.

## Tests en cyclage

Les matériaux d'électrodes sont assemblés en demi-cellule ou bien en cellule complète sous forme de piles boutons, cellules swagelock® ou « *pouch* » (sachet en aluminium) pouvant être testées sur des **cycleurs** capables d'effectuer plusieurs milliers de cycles à courant contrôlé (**galvanostat**) ou bien à tension contrôlée (**potentiostat**) sur des dizaines de cellules en parallèle (voir Figure 10). D'autres mesures telles que la spectroscopie d'impédance électrochimique peuvent être implémentées afin d'identifier entre autres l'augmentation de la résistance interfaciale au transport des ions lithium et au transfert des électrons. Il est souvent intéressant d'insérer dans ces cellules une pseudo-électrode de référence afin de contrôler le potentiel aux électrodes (montage délicat de cellule à trois électrodes : électrode de travail, contre-électrode et électrode de référence).

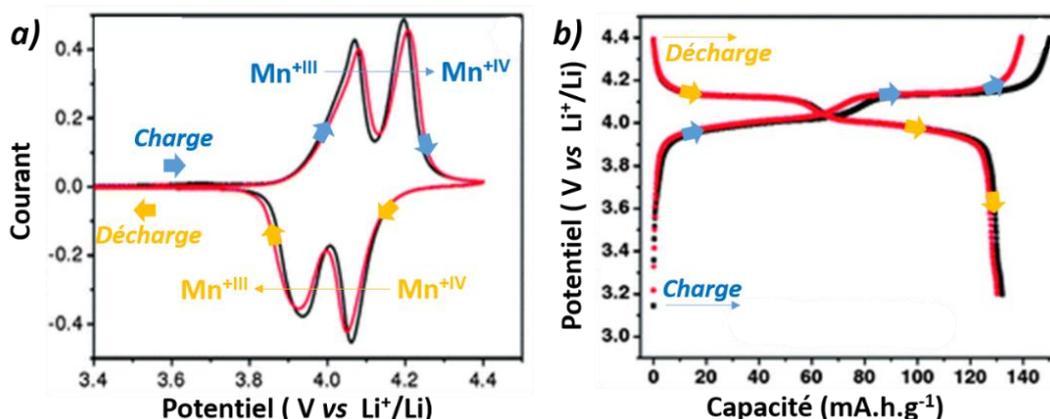


**Figure 10** : Les demi-cellules et cellules complètes peuvent être montées sous forme de pile-bouton (« *coin-cell* », (a), ou bien de cellule Swagelok © (b) et installées sur un cycleur (galvanostat, potentiostat) permettant d'évaluer en parallèle les performances en cyclage de dizaines de batteries (c et d). Crédits photos : Origalys <https://www.origalys.com/> et Neware <http://www.batterycycler.com/>

## Courbes de charge/décharge

Les courbes intensité-potential (I-E) tracées en **mode potentiostatique** (avec balayage contrôlé du potentiel à vitesse constante) permettent de visualiser aisément les potentiels thermodynamiques correspondant aux différents processus redox, par exemple la transformation du manganèse du degré d'oxydation  $+III$  en  $+IV$  au sein du matériau spinelle *LMO* (voir Figure 11a). Les deux pics de courant en oxydation (et réduction) peuvent s'expliquer par le changement de structure de *spinelle* vers *sel* lors de la délithiation. Les courbes I-E ne renseignent cependant pas sur la cinétique des processus (quantité de lithium extraite ou insérée par seconde), on préfère donc utiliser les courbes de charge/décharge à courant constant (c'est le **mode galvanostatique**, dans lequel la variation de potentiel du matériau au cours du temps  $E = f(t)$  renseigne sur le taux de lithiation du matériau).

**Comment lire les courbes de charge/décharge ?** Sur les courbes de charge/décharge, on retrouve bien les valeurs de potentiel associées aux différents processus redox (valeurs de plateau Figure 11b). Le temps représenté en abscisse peut être converti en charge électrique échangée  $Q = i(mA) \times t(h)$  par gramme ou litre de matière active, c'est-à-dire en capacité spécifique massique  $C = Q/m$  (m.A.h.g<sup>-1</sup>) ou volumique  $C = Q/V$  (m.A.h.L<sup>-1</sup>). La représentation de la variation de potentiel en fonction de la capacité mesurée permet de visualiser si la capacité théorique du matériau est atteinte et si elle diminue au cours des cycles de charge et décharge. Cette diminution, qui représente la capacité perdue, dite « irréversible », peut être liée à une perte de matière active (dissoute ou bien isolée électriquement), ou à une consommation de charge de façon irréversible associée à l'oxydation ou à la réduction de l'électrolyte.



**Figure 11 :** a) Courbe intensité-potential (I-E) montrant la charge et la décharge (pour deux cycles : 1<sup>er</sup> noir, 2<sup>e</sup> rouge) du matériau spinelle d'électrode positive **LMO** lors d'une polarisation avec contrôle du potentiel (voltampérométrie cyclique : CV) ; b) courbe de charge/décharge montrant des plateaux de potentiel de valeurs similaires à celles lues sur les courbes I-E. La différence de capacité entre la courbe de charge et de décharge correspond à la perte de capacité, dite irréversible. *Figure adaptée de J. Mater. Chem. A 1 (2013) 8170-8177.*

## Calcul de la capacité disponible du système

A partir du profil de charge/décharge à courant  $i$  constant en fonction du temps, il est possible de calculer la capacité disponible du système.

Les profils peuvent présenter des longueurs variables en fonction de la **charge accessible**  $Q$  et apparaître sous forme de courbes en « S » ou de plateau (parfois plusieurs) en fonction du mécanisme de lithiation. Les variations importantes du potentiel associées impacteront l'**énergie accessible** ( $E(J) = U \cdot Q$ ), soit l'autonomie d'un véhicule électrique par exemple.

☞ La plage de potentiel de fonctionnement du matériau (écart en potentiel entre le matériau lithié et délithié) et sa nature détermineront sa propension à réagir avec l'électrolyte et donc à le « consommer » (SEI, CEI) lors de processus irréversibles. Ceci peut être évalué par la **capacité de rétention** du matériau au cours du cyclage (rapport de capacités entre charge et décharge exprimé en %).

☞ La capacité restituable lors d'un cycle de charge/décharge dépend fortement de la **densité de courant appliquée**, c'est-à-dire de la vitesse de charge ou de décharge, exprimée en multiple de la capacité du matériau, dit « *C-rate* ».

L'évaluation à différents **C-rate** des profils de charge/décharge permet de connaître les valeurs de courant utilisables et la **puissance disponible** tout en garantissant une utilisation sûre de la batterie (pas d'emballement thermique).

La variation de capacité avec le régime de charge/décharge peut être expliquée par un phénomène de **polarisation ou surtension**  $\eta$  (V) qui a trois contributions :

- la **chute ohmique**  $R_e(\Omega) \times i(A)$  liée à la résistance de l'électrolyte et à la résistance de contact des différents composants de la cellule,
- la **polarisation d'activation** liée à la résistance de transfert de charge  $R_{CT}$  à l'interface électrode/électrolyte,
- et la **polarisation de concentration** qui est inhérente à l'apparition de gradient de concentration en sel de lithium au sein de l'électrolyte lors de réactions de charge/décharge rapides. De par un **nombre de transport** faible (fraction de courant transporté par un ion  $i$ ) du lithium pour la plupart des sels ( $t^+ < 0,5$ ), des variations importantes de concentration en électrolyte aux électrodes (diminution ou augmentation) sont observées aux régimes élevés (jusqu'à 4 mol.L<sup>-1</sup> en régime 3C).

Cette polarisation se traduit par une **hystérésis de potentiel** observée entre les courbes de charge et de décharge.

Les différents critères d'évaluation des performances des matériaux d'électrode sont illustrés sur la figure 12 regroupant les courbes de décharges de quelques matériaux d'électrodes positives :

- ces derniers, de composition et structure cristalline différentes, présenteront soit des plateaux, soit une variation progressive de leur potentiel de fonctionnement en fonction du mécanisme de (dés)insertion du lithium, et atteindront une capacité spécifique (massique ici) plus ou moins élevée de rétention (stockage) du lithium,

## C-rate et Capacité

Le régime de (dé)charge ou *C-rate*, exprimé comme un multiple de *C*, correspond au rapport du courant  $i$  appliqué (c'est-à-dire à la vitesse de (dé)charge) sur la capacité *C* de la batterie.

$$C\text{-rate} = \frac{i}{C}$$

Au régime **10 C** la batterie sera déchargée 100 fois plus vite qu'à **0,1 C**. Ainsi une batterie de 1000 mA.h devra fournir 1000 mA (1 C.s<sup>-1</sup>) pendant 1 heure à 1C, ou bien 500 mA (0,5 C.s<sup>-1</sup>) pendant deux heures à 0,5 C.

Exemple d'une électrode composite de masse 10,0 mg composée à 90% en masse de graphite ( $C_{\text{graphite}} = 372 \text{ mA.h.g}^{-1}$ ) et de surface  $S = 2,00 \text{ cm}^2$ .

$$\text{Sa capacité est : } C = C_{\text{graphite}} \times m_{\text{graphite}}$$

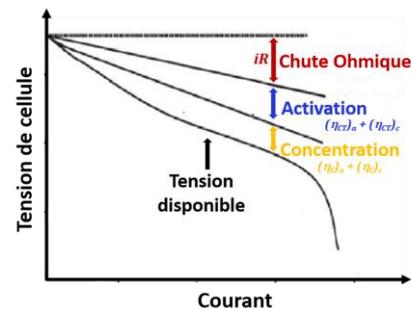
$$\text{soit } C = 372 \times 0,01 \times 0,9 = 3,35 \text{ mA.h}$$

Le courant à appliquer (en mode galvanostatique) pour (dé)charger l'électrode composite de graphite au régime de (dé)charge 0,5C, c'est-à-dire en 2 heures est :

$$i = C\text{-rate} \times C = 3,348 \times 0,5 = 1,68 \text{ mA}$$

et la densité de courant  $j = i/S \sim 837 \mu\text{A.cm}^{-2}$

## La polarisation et la surtension



Afin d'obtenir des batteries haute énergie, le phénomène dit de « **polarisation** » (ou chute de potentiel) associé aux réactions électrochimiques doit être minimisé. Ce dernier, qui dépend fortement de la densité de courant appliquée, a trois origines : la polarisation ohmique (ou chute ohmique  $R \times i$ ), et les polarisations de transfert de charge et de concentration (surtensions  $\eta_{CT}$  et  $\eta_C$ , à la fois anodiques et cathodiques).

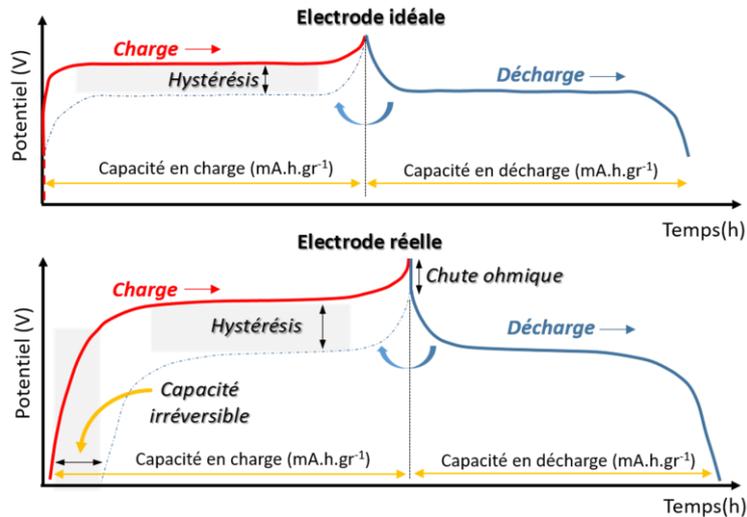
$$\text{Tension de cellule} = (E_c - E_a) - \eta_{\text{tot}} - i.R$$

- un même matériau,  $LiMn_2O_4$  (LMO) ici, montrera une chute d'autant plus rapide de son potentiel de fonctionnement et donc une capacité spécifique atteinte d'autant plus faible, que le régime de décharge ( $C$ -rate) sera élevé,
- enfin la cyclabilité du matériau d'électrode, c'est-à-dire sa capacité à maintenir sa capacité de rétention du lithium au fur et à mesure des cycles de charge/décharge, pourra être évaluée en pourcentage de rétention de sa capacité initiale.

### Hystérésis et capacité irréversible

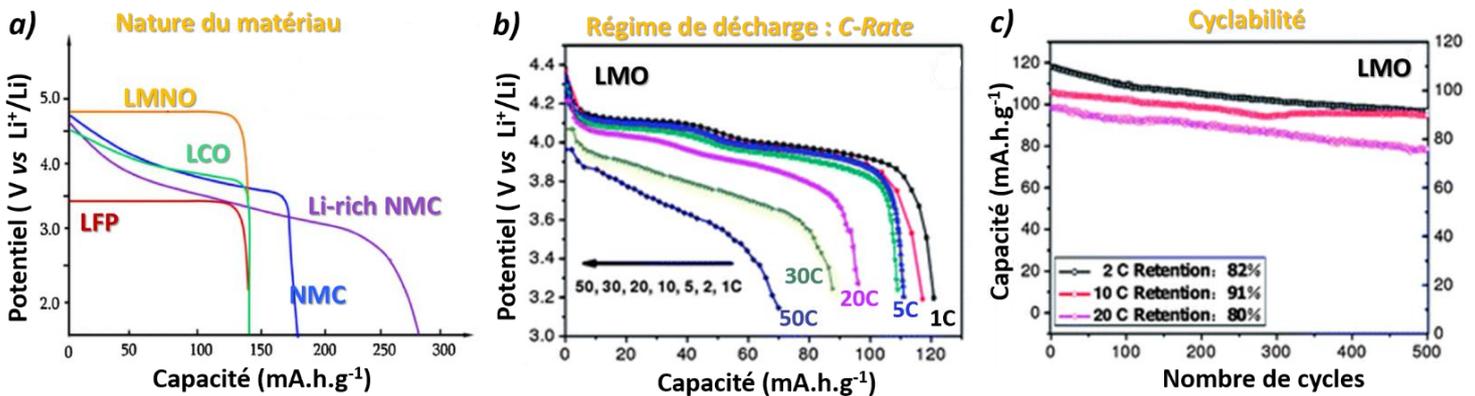
Sur une électrode (une cathode ici) les plateaux\* observés pendant la charge (délithiation) et la décharge (lithiation) n'apparaissent pas au même potentiel. Cette **hystérésis** a plusieurs origines :

- la stabilisation en énergie (et en potentiel) pendant la décharge à la fois des orbitales  $d$  du métal de transition lors de l'injection d'électrons et de la structure du matériau hôte lors de l'insertion des ions  $Li^+$  dans les espaces interstitiels.
- le coût en énergie supplémentaire en charge nécessaire pour promouvoir les ions et les électrons à partir de niveaux d'énergie inférieurs.
- les phénomènes de polarisation incluant la chute ohmique.



Les plateaux peuvent aussi présenter des longueurs inégales qui sont liées aux réactions électrochimiques secondaires irréversibles, telles que l'oxydation de l'électrolyte ou bien la perte de matière active (par dissolution, changement de structure ou de composition, ou isolation électrique).

\* la présence de plateaux indique un mécanisme de lithiation par transition de phase impliquant la coexistence de deux phases (lithiées et délithiées).

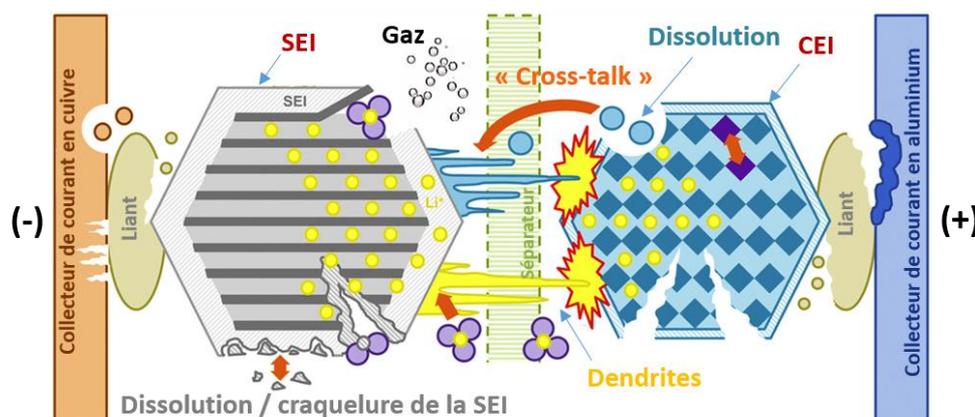


**Figure 12 :** a) Profil de décharge de différents matériaux d'électrode positive mettant en évidence leur performances énergétiques variées ; b) influence du  $C$ -rate sur  $LiMn_2O_4$  - Lorsque la densité de courant appliquée en décharge augmente (vitesse de décharge), la capacité extractible chute ; c) performances en cyclage de  $LiMn_2O_4$  - La capacité du matériau décroît inéluctablement avec le nombre de cycles (phénomènes de dégradation multiples). Figure adaptée de *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 8170-8177.

## Diagnostic *operando*

La compréhension des mécanismes de fonctionnement ou de dégradation des performances des matériaux de batteries au lithium a été possible par la mise en œuvre de techniques d'analyse croisées des matériaux après cyclage (diagnostic *post-mortem* ou *ex situ*), telles que les **spectroscopies vibrationnelles** (Infrarouge, Raman), **photoélectronique X (XPS)**, **de masse (TOF-SIMS)**, **d'absorption des rayons X (XANES, EXAFS)**, **Mössbauer** – et les **microscopies électroniques (MEB, MET, STEM)**, les **microscopies X** à transmission (tomographie *STXM*) et à **champ proche (AFM, nanoInfrarouge, nanoRaman)**. Le changement de composition des électrolytes peut être étudié par spectroscopie de masse (*GC-MS*) ou par résonance magnétique nucléaire (*RMN*). La stabilité en température des électrodes au contact d'électrolyte peut être déterminée par des méthodes thermogravimétriques (*ATG*) ou calorimétriques (*DSC*). Le coefficient de diffusion de  $Li^+$  au sein des matériaux actifs peut être évalué par des méthodes de titration électrochimique utilisant des pulses de potentiel (*PITT*) ou de courant (*GITT*).

Une somme de problèmes à la fois au niveau de la matière active, des additifs et des collecteurs de courant, résumés Figure 13, peuvent expliquer la dégradation des performances, parmi lesquels le dépôt du lithium métallique à l'anode (formation de dendrites), l'instabilité de la *SEI* au cours des cycles (dissolution/reformation), la dissolution du matériau de cathode, la diffusion du métal de transition dissous vers l'anode et son intégration à la *SEI* (« *Cross-talk* »).



**Figure 13 :** Différents processus conduisant à la dégradation inéluctable des performances des batteries *Li-ion*. Ces mécanismes peuvent être étudiés par des méthodes d'analyse implémentées *operando*, c'est-à-dire pendant la polarisation de la batterie, afin d'observer leur dynamique. *Image adaptée de J. Pow. Sources, 341 (2017) 373.*

Lors de l'analyse *ex situ* des matériaux, l'interaction rayonnement-matière (pour les sondes électroniques et X) ainsi que la possible exposition de l'échantillon à l'air peuvent impacter les observations et les conclusions associées. Depuis le début des années 2000, les méthodes implémentées **en conditions dites *in situ* ou *operando***, qui analysent le matériau de batterie en fonctionnement (demi-cellule ou cellule complète), sont privilégiées afin d'accéder à la dynamique des processus, c'est-à-dire au changement de structure et de composition du matériau et de l'interface électrode/électrolyte en fonction de l'état de charge. On peut citer les mesures microscopiques (*MET, AFM, STXM*) et spectroscopiques (*IR, Raman, XANES, RMN*), les mesures gravimétriques (microbalance à cristal de quartz électrochimique : *EQCM*), les mesures de Spectrométrie de Masse Electrochimique Différentielle (*DEMS* : identification des gaz produits) et les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (*EIS*). Les mesures *IES*, qui apportent de nombreuses informations sur l'état de santé des cellules et des modules dans les packs de batterie (résistance interfaciale, résistance d'électrolyte), pourraient être intégrées au *BMS* dans un futur proche.

## 5-Orientations des recherches actuelles

Les avancées réalisées ces dernières années visant à améliorer l'autonomie des batteries *Li-ion* ont été spectaculaires. De plus, l'augmentation considérable des quantités à produire nécessitant la création de « *Gigafactory* » a permis l'abaissement des coûts de production et une démocratisation des systèmes individuels. Elon Musk, PDG de *Tesla*, a par exemple souhaité diviser par 3 le prix du kW.h stocké en jouant sur : **i**) l'effet de volume de production, **ii**) l'intégration de nouvelles variantes de la technologie, et **iii**) la possibilité de donner une seconde vie aux batteries en application stationnaire (technologies *Powerwall* et *Powerpack*). Ce prix est ainsi passé de 500 €/kW.h à 150 €/kW.h, cela en utilisant la même technologie de batterie, qui existe depuis presque 15 ans (électrodes *NCA/C*). Aussi, parallèlement aux nouveaux matériaux d'anode (silicium...) et de cathode (*LNMO*, matériaux *Li-rich*...) en cours d'optimisation, de nouvelles orientations sont proposées.

### La batterie Li-ion (plus) verte ?

Plusieurs solutions ont été envisagées pour réduire l'emprunte carbone liée à la fabrication des matériaux d'électrode et également l'impact environnemental lié à la toxicité des matériaux. Le matériau **LCO** ( $LiCoO_2$ ) qui a été intégré comme matériau de cathode dans la première batterie commercialisée (Sony, 1991) et qui contient du cobalt, métal rare, cher et surtout toxique, a fait l'objet d'évolutions pour que le cobalt soit partiellement substitué ou totalement éliminé dans les matériaux de cathodes développés par la suite : on est ainsi passé de **100%** dans **LCO** ( $LiCoO_2$ ) à **33%** dans **NMC** ( $Li(Ni,Mn,Co)O_2$ ) puis **15%** dans **NCA** ( $Li(Ni,Co,Al)O_2$ ) et enfin **0%** dans **LMO** ( $LiMn_2O_4$ ) et **LFP** ( $LiFePO_4$ ). Au sein des générations de batteries *NMC* pour véhicules électriques les plus récentes, la quantité de cobalt a été drastiquement diminuée au profit du nickel, afin d'augmenter leur capacité spécifique (de ~150 à 200 mA.h.g<sup>-1</sup>), de *NMC 111* où *Ni*, *Mn* et *Co* sont à parts égales, *NMC 622*, jusqu'à **NMC 811** avec 8 *Ni* pour 1 *Mn* et 1 *Co* (*NMC 955* dit *NMC 90* est à l'étude) se rapprochant ainsi des compositions riches en nickel de type *NCA*. Ceci a un prix : la température nécessaire pour synthétiser l'oxyde augmente avec la teneur en nickel. Il est toutefois possible de synthétiser ces composés à haute teneur en nickel à température moins élevée en utilisant lors de la synthèse le précurseur *LiOH* au lieu de  $Li_2CO_3$ .

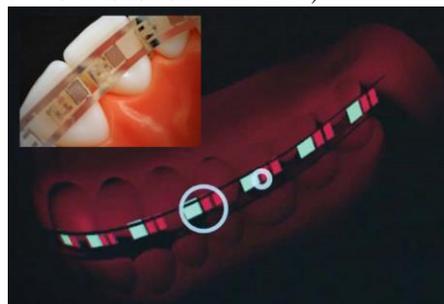
Les orientations des recherches actuelles consistent : **i**) à sélectionner des éléments qui soient naturellement abondants, **ii**) à privilégier les méthodes de synthèse par « chimie douce » moins énergivores (basse température par synthèse ionothermale - c'est-à-dire dans un liquide ionique, par opposition à une synthèse hydrothermale, effectuée dans l'eau ou une synthèse solvothermale, effectuée dans un solvant organique - et nanostructuration par des micro-organismes : biominéralisation), **iii**) ou bien encore à développer des électrodes à base de matériaux organiques (à centres redox multiples) renouvelables et issus de la biomasse et **iv**) à développer de nouvelles chimies au-delà du lithium.

### Batteries Li-ion tout-solide

Cette technologie vise à remplacer les électrolytes liquides à base de carbonates organiques (de faible stabilité thermique et électrochimique) par les électrolytes polymères/polymère-gels, ou bien par des matériaux inorganiques ou encore par une combinaison des deux. Ceci permet **une amélioration de la sécurité** mais aussi une augmentation des densités énergétiques accessibles de par l'utilisation possible de matériaux de cathode à plus haut potentiel et la densité plus élevée des empilements de matériaux pouvant être produits (**l'électrolyte joue aussi le rôle de séparateur**, les électrodes sont bipolaires). Le dépôt des matériaux d'anode, d'électrolyte solide et de cathode en fines couches successives permettent notamment le développement de **batteries en couches minces flexibles** (100 µm d'épaisseur) présentant un intérêt pour des nombreuses applications (médicale, prêt-à-porter...).

#### Batteries flexibles

Les batteries tout-solide très fines présentent une flexibilité intéressante lorsqu'elles sont couplées à « l'électronique flexible ». Ci-dessous un appareil dentaire équipé de diodes proche-infrarouge alimentées par une batterie Li-ion pour l'orthodontie corrective par photothérapie (amélioration de la régénération des os et réduction des coûts de traitement).



Crédit photo : KAUST et Flexible Electronics (2017) 1:7

Les électrolytes solides inorganiques utilisés, en **verre céramique** à base d'**oxyde** (grenats dopés : LLZO, NASICONs : LTP Ohara Glass®, LISICONs et perovskites lacunaires : LLTO) ou bien à base de **sulfure** (LGPS, thioLISICONs et Argyrodite, présentent une meilleure conductivité ionique à température ambiante que leur pendant polymère ( $10^{-4}$  -  $10^{-3}$  S.cm<sup>-1</sup> contre  $10^{-6}$  -  $10^{-5}$  S.cm<sup>-1</sup> à 25 °C), proche de celle des électrolytes organiques liquides. Il est à noter cependant que de nouveaux électrolytes **polymères** à base de dérivés de PEO (réseau polymère interpénétrant obtenu par mélange avec le poly(acrylate d'éthyle) ipn-PEA), de polyéthylène glycol (PEG) ou de polyméthyl méthacrylate (PMMA), présentant une bonne conductivité à 25°C ainsi qu'une stabilité électrochimique accrue (4-5V vs Li<sup>+</sup>/Li), sont envisagés également. Dans ces batteries tout-solide, la **compatibilité chimique** des électrolytes solides vis-à-vis des électrodes positives et négatives ainsi que la **maîtrise des interfaces** (résistance de contact et de joint de grain) représentent des défis importants à relever.

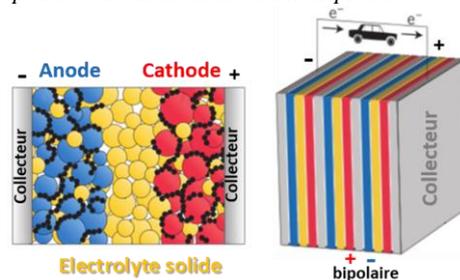
## Batterie Li-ion en milieu aqueux

Ces systèmes (1994) qui visent à remplacer les électrolytes carbonates organiques par des électrolytes aqueux dans le cadre du développement durable et pour des raisons évidentes de sécurité sont extrêmement limités en termes de densité d'énergie (< 100 W.h. kg<sup>-1</sup>), étant donnée la fenêtre étroite de stabilité électrochimique de l'eau (1,23 V) et le choix limité de matériaux d'électrodes qui peuvent être utilisés (pour l'électrode négative surtout). Les recherches actuelles consistent à la fois à travailler sur la **chimie de surface des matériaux** (enrobages hydrophobes) et sur la **composition de l'électrolyte** afin de ralentir la cinétique d'oxydation/réduction de l'eau sur les matériaux actifs, à l'instar de la batterie au plomb dont le potentiel de fonctionnement est de 2V mais dont l'autodécharge (réduction de H<sup>+</sup> sur Pb et oxydation de H<sub>2</sub>O sur PbO<sub>2</sub> en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) est cinétiquement lente.

Une nouvelle classe d'électrolytes aqueux **superconcentrés** permettant d'étendre la fenêtre électrochimique au-delà de 3V (c'est-à-dire d'élargir le domaine de travail qui est actuellement 1,9 - 4,9 V vs Li<sup>+</sup>/Li) est envisagée à la fois pour les technologies Li-ion mais aussi pour les technologies compétitives (Li-S). Ces **électrolytes**, dits *eau dans le sel* (« *water-in-salt electrolyte* » : **WISE**) sont constitués à plus de **20 mol.L<sup>-1</sup> en sel**, souvent LiTFSI. Dans ces sels de type *imide*, les anions organiques volumineux et faibles acides de Lewis interagissent faiblement avec les ions Li<sup>+</sup>, promouvant leur solvatation par l'eau. Ils permettent aussi, lors de leur décomposition, la formation d'une **SEI** stable à l'électrode négative à base de fluorures alcalins. Le recours à des mélanges eutectiques de sels imides dont certains asymétriques (PTFSI : N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)(SO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sup>-</sup>) permet l'obtention de mélanges *di* voire *monohydratés* (55, 5 mol.kg<sup>-1</sup>) dont la fenêtre électrochimique peut être étendue à 5V, élargissant ainsi le spectre des matériaux d'électrode utilisables.

### Électrodes bipolaires

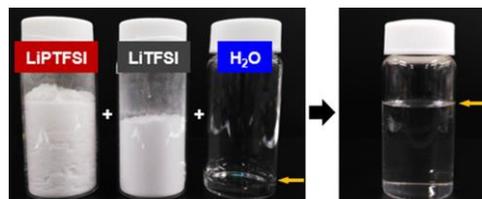
Dans les batteries tout-solide, de fines couches de matériaux composites de cathode et d'anode (et de carbone et couches protectrices) sont déposées sur l'électrolyte solide (un verre céramique ou bien un polymère), l'ensemble présentant une épaisseur de quelques centaines de microns. L'assemblage en configuration bipolaire, dans lequel les matériaux d'électrode (+) et (-) sont de part et d'autre d'un même conducteur métallique, permet une compacité optimale des modules de batteries produits.



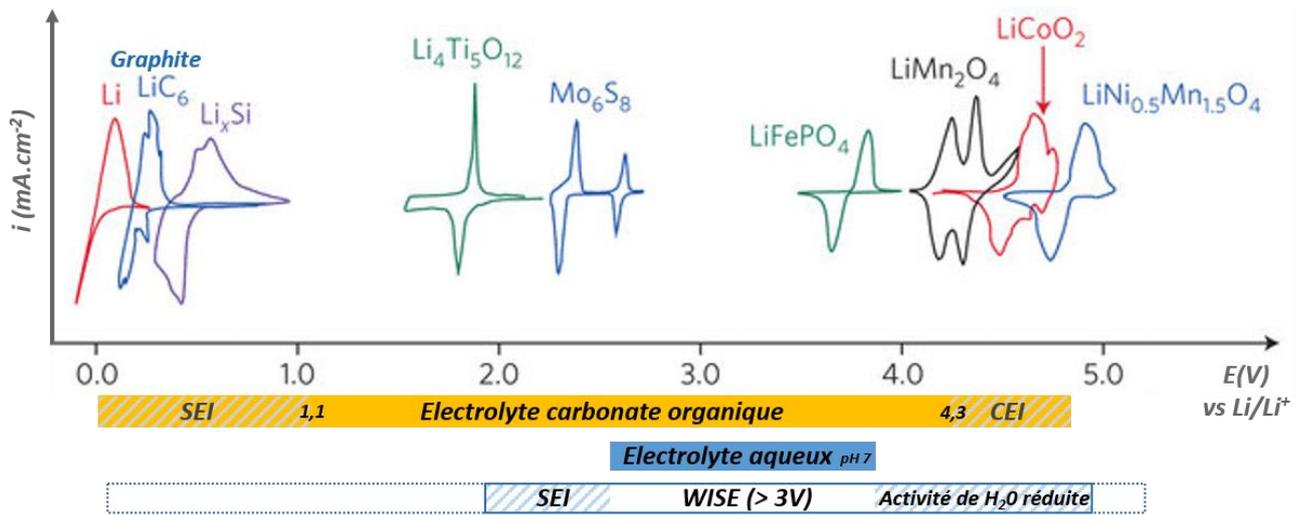
Adapté de Materials 12 (2019) 3892

### L'électrolyte « water-in-salt »

Ces électrolytes aqueux superconcentrés en sel de lithium de type imide (LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), noté LiTFSI, ou LiN(SO<sub>2</sub>F)<sub>2</sub>, noté LiFSI, typiquement à 21 mol.L<sup>-1</sup> mais reportés jusqu'à 55,5 mol.kg<sup>-1</sup> dans le cas de mélanges eutectiques de sels, présentent une faible réactivité pour l'oxydation de l'eau et une capacité à former une SEI. La fenêtre électrochimique des électrolytes aqueux produits est ainsi considérablement étendue permettant le fonctionnement des matériaux classiquement utilisés en technologie Li-ion avec toutefois des performances en cyclage limitées.



Adapté de : Electrochem. Comm. 104 (2019) 106488



**Figure 14 :** Courbes intensité-potentiel (voltampérométrie cyclique) de quelques matériaux d'électrodes négatives et positives mises en relation avec la fenêtre de stabilité électrochimique de quelques électrolytes utilisés en technologie Li-ion : électrolyte carbonate organique type LP30 (EC/DMC,  $\text{LiPF}_6$  1 mol.L<sup>-1</sup>), électrolyte aqueux (pH7, domaine plus étendu que l'eau pure), et électrolyte superconcentré de type WISE « eau dans sel ». La fenêtre de stabilité au contact des matériaux peut être étendue par la formation de couches semi-passives (SEI et CEI). Adapté de *Nat Energy* 1 (2016) 16129.

# La recherche de nouveaux électrolytes

Par Julien Demeaux, chercheur à SAFT (Bordeaux) sur les électrolytes pour les batteries Li-ion.

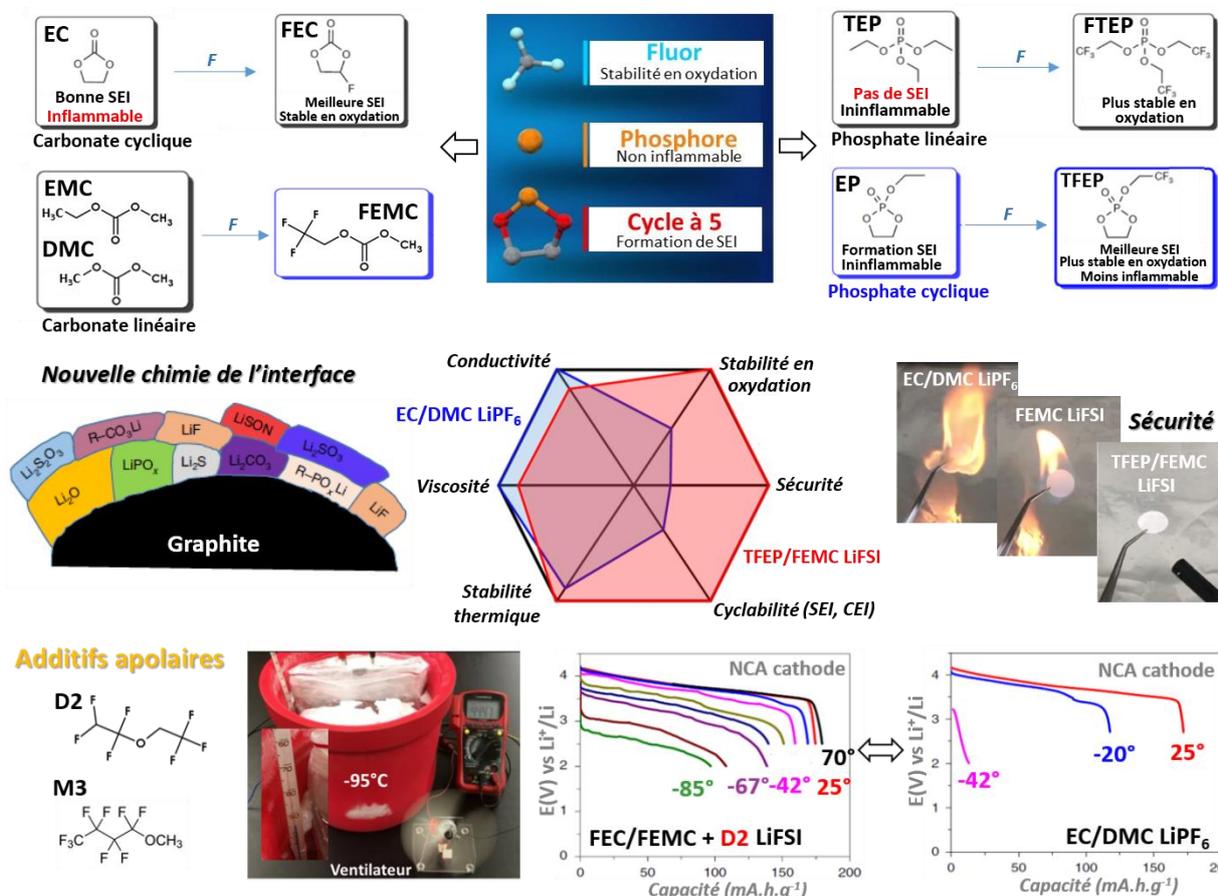


La recherche sur les électrolytes pour les accumulateurs aux ions lithium au sein de l'entreprise SAFT consiste à adapter la chimie des électrolytes, par l'accord des compositions en solvants, additifs, sels de lithium et polymères avec la chimie des couples d'électrodes (anode et cathode associées), avec l'application visée (en matière d'énergie et de puissance) et avec l'environnement de l'accumulateur (température d'utilisation, vibrations et chocs, surcharge, sécurité). Aux contraintes de performances s'ajoutent régulièrement des exigences fortes en matière de coût pour les futures applications, notamment automobiles : < 10\$/kg pour un électrolyte formulé. SAFT ajuste finement les compositions de ses électrolytes, aussi bien aux applications de masse que de spécialité, en agissant sur les propriétés physico-chimiques de l'électrolyte « bulk », sur les chimies interfaciales en analysant les mécanismes de formation de SEI et de CEI, et sur la structuration de l'électrolyte (solvation des ions). Ce type d'approche est illustré dans les deux points ci-après.

## Des électrolytes ininflammables fonctionnant à températures extrêmes

**Jouer sur les chimies des interfaces** - La compréhension toujours plus poussée des compositions et des propriétés des interfaces (SEI et CEI) autorise maintenant le développement de chimies innovantes, plus performantes et plus sûres, d'électrolytes liquides. Le concept de modification des interfaces électrodes/électrolyte par le **design chimique des additifs** et des solvants (ADSM, Additives for Designed Surface Modification) a été pour la première fois introduit par **Brett L. Lucht** et développé depuis pour dessiner de nouvelles molécules, par exemple en combinant les propriétés de passivation par la **formation d'une SEI des carbonates cycliques** avec celles de **phosphates organiques** ayant la capacité de piéger les radicaux d'hydrogène et éviter la combustion de l'électrolyte. Des composés tels que les phosphates cycliques ont ainsi vu le jour. Cette approche est aujourd'hui caractéristique de la recherche sur les électrolytes Li-ion.

**Les électrolytes fluorés comme « super-électrolytes »** - Par ailleurs, la fluoration des solvants (FEC, FEMC, TFEP) et l'utilisation de sels dont l'anion comprend un fluor labile (**LiFSI** :  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ ) permet d'élargir la fenêtre électrochimique des électrolytes obtenus (de 0 V à 4,3 V) et d'étendre significativement la durée de vie d'accumulateurs Li-ion et au lithium métal. Ces nouveaux électrolytes permettent ainsi de pallier les déficiences des électrolytes classiques (faible conductivité ionique à basse température, instabilité en oxydation, inflammabilité, et cyclabilité limitée de matériaux haute-tension comme NMC, NCA, LNMO). L'addition de **composés apolaires fluorés (D2, M3)** aux électrolytes fluorés permet l'obtention de super-électrolytes dont les propriétés physiques et chimiques, dissociées de leurs propriétés électrochimiques, peuvent être ajustées. Ces électrolytes fortement fluorés autorisent le fonctionnement des accumulateurs sur un domaine de températures extrêmement large allant de -95°C à +70°C et sont ininflammables. Ces électrolytes fluorés représentent donc une voie de recherche encourageante dans la conception d'électrolytes sûrs opérant dans un domaine de températures élargi.



Adapté de *Nature Energy*, 5 (2020) 291 et *Nature Energy*, 4 (2019) 882

## Au-delà du Lithium-ion - Les technologies compétitives

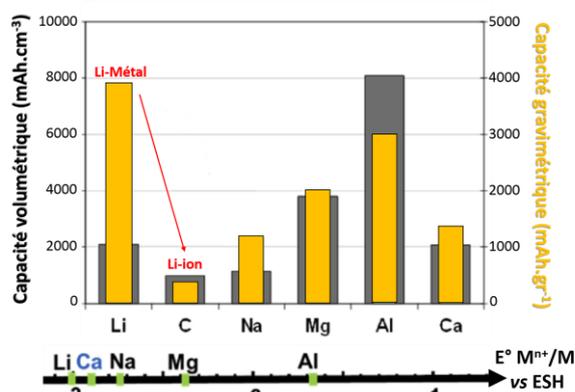
Sont présentées succinctement ci-dessous et résumées sur la Figure 15 les technologies ayant fait ou faisant l'objet d'une attention particulière ces dernières années pour concurrencer voire supplanter la technologie Lithium-ion. Les effets d'annonce concernant la maturité des dispositifs mis au point ainsi que les projections fantaisistes associées à la levée des verrous technologiques permettant le développement à grande échelle de ces technologies alternatives ont pu donner lieu à de grandes déconvenues à la fois dans le monde académique mais aussi industriel.

**Na-Ion** – Les batteries Sodium-ion représentent une alternative attrayante et plausible au *Li-ion* en dépit de leur densité énergétique plus faible (vrai en technologie Na-métal : rayon ionique et masse plus élevés du sodium, potentiel moins électronégatif que celui du lithium :  $-2,71\text{ V vs ESH}$ ) notamment par l'**abondance naturelle élevée du sodium**, 1000 fois supérieure à celle du lithium. Si la technologie *Na-ion* très proche de celle du *Li-ion* profite des développements opérés ces dernières années, elle possède ses propres verrous technologiques dont certains ont pu être déjà levés. La découverte de **carbones durs** ( $320\text{ mA.h.g}^{-1}$  à  $0,3\text{ V Na}^+/\text{Na}$ ) a ainsi permis de pallier le faible taux d'insertion du sodium dans le graphite ( $\text{NaC}_{64}$  contre  $\text{LiC}_6$ ). De plus, des matériaux de **cathodes polyanioniques** à base de vanadium (fluorophosphate de vanadium  $\text{NVPF Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  :  $\sim 120\text{ mA.h.g}^{-1}$  à  $3,9\text{ V vs Na}^+/\text{Na}$  montrant une bonne stabilité en cyclage ont été introduits, ainsi que des **analogues de bleu de Prusse** ( $\text{Na}_2\text{MnFe}(\text{CN})_6$ ,  $\sim 150\text{ mA.h.g}^{-1}$  à  $3,4\text{V}$ ). De plus des **électrolytes à base de carbonate de propylène (PC)** moins inflammables que les combinaisons *EC/DEC* et *EMC*, ainsi que des **collecteurs de courant en aluminium** à l'anode, moins chers et moins lourds que ceux en cuivre (pas d'alliage entre le sodium et l'aluminium), peuvent être utilisés en technologie *Na-ion*. La faible solubilité des sels de sodium et l'instabilité des interfaces au contact des électrolytes actuellement utilisés restent problématiques. Les premiers prototypes de batteries *Na-ion* apparaissent pourtant à travers le monde et notamment en France, introduits par le *CEA* et le réseau français sur le stockage électrochimique de l'énergie (*RS2E*) du *CNRS* et actuellement développés par la start-up *Tiamat* (prototypes 18650 chargeable en 5 minutes).

**Batteries à ions à valence multiple** Ces batteries utilisant des anodes métalliques ou bien fonctionnant sur le principe « *rocking-chair* » précédemment décrit, font intervenir des cations divalents ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) voire trivalents ( $\text{Al}^{3+}$ ) présentant une abondance bien supérieure à celle du lithium (on rappelle que *Al*, *Ca*, *Mg* et *Li* sont respectivement les 3<sup>e</sup>, 5<sup>e</sup>, 7<sup>e</sup> et 33<sup>e</sup> éléments les plus abondants sur terre) et surtout permettant l'échange de 2 et 3 électrons, intéressant en termes de capacité (volumique particulièrement). La **formulation d'électrolytes** et la **maîtrise de l'interface électrode/électrolyte** représentent deux défis importants à relever pour développer ce type de batteries. Ces éléments multivalents utilisés sous leur forme métallique du côté anodique seraient moins prompts à former des dendrites que le lithium, mais la formation de couches passives ayant une faible conductivité ionique au contact de l'oxygène ou des électrolytes « classiques », ainsi que la « lente » (dé)solvatation de ces ions lors de l'insertion/désinsertion sont problématiques. Du côté cathodique, les matériaux pouvant intercaler de façon réversible ces ions multivalents sont difficiles à trouver, la charge élevée de ces derniers pouvant déstabiliser la structure : en effet, les rayons ioniques de  $\text{Ca}^{2+}$  (100 pm) et  $\text{Na}^+$  (102 pm) sont proches, tout comme ceux de  $\text{Mg}^{2+}$  (72 pm) et  $\text{Li}^+$  (76 pm),  $\text{Al}^{3+}$  a un rayon bien plus petit : 53 pm. Les matériaux opérant *via* des réactions de

### Propriétés énergétiques d'ions multivalents

Les électrodes métalliques utilisant des métaux multivalents présentent des capacités spécifiques volumétriques intéressantes, jusqu'à 4 fois supérieures à celle du Li métal (ou du *Li-ion* dans le cas d'anodes en graphite :  $\text{LiC}_6$ ). Cependant leur potentiel de fonctionnement est moins négatif que celui du lithium ( $\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}$  : 170 mV,  $\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}$  : 670 mV,  $\text{Al}^{3+}/\text{Al}$  : 1,38 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ), ce qui nécessite de trouver des matériaux d'électrode positive à potentiel de fonctionnement d'autant plus haut.



Adapté de : *Energy Storage Materials* 20 (2019) 253–262

conversion (*Mg-S*) ou bien des matériaux organiques (batteries *Al-organique*) ont donc été envisagés. Pour les batteries Mg-ion, pour lesquelles les recherches sont peut-être les plus avancées, des matériaux d'anode à base d'alliages (*Mg<sub>3</sub>Bi*, *MgIn*) ou de chalcogénures (phase de Chevrel *Mg<sub>x</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>*) ont été proposés.

☞ **Li-S** – Avec du lithium métal à l'anode et des polysulfures *S<sub>8</sub>* à la cathode (composite de carbone et liant polymère) et un fonctionnement reposant sur une réaction de conversion  $16Li^+ + S_8 + 16e^- \rightleftharpoons 8Li_2S$ , les batteries lithium-sulfure présentent une capacité théorique élevée (1165 mA.h.g<sup>-1</sup>), un potentiel moyen de 2,15 V vs *Li<sup>+</sup>/Li* et donc une densité d'énergie théorique importante (~ 2 500 kW.kg<sup>-1</sup>). Ces batteries souffrent cependant d'une forte perte de capacité lors du cyclage de par la **forte expansion volumique** (+78%) associée à la formation de *Li<sub>2</sub>S* à la cathode et de par la **solubilité des polysulfures** formés (*Li<sub>2</sub>S<sub>4</sub>*, *Li<sub>2</sub>S<sub>6</sub>*, *Li<sub>2</sub>S<sub>8</sub>*) ; on parle de « **navette rédox** » pour décrire la solubilité de ces espèces et leur transport et leur réactivité à l'anode pendant la charge. Ces batteries, introduites dès les années 1960, ne sont par conséquent toujours pas commercialisées. L'utilisation d'oxydes conducteurs tels que *Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>* ou de polymères (*DiAllylDiMéthylAmmonium* : *DADMA*) a été proposée pour piéger les polysulfures. Les électrolytes classiquement utilisés pour les batteries *Li-ion* sont incompatibles et sont remplacés par des mélanges d'éthers cycliques (*1,3-dioxolane*) et linéaires à courte chaîne (*méthoxyméthane*) avec le sel *LiTFSI*.

☞ **Li-air (O<sub>2</sub>)** – Ces batteries, dont le principe de fonctionnement est connu depuis les années 1970, utilisent dans le cas d'électrolytes aprotiques (sels *LiPF<sub>6</sub>*, *LiTFSI* ou *LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>* : *LiOTf* et solvants *EC/PC*) du lithium métal à l'anode et une **cathode poreuse en carbone** permettant la réduction de l'oxygène de l'air (en quantité illimitée) en radical superoxyde *O<sub>2</sub><sup>•-</sup>* selon le mécanisme  $2Li^+ + 2e^- + O_2 \rightleftharpoons Li_2O_2$  (avec une étape intermédiaire possible  $Li^+ + 1e^- + O_2 \rightleftharpoons LiO_2$ ) et bénéficient donc d'énergie théorique presque dix fois supérieure à celle des batteries *Li-ion* (**3 450 W.h.kg<sup>-1</sup>** calculée pour *Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>* soit **3840 mA.h.g<sup>-1</sup>**). Plusieurs verrous technologiques ont bloqué jusqu'ici le développement de la technologie *Li-air* : **i**) l'attaque nucléophile sur les électrolytes organiques de type carbonate par le radical superoxyde formé en décharge ainsi que **corrosion du lithium** à l'anode par ce même radical (partiellement résolue par un revêtement de *Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>*), **ii**) l'accumulation (**encrassement**) à la cathode de *Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>* (pouvant réagir avec *CO<sub>2</sub>* et *H<sub>2</sub>O* de l'air) et **iii**) la **corrosion du carbone** à la cathode utilisée aux potentiels nécessaires pour réoxyder le *Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>* formé en décharge. La protection du carbone par des couches (*MoS<sub>2</sub>*) permettant l'oxydation catalytique de *Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>* a été proposée comme solution. En dépit des promesses miraculeuses et des espoirs de percées technologiques autour du *Li-air* ces deux dernières années, aucune solution commerciale n'a encore vu le jour. Déjà en 2010, J.M. Tarascon, professeur au collège de France, statuait ainsi lors de sa [leçon inaugurale](#) : « *Il n'en demeure pas moins que la technologie Li-air qui rassemble dans un même système nos deux échecs vis-à-vis de l'électrochimie, à savoir notre incapacité à maîtriser une électrode de Li et celle à contrôler l'électrode à oxygène (problème identique à celui rencontré pour les piles à combustible), est très loin de son état de maturation* ».

☞ **Zn-air (O<sub>2</sub>)** – La technologie Zn-air, vieille d'un siècle (commercialisée dès 1932 sous forme primaire), est très prometteuse étant donnée sa densité d'énergie théorique élevée (1353 W.h.kg<sup>-1</sup>), la sécurité inhérente à sa conception (solvant aqueux) et son coût très faible (potentiellement jusqu'à 10 \$ par kW.h contre 150 \$ par kW.h pour la technologie *Li-ion*). À l'image de la technologie *Li-air*, les batteries *Zn-air* sont composées d'une anode en zinc métallique et d'une cathode poreuse à l'air, séparées par une membrane et mises au contact d'un électrolyte aqueux alcalin concentré (6 mol.L<sup>-1</sup>). Alors que le zinc est oxydé pendant la décharge en ions zincates, l'oxygène est réduit sur un catalyseur à la cathode, et ce de façon réversible :  $O_2 + 4e^- + 2 H_2O \rightleftharpoons 4 OH^-$  et  $Zn + 4 OH^- \rightleftharpoons Zn(OH)_4^{2-} + 2 e^-$ . La batterie Zn-air existe sous sa forme rechargeable (secondaire) depuis 2012 mais avec une **faible densité d'énergie** (~ **35 kW.h.kg<sup>-1</sup>**) qui peut être expliquée par **i**) la corrosion de l'anode en zinc (avec dégagement de *H<sub>2</sub>*), **ii**) la formation de dendrites et **iii**) la cinétique lente de réduction (« *Oxygen Reduction Reaction* » : **ORR**) et de dégagement de l'oxygène (« *Oxygen Evolution Reaction* » : **OER**) notamment avec les catalyseurs non-nobles employés. La difficulté pour les systèmes rechargeables réside dans la nécessité de combiner deux types de catalyseurs, un pour les réactions OER et l'autre pour les réactions ORR. Comme pour la technologie *Li-air*, les conditions électrochimiques requises pour réaliser les réactions OER donnent lieu à une corrosion du carbone et des métaux employés dans les catalyseurs. Les recherches actuelles consistent donc à stabiliser l'anode en zinc (nanostructuration,

revêtement et alliage) et à optimiser les catalyseurs (carbones dopés, catalyseurs dits « à atome unique » *Fe-N-C* ou *Co-N-C*, spinelles ou pérovskites).

**Li-CO<sub>2</sub>** – Cette batterie, dont la première version opérationnelle a été mentionnée en 2019, fonctionne au dioxyde de carbone et est proposée comme une des solutions possibles de valorisation du CO<sub>2</sub>. La batterie Li-CO<sub>2</sub> possède une capacité théorique de 1876 Wh.kg<sup>-1</sup> (Li-ion : 100-265 Wh.kg<sup>-1</sup>) basée sur la réaction  $2 Li_{(s)} + 3/2 CO_{2(g)} = Li_2CO_{3(s)} + 1/2 C_{(s)}$ . Elle utilise un matériau d'électrode positive poreux composite à base de carbone permettant la diffusion de CO<sub>2</sub>, du lithium métallique comme électrode négative et un électrolyte à base de liquide ionique (*EMIM-BF<sub>4</sub>* 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate), de solvant organique (DMSO) et de sel de lithium fluoré (*LiTFSI*). La réaction à l'électrode positive convertissant pendant la recharge le carbonate de lithium solide  $Li_2CO_{3(s)}$  en  $CO_{2(g)}$  selon la réaction :  $2 Li_2CO_{3(s)} + C_{(s)} \rightleftharpoons 3 CO_{2(g)} + 4 Li^+ + 4e^-$  doit être catalysée par des nanomatériaux mélangés au carbone tels que des nanofeuillets de MoS<sub>2</sub> (voir Figure 6), qui sont des matériaux rares (les nanotubes de carbone « *Carbon nanotubes* » *CNT* ou bien les structures organométalliques « *Metal Organic Framework* » *MOF* sont des alternatives possibles). Les batteries sont proposées en association avec des systèmes permettant la « fixation » du CO<sub>2</sub> atmosphérique, comme des électrolyseurs alimentés par la décharge de la batterie Li-CO<sub>2</sub>, permettant la réduction de  $CO_{2(g)}$  en produits solides valorisables ( $Li_2CO_{3(s)}$  et  $C_{(s)}$ ).

### Remédiation du CO<sub>2</sub> et énergie

La capture du dioxyde de carbone atmosphérique représente un enjeu environnemental important. La transformation électrochimique réversible du dioxyde de carbone en sous-produits solides tels que le carbonate de lithium et le carbone peut être mise à profit dans les systèmes de stockage de l'énergie électrochimique (Li-CO<sub>2</sub>) et dans des électrolyseurs fonctionnant avec des électrolytes aprotiques.

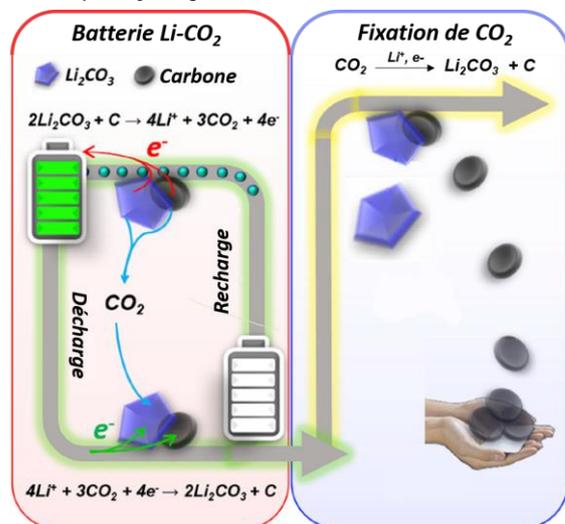
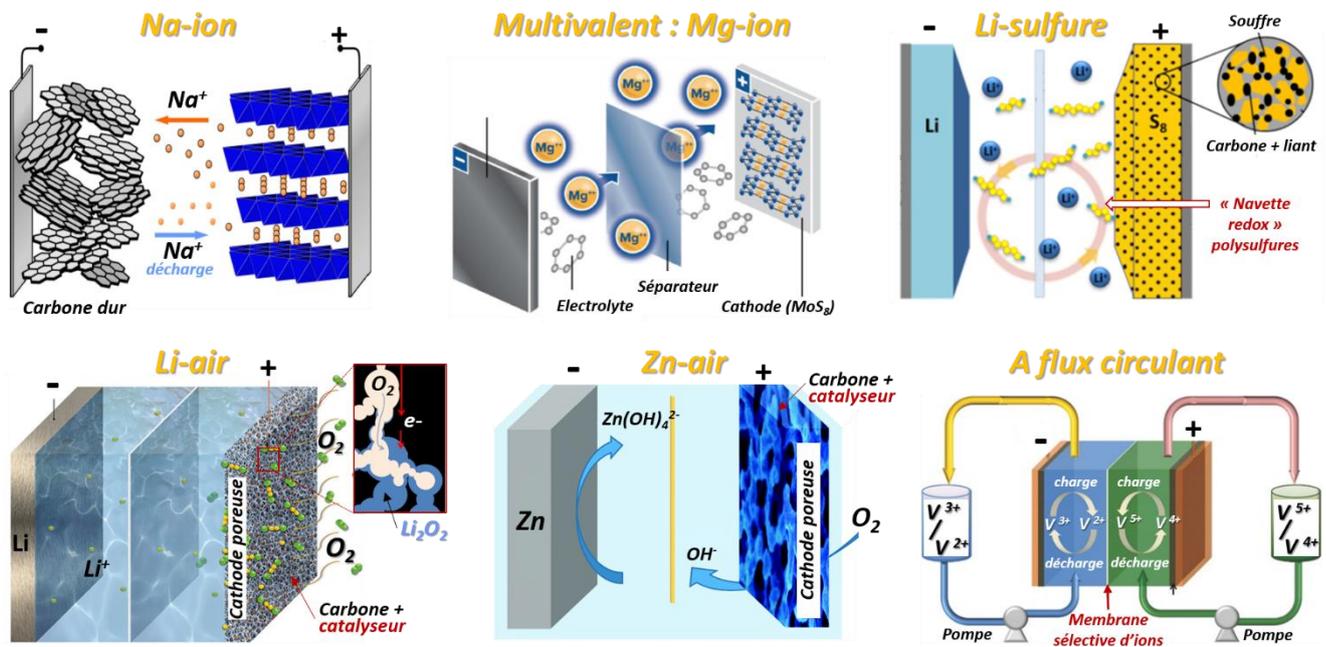


Figure adaptée de Joule 1 (2017) 359-370.

↳ **Batteries rechargeables à flux circulant (« redox flow »)** – Le fonctionnement de ces batteries introduites dès les années 1970 par la NASA repose sur la circulation en continu à partir de réservoirs indépendants (anolyte et catholyte) d'espèces redox (en solutions aqueuses) réagissant, lors de la charge ou de la décharge, aux électrodes qui sont séparées par une **membrane sélective d'ions** (souvent en *Nafion*®, chère ! Le *Nafion*, polymère conducteur ionique développé par la société Dupont, est un polymère fluoré (à base de polytétrafluoroéthylène : *PTFE*) et sulfoné (présence de groupes -*SO<sub>3</sub>H*). Les groupes sulfonate -*SO<sub>3</sub>* assurent le transport efficace par « saut » des protons partiellement solvatés par l'eau au travers de la membrane de *Nafion*). Pour ces systèmes, la densité d'énergie et la densité de puissance sont donc découplées et peuvent être modulées par le changement de la taille des réservoirs et des électrodes respectivement. Les systèmes à flux circulant principaux développés jusqu'ici, « *Vanadium* » et « *Zinc-Brome* », basés respectivement sur les couples  $V^{3+}/V^{2+}$  (-) et  $V^{5+}/V^{4+}$  (+) et  $Zn^{2+}/Zn$  (-) et  $Br_2/Br$  (+) présentent de **faibles densités d'énergie** (20-50 W.h.kg<sup>-1</sup>) dues notamment à leur faible potentiel de fonctionnement en milieu aqueux (1,4 et 1,85 V respectivement). Les recherches actuelles portent sur la **suppression des membranes** en utilisant des flux laminaires d'anolyte et de catholyte aux électrodes limitant leur mélange, ou bien des anolytes aqueux et catholytes organiques non miscibles. Une autre voie explore les systèmes redox non-aqueux (molécules organiques dont les propriétés redox peuvent être ajustées) ou encore les **électrolytes aqueux fortement concentrés en sels** pouvant fonctionner à 2 voire 3 V (1,2 V pour les électrolytes aqueux dilués).



**Figure 15 :** Différentes technologies proposées en complément du *Li-ion*, voire en remplacement.

Images adaptées de : Na-ion - *MRS Bulletin* 39 (2014) 416-422 - Mg-ion : Korab Resources Limited, *Lithium & Battery Metals Conference 2018*, Li-S : *Greencarcongress2018*, Li-air : *Adv. Sustainable Syst.* 1 (2017) 1700036, Zn-air : *J. Mater. Chem. A*, 5 (2017) 7651, Flux circulant : *Adv. Mater. Interfaces*, 3 (2016) 1500309.

## 6-Recyclage

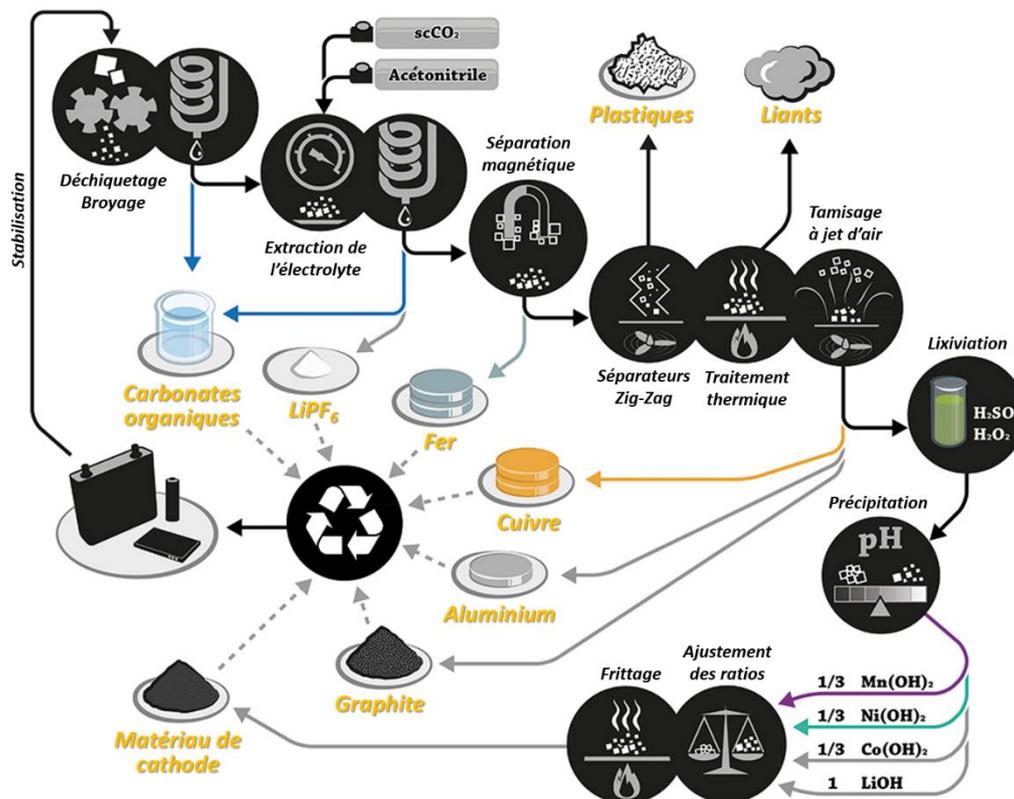
Le recyclage des batteries *Li-ion* est une opération délicate qui reste très peu automatisée pour le moment car il n'y a pas de normes de standardisation relatives à la conception des packs de batteries. C'est également une opération dangereuse qui présente des risques électriques (l'énergie résiduelle des packs de batteries peut être importante), des risques d'emballement thermique et d'explosion (solvant organique) et des risques chimiques (production de gaz toxiques comme *HF*, exposition aux matériaux potentiellement cancérogènes). L'opération peut être réalisée suivant 4 étapes :

**Stabilisation** – le pack est d'abord déchargé au travers d'une résistance ou d'une solution saline (par exemple une solution aqueuse de  $Na_3PO_4$  moins pénétrante et moins corrosive qu'une solution de  $NaCl$ ). Cette dernière technique n'est pas employée pour les modules haute-tension à cause de l'électrolyse non contrôlée de la solution saline (fort dégagement de  $H_2$  et d' $O_2$  aux terminaux et potentiellement de  $Cl_2$ ).

**Prétraitement** – le pack de batterie est démonté afin d'isoler les différents modules. Ces derniers peuvent être ensuite :

- soit démontés afin de récupérer les électrodes positives et d'en extraire le matériau actif par dissolution du liant (le liant *PVDF* requiert de grandes quantités de solvant organique *NMP* ou *DMF*, en proportions 10/1 en masse, par rapport à *SBR* ou encore *CMC*, qui est soluble dans l'eau), par traitement thermique (60-100°C, 3h) et par sonication (1,5 h).
- soit écrasés et déchetés (comminution) sous atmosphère inerte ( $N_2$ ,  $CO_2$  ou mélange  $CO_2/Argon$  : < 4 % oxygène) ou sous jets d'eau (procédé *Retriev*). Après broyage, une séparation physique des différents matériaux peut être effectuée en fonction de leurs propriétés (taille de particules, densité, ferromagnétisme et hydrophobicité).

À l'issue des étapes de broyage et de séparation, une masse noire (« *black mass* ») est obtenue, contenant le carbone hydrophobe et les oxydes de métaux hydrophiles.



**Figure 16** : Exemple de procédé de recyclage des batteries au lithium par hydrométallurgie en boucle fermée (les sels de métaux récupérés de la cathode peuvent être réutilisés pour la synthèse de nouveaux matériaux actifs). Figure adaptée de *ChemSusChem*, 9 (2016) 3473.

 **Hydrométallurgie** – Les métaux sont dissous par lixiviation, principalement acide à température élevée (80°C), puis isolés par extraction liquide/liquide (par des acides organiques : Cyanex 272, D2EHPA), par précipitation, ou encore par électrodéposition. La dissolution sélective des métaux par des micro-organismes est une voie de recherche actuellement poursuivie. Les sels de métaux récupérés à la cathode peuvent être réutilisés pour la synthèse de nouveaux matériaux actifs (recyclage en boucle fermée).

 **Pyrométallurgie** – Les modules entiers de batterie peuvent être introduits directement dans un four comportant plusieurs zones successives : **i)** zones de préchauffage (< 300°C) afin d'évaporer les solvants, **ii)** zone de pyrolyse (700°C) afin d'incinérer les plastiques (réaction exothermique) et les électrolytes (40-50% du poids de la batterie), et **iii)** zone de fonte permettant la réduction des oxydes de métaux en un alliage de *Co, Cu, Fe et Ni* et la formation de scories (*Li, Al, Mn*) ainsi que de gaz. Cette étape est très énergivore, exigeant des températures pouvant atteindre 1475 °C pendant 30 minutes.

Si, par ces méthodes, jusqu'à 70 % de la valeur de la cathode peut être récupérée pour **LCO**, ce n'est pas le cas pour le matériau **NMC**, pour lequel la valeur des métaux purs est dix fois inférieure à celle des oxydes. Pour ces matériaux le **recyclage direct** est donc envisagé : il consiste à minimiser les étapes de traitement et les efforts de synthèse ultérieurs des matériaux actifs. L'électrolyte peut être extrait des cellules par du  $CO_2$  sub ou supercritique, et les matériaux d'électrodes négatives et positives isolés par dissolution des liants puis traitement thermique (frittage). Les poudres obtenues peuvent être régénérées en synthèse tout-solide avec addition de  $Li_2CO_3$  ou synthèse hydrothermale (solution  $LiOH/Li_2SO_4$ ).

**Le recyclage, qui est resté jusqu'ici une pratique énergivore et polluante ne permettant la récupération que d'une fraction du contenu des batteries (en boucle ouverte), est actuellement en pleine évolution, notamment sous l'impulsion du marché croissant du véhicule électrique.**

### *Le recyclage des batteries, un enjeu stratégique*

*La Commission européenne a lancé en 2017 l'Alliance européenne des batteries, regroupant 260 acteurs du secteur industriel et de l'innovation afin de rattraper une partie du retard accumulé (par rapport à l'Asie) sur les différents segments de la chaîne de valeur des batteries et notamment celui du recyclage. 5 à 6 milliards d'euros d'investissement devraient être réalisés par la France et l'Allemagne dont 1 milliard de subvention publique. Le marché des batteries pourrait représenter 250 milliards d'euros par an à partir de 2025.*

- *L'obligation de recyclage d'une batterie lithium-ion n'est pour le moment que de 50% contre 90 % pour une batterie au plomb. Suez, le spécialiste français du traitement des déchets et de l'eau, estime à 50 000 tonnes la masse de batteries devant être recyclées en Europe d'ici 2027, 10 fois plus en 2035. Le recyclage permet notamment la récupération de ressources minières que l'UE n'exploite pas sur son sol et qu'elle pourra réinjecter directement dans son industrie.*
- *Trois grands groupes Européens (les français Suez et Eramet pour la collecte des batteries, leur démantèlement et l'extraction des métaux, et l'allemand BASF pour la recombinaison des matériaux actifs de cathodes) ont annoncé en septembre 2019 leur collaboration dans le projet (« ReLieVe ») de recyclage, dit « en boucle fermée », financé par l'Europe (Institut européen d'innovation et de technologie : EIT Raw material) à hauteur de 3,1 millions d'euros.*

## Conclusion

La technologie *Li-ion*, après presque 40 ans de développement, a atteint la maturité suffisante en termes de coût, de sécurité et de performance pour envisager son déploiement à grande échelle, notamment pour les **mobilités électriques** (2 millions de véhicules électriques ont été vendus en 2018, et les prévisions de vente s'élèvent à 10 millions annoncés pour 2025, 28 millions pour 2030). Elle aura notamment largement contribué à **l'explosion du numérique** ces dernières années au travers du développement des *smartphones*. L'Académie royale des sciences Suédoise déclarait fin 2019 dans un communiqué au sujet des 3 lauréats du Prix Nobel de chimie "*Ils ont jeté les bases d'une société sans fil libérée des combustibles fossiles, et sont du plus grand bénéfice pour l'humanité*".

Il semblerait, d'après une [étude](#) publiée début 2020 portant sur l'impact carbone de l'utilisation des voitures électriques (utilisation de la batterie et traitement en fin de vie) qu'elles permettent en effet de faire baisser les émissions de carbone par rapport aux véhicules thermiques, à condition que **l'électricité utilisée soit produite de façon « décarbonée »**. C'est le cas de la France, qui a misé sur l'usage intensif du nucléaire (réduction de 70% des émissions de  $CO_2$  sur un cycle de vie complet d'une batterie), et de la Suède par sa combinaison du nucléaire et de l'hydroélectrique. Rappelons tout de même que la fabrication des batteries lithium-ion est actuellement concentrée en Corée du Sud (*LG chem, Samsung SDI...*), en Chine (*CATL, BYD, Guoxuan High-Tech ...*), et au Japon (*Panasonic, AESC...*) où la production d'électricité dépend encore du charbon voire d'autres sources d'énergies polluantes.

Devant la demande très forte, notamment pour les véhicules électriques, la priorité actuelle est donnée à l'accroissement des capacités de production, et la sécurisation par les pays ou les industriels des ressources en métaux et terres rares (les matières premières représenteraient en effet 80% des coûts de fabrication des batteries dont 60 à 80 % pour la cathode seule), avec le risque que les questions environnementales voire éthiques soient reléguées au second plan tandis qu'une crise climatique se profile.

### *Questions environnementales et éthiques autour de la batterie Li-ion*

Le magazine *l'Usine Nouvelle* titrait récemment « Cobalt, lithium, cuivre, nickel, terres rares... Le chemin de la mine à la batterie lithium-ion n'est pas forcément plus vert que celui qui mène du puits de pétrole au réservoir ». [Amnesty International](#) lançait début 2019 un défi aux leaders de l'industrie de produire des batteries éthiques.

- Le **cobalt** est préoccupant, avec des prévisions autour des 200 000 tonnes à extraire des mines en 2020, dont 65% en République Démocratique du Congo avec une traçabilité réduite (production artisanale estimée à 10-20%, souvent par des enfants et sans aucun équipement de protection). Plusieurs grandes entreprises communiquent déjà depuis 2016 des données sur leur chaîne d'approvisionnement et plus récemment des initiatives de traçabilité (comparables à celles mises en place pour éliminer les « blood diamonds ») comme la **technologie « Blockchain »** (« Mobility Open Blockchain Initiative » – nMOBI), le projet « The Better Cobalt Pilot », ont été lancées et adoptées par de nombreux industriels afin de produire un cobalt éthique (dont le chinois Huyaou Cobalt, plus grand raffineur de Cobalt au monde). Certains industriels ont fait le choix de s'approvisionner en cobalt auprès d'autres pays (Australie, Maroc).
- Concernant l'extraction du **lithium**, particulièrement dans le triangle du lithium, le problème de pénurie voire de contamination des ressources en eau et l'impact sur les écosystèmes et sur les populations locales (culture, élevage, santé) a été soulevé dans cet article. À travers le monde, des constats similaires ont pu être dressés autour de l'exploitation minière intensive du lithium (mine de Ganzizhou Rongda au Tibet) mais aussi du **nickel** (Norilsk en Russie, Philippines, Australie, Canada, Indonésie) et du **graphite** (Chine, Inde) avec la génération importante de gaz ( $SO_2$ ) et poussières toxiques et déversements de produits chimiques avec un impact avéré sur la santé des populations environnantes. Des techniques visant à optimiser l'efficacité des processus d'extraction des métaux nickel, cobalt et lithium et le traitement des eaux et déchets issues de ces processus ont été développées (Veolia) et déjà adoptées sur de nombreux sites d'extraction à travers le monde (Amérique du sud, Amérique du nord, Australie).
- Il y a aussi, en parallèle, le problème des **terres rares** principalement utilisées pour la fabrication des aimants permanents (néodyme-fer-bore) des moteurs électriques, extraits à 80 % en Chine loin des normes européennes (les minerais de terres rares contiennent du thorium radioactif difficile à traiter). Des fabricants ont d'ores et déjà fait le choix de remplacer le néodyme par d'autres métaux (cérium, lanthane pour Toyota) ou bien de développer des moteurs sans terres rares (rotor à cuivre bobiné pour Renault).

Les industriels réfléchissent actuellement à étendre l'utilisation de la blockchain à l'ensemble des matières premières et pièces détachées.

Après avoir reçu le prix Nobel de chimie en 2019, le japonais Akira Yoshino a admis que la clé de l'avenir de la mobilité électrique et notamment afin de répondre à la demande, était de trouver comment **recycler entièrement les batteries** (elles seraient recyclées pour des applications stationnaires ou

bien retraitées) en précisant que l'industrie n'en était pas encore là. Seulement 46% des batteries lithium-ion seraient recyclées en Europe, les procédés utilisés (dont la pyroméallurgie) sont, de plus, émetteurs de grandes quantités de gaz à effet de serre et en ce qui concerne spécifiquement les métaux (*Ni, Al, Cu...*), les quantités recyclées sont actuellement très faibles et n'auraient donc aucun effet sur le marché mondial (à l'exception du cobalt). Enfin, le **coût environnemental de ces batteries est toujours très élevé** (100 kg  $CO_2$  émis par kW.h produit) : il est estimé à environ 5,5 tonnes de  $CO_2$  par cycle de vie de la batterie d'un petit véhicule électrique (10 ans, 150 000 km), dont ~ 3,2 t pour la phase de production (~ 6,6 t pour le véhicule complet) et ~ 2,3 t pour la phase d'utilisation (cumul des charges). La prochaine mission pour l'industrie est donc d'augmenter la part d'énergie solaire et éolienne sur toute la chaîne de production et de recyclage de ces batteries. À charge aux gouvernements de mettre en place les modèles économiques de ces procédés et d'encourager les **directions en rupture avec celle en usage sous l'ère du moteur thermique**, c'est-à-dire les transports électriques autonomes, connectés et en auto-partage.

## Quelques contributions remarquables de chimistes et industriels en France

**Michel Armand** - C'est dès 1980 à Amiens au LRCS, laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides, à l'Université de Picardie Jules Verne, que Michel Armand et son équipe mettent au point la « LMP » la batterie lithium - métal - polymère (licence canadienne Hydro-Québec) utilisant un électrolyte gel-polymère et employée notamment dans les Autolib (groupe Bolloré, Blue Solutions).

**Roger Chevrel, Marcel Sergent et Jacques Prigent (Université de Rennes)** - Ils ont découvert de nouveaux matériaux supraconducteurs dits « phases de Chevrel » (chalcogénures de molybdène ternaires  $M_3Mo_6X_8$  avec  $X : S, Se$  ou  $Te$  et  $M$  : cation du bloc d) exploités notamment dans les années 1980 par la société Alstom pour élaborer des aimants supraconducteurs et qui sont pressentis pour jouer un rôle important en tant que nouveaux matériaux de cathode.

**Claude Delmas** - Directeur de recherche au CNRS et chimiste spécialiste de l'état solide qui travaille dans le domaine des matériaux d'électrode positive pour les batteries secondaires. Il a été directeur de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux. Son expertise porte sur les oxydes et les phosphates stratifiés capables d'intercaler de manière réversible le sodium et le lithium. Au cours de sa carrière, il a synthétisé de nombreux nouveaux matériaux dont il a étudié les propriétés structurales et physiques. Il a proposé une classification générale des oxydes en couches, qui est maintenant utilisée par toute la communauté scientifique travaillant dans ce domaine.

**Dominique Guyomard** - Directeur de recherche au CNRS et spécialiste des technologies Li-ion, Na-ion, Li Métal Polymère et Li-S à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN). Il a été président de l'International Battery materials Association (IBA), responsable de l'équipe stockage et transformation électrochimiques de l'énergie (ST2E) et directeur de l'IMN. La collaboration pérenne du groupe ST2E de l'IMN avec Bolloré-BlueSolutions a conduit à la mise sur le marché en 2011 par BlueSolutions de la technologie Lithium Métal Polymère dans les voitures électriques BlueCar en autopartage Autolib mentionnées au-dessus.

**Jean Rouxel (1935- 1998)** - Professeur à l'Université de Nantes, à l'Institut Universitaire de France (IUF) puis au Collège de France. Il a contribué au développement de la chimie à basses températures, dite « chimie douce », pour réduire le coût énergétique de production des matériaux. On lui doit une famille de composés d'intercalation dérivés des chalcogénures et également un modèle de liaison chimique basé sur les « trous » et les « anti-liasons ».

**Patrice Simon** - Professeur à l'université Paul Sabatier à Toulouse, médaillé d'argent du CNRS en 2015, membre de l'académie de sciences (2019), ancien directeur de l'Institut européen de recherche « [ALISTORE-ERI](#) » (2008-2018) et depuis 2011 directeur adjoint du réseau français sur le stockage électrochimique de l'énergie ([RS2E](#)). Son expertise porte sur la modification des interfaces électrode/électrolyte dans les systèmes pour le stockage électrochimique de l'énergie (supercondensateurs et batteries). Ses travaux sur l'effet du confinement des électrolytes dans les pores sub-nanométriques d'électrodes de supercondensateurs ont révélé de nouveaux mécanismes de stockage des charges et ouvert de nouvelles perspectives de recherche, tant fondamentales qu'appliquées.

**Jean-Marie Tarascon** - Professeur au Collège de France à la chaire « Chimie du solide et énergie », membre de l'académie de sciences (2004), Chevalier de la Légion d'Honneur (2009), ancien directeur du laboratoire LRCS à l'université de Picardie Jules Verne à Amiens et ancien chercheur à Bell Laboratory, puis à Bellcore aux Etats-Unis. Ses recherches portent sur la synthèse de nouveaux matériaux notamment pour les batteries rechargeables ; il a été le premier à proposer la batterie lithium-ion en plastique mince et souple. Son équipe est également à l'origine de la compréhension des capacités élevées des matériaux Li-rich (activité redox anionique de l'oxygène). Il est le créateur du réseau français sur le stockage électrochimique de l'énergie ([RS2E](#)) en 2010, et l'initiateur du réseau européen [ALISTORE-ERI](#).

**Rachid Yasami** - De nationalité marocaine, il est directeur de recherche au CNRS aujourd'hui détaché auprès de l'université NTU (Singapour). Il est à l'origine des anodes en graphite utilisées dans les accumulateurs Li-ion.

**Industriel Renault** - Constructeur automobile français, leader européen des mobilités électriques. A lancé en 2018 l'Advanced Battery Storage, une solution de stockage stationnaire d'énergie basée exclusivement sur des batteries de véhicules électriques.

**Industriel SAFT** (filiale de Total) - Entreprise Française créée par V. Hérold (1918) qui fabriquait initialement des piles grand public (alcaline, Leclanché, plomb) avant de se spécialiser dans les produits à haute valeur ajoutée tels que les batteries de haute technologie pour le domaine spatial et celui de l'armement, les batteries industrielles (aérospatial ferroviaire et automobile dont véhicules hybrides ou électriques) ainsi que les batteries rechargeables portables. Pour plus de détails, le lecteur pourra se référer à l'article suivant en anglais SAFT International Magazine Centenary Issue ainsi qu'aux travaux de Jean-Paul Gabano (découvreur des piles au lithium-chlorure de thionyle (Li-SOCl<sub>2</sub>)) et de Michel Broussely.

## Pour aller plus loin :

Quelques articles ou cours en ligne en français autour du stockage de l'énergie en technologie *Li-ion*, accessibles directement depuis les liens hypertextes.

### **L'Actualité chimique**

[Le lithium, nouvel or blanc ?](#) par Jean-Claude Bernier, *L'Actualité chimique* n° 427-428 (mars avril 2018) pp. 7-8

[Les batteries : évolution et vision](#), par Alexis Grimaud, Jean-Marie Tarascon, *L'Actualité chimique*, 2016, N°408-409, p24-29

[Applications présentes et futures des batteries](#) par Anne de Guibert ; *L'Actualité chimique* n° 400-401 (octobre-novembre 2015) pp. 70-72

[Les accumulateurs lithium-ion](#) par Michel Broussely, *L'Actualité chimique*, 2011, N°356-357, p135-136

### **Médiachimie**

[Un Nobel de chimie populaire](#) par Jean-Claude Bernier (2019)

[Et si le cobalt manquait... quel serait l'avenir des voitures électriques ?](#) par Jean-Claude Bernier (2018)

[Les batteries sodium-ion](#) par Jean-Claude Bernier (2016)

[La chimie dans les batteries](#) par Frédéric Le Cras (2011)

[Stocker l'énergie pour communiquer](#) par Constantin Agouridas, Jean-Claude Bernier, Danièle Olivier et Paul Rigny. Source : *La chimie dans les Technologies de l'Information et de la Communication*, collection Chimie et... Junior, EDP Sciences, Fondation de la Maison de la Chimie

### **CultureSciences-Chimie**

[Stockage de l'énergie : évolution des batteries](#) par Marine Cagnet et Michaël Carboni (2017)

### **Union des professeurs de physique et de chimie**

[Lithium sitographie](#)

### **Planet-Terre**

[Le lithium \(Li\) : aspects géologiques, économiques et industriels](#) par Olivier Dubourdiou et Pierre Thomas (2019)

### **Collège de France**

[Chimie du solide et de l'énergie](#) par Jean-Marie Tarascon - Cours disponibles en vidéo

### **Techniques de l'ingénieur**

[Les défauts dans les batteries Li-Ion pourraient-ils améliorer leurs performances ?](#) par Arnaud Moign (2020)

[Le Prix Nobel de chimie 2019 récompense la recherche sur les batteries lithium ion](#) par Arnaud Moign (2019)

[Le prix des batteries continue de baisser rapidement, selon BNEF](#) par Joël Spaes (2019)

[Les batteries sodium-ion passent le cap de l'industrialisation](#) par Sophie Hoguein (2019)

[Un nouveau procédé pour fabriquer des batteries composites recyclables](#) par Arnaud Moign (2019)

[Électrolytes polymères pour les batteries au lithium métal](#) par Renaud Bouchet, Trang N.T. Phan (2015)

[Les batteries au lithium ont-elles incendié le vol MH370 ?](#) par Audrey Loubens (2014)

[Métallurgie du lithium](#) par Pierre Blazy, El-Aïd Jdid (2011)

[Batteries Li-ion - Conception théorique](#) par Marie-Liesse Doublet (2009)

[Accumulateurs - Accumulateurs au lithium](#) par Jack Robert, Jean Alzieu (2005)

[Piles électriques - Piles au lithium](#) par Christian Sarrazin (2002)

# Acronymes propres aux batteries Li-ion (LIBs)

**BMS** Battery management system  
**CEI** Cathode Electrolyte Interphase  
**CMC** Carboxyméthylcellulose  
**DEC** Carbonate de diéthyle  
**DMC** Carbonate de diméthyle  
**DME** Diméthoxyéthane  
**EC** Carbonate d'éthylène  
**EMC** Carbonate d'éthyle et de méthyle  
**ESH** Électrode standard à hydrogène  
**FEC** Carbonate de fluoroéthylène  
**fem** Force électromotrice  
**LATP**  $[\text{Li}_{1,3}\text{Ti}_{1,7}\text{Al}_{0,3}(\text{PO}_4)_3]$   
**LCO**  $\text{LiCoO}_2$   
**LCP**  $\text{LiCoPO}_4$   
**LFP**  $\text{LiFePO}_4$   
**LFSF**  $\text{LiFeSO}_4\text{F}$   
**LGPS**  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$   
**LIB** Batterie au lithium  
**LiFSI**  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$   
**LiPTFSI**  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)$   
**LISICON** Lithium Super Ionic CONductor ( $\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$ )  
**LiTFSI**  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$   
**LLTO**  $[\text{Li}_{3x}\text{La}_{(2/3-x)\square(1/3)-2x}\text{TiO}_3]$   
**LLZO**  $[\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} (\text{Ta}, \text{Al}, \text{Ga})]$   
**LMO**  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$   
**LMP** Batterie Lithium Métal Polymère  
**LNMO**  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$   
**LP30** Électrolyte organique à base d'EC, DMC et  $\text{LiPF}_6$   
**LP40** Électrolyte organique à base d'EC, DEC et  $\text{LiPF}_6$   
**LP50** Électrolyte organique à base d'EC, EMC et  $\text{LiPF}_6$   
**LP71** Électrolyte organique à base d'EC, DMC et DEC et  $\text{LiPF}_6$   
**LTO**  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$   
**LTS** Sulfure de titane  $\text{TiS}_2$   
**NASICON** (Sodium Super Ionic CONductor)  
**NCA**  $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Al})\text{O}_2$   
**NMC**  $\text{Li}(\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$   
**NMP** N-méthyl-2-pyrrolidone  
**PAN** Polyacrylonitrile  
**PC** Carbonate de propylène  
**PEO** Poly(oxyde d'éthylène)  
**PVDF** Fluorure de Polyvinylidène  
**PVdF-HPF** Fluorure de poly(vinylidène)– hexafluoropropylène  
**SBR** Styrène-butadiène  
**SEI** Interphase d'électrolyte solide (Solid Electrolyte Interphase)  
**TM** Métal de transition  
**VC** Carbonate de vinylène