

> (feuillets de carbone). En décharge, c'est-à-dire quand la cellule fournit de l'électricité à un appareil, les atomes de lithium liés au carbone de l'anode se dissocient en ions positifs, Li^+ , et en électrons (selon la réaction $\text{Li}_x\text{C}_6 \rightarrow x\text{Li}^+ + xe^- + \text{C}_6$) ; les électrons partent dans le circuit externe, tandis que les ions Li^+ se déplacent en sens inverse à travers l'électrolyte jusqu'à la cathode ; ces ions s'insèrent dans le matériau de l'électrode et se recombinaient avec les électrons provenant du circuit électrique externe (selon la réaction $\text{MO}_2 + x\text{Li}^+ + xe^- \rightarrow \text{Li}_x\text{MO}_2$, où MO_2 désigne l'oxyde métallique). En situation de charge, c'est l'inverse.

La différence entre les potentiels électrochimiques des matériaux des deux électrodes détermine la tension électrique fournie par la cellule. L'étendue des réactions (traduite par le facteur x dans les réactions indiquées ci-dessus) détermine quant à elle la capacité de stockage de charge, c'est-à-dire la charge électrique maximale accumulée. L'énergie stockée est le produit de la tension par la capacité ; elle s'exprime en wattheures par litre (Wh/L) ou en wattheures par kilogramme (Wh/kg), la puissance fournie s'exprimant en watts (W).

Vers le milieu du xx^{e} siècle, afin de mettre au point de meilleures batteries en termes de puissance (énergie fournie par unité de temps), d'autonomie ou de capacité (charge électrique stockée), de durée de vie, etc., les scientifiques ont commencé à s'intéresser au lithium, métal qui a l'avantage d'être très léger. Dans les années 1970, des chercheurs ont remarqué la faculté de certains matériaux à intégrer, de façon réversible, des ions Li^+ dans leur structure sans que celle-ci se déstabilise. Cette propriété, associée au fort pouvoir réducteur du lithium, c'est-à-dire la propension des atomes de lithium à céder un électron, promettait des densités d'énergie deux à trois fois supérieures à celles des batteries de l'époque.

Ainsi, en 1976, l'Américain Stanley Whittingham (Prix Nobel de chimie en 2019), travaillant chez Exxon, fit la démonstration d'une batterie lithium-métal, avec une anode métallique en lithium et une cathode constituée d'un matériau dit « d'insertion » ou « d'intercalation » à structure lamellaire, le disulfure de titane (TiS_2), où les ions Li^+ s'insèrent aisément ; l'eau étant incompatible avec le lithium, on a remplacé l'électrolyte aqueux des anciennes techniques par un électrolyte organique (du sel de lithium, LiPF_6 , dissous dans du carbonate de propylène).

Malheureusement, cette configuration de batterie présentait des problèmes de sécurité persistants. En effet, lors de la charge et décharge des accumulateurs, des dendrites de lithium (amas de cristaux de forme

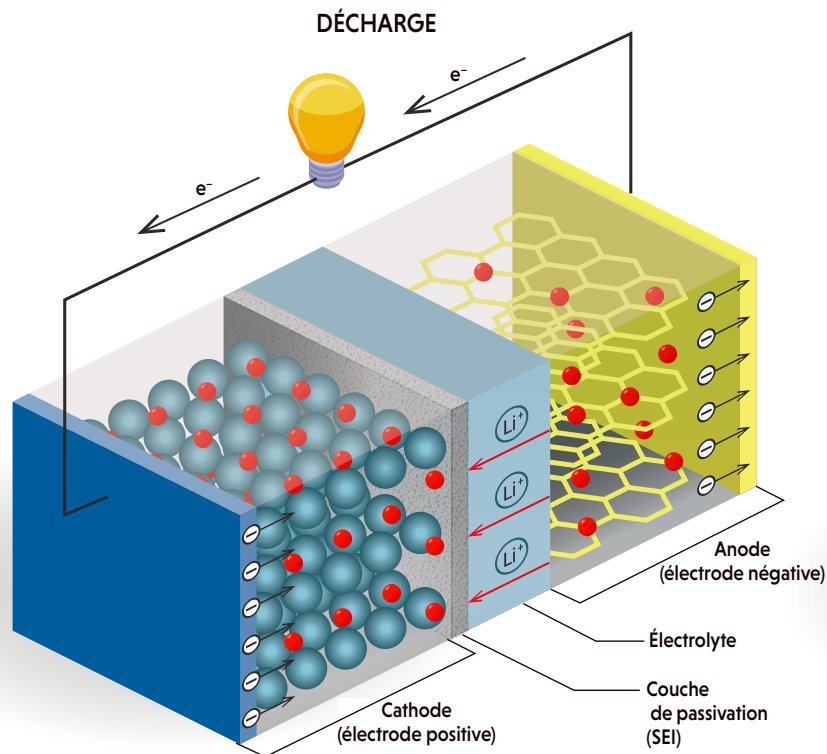
arborescente) se formaient sur l'anode et pouvaient croître suffisamment pour atteindre la cathode et ainsi provoquer un court-circuit. Les batteries pouvaient alors prendre feu, voire exploser, lors de leur utilisation.

Face à ce défi, les scientifiques ont adopté deux stratégies. L'une est d'interposer entre l'anode de lithium métallique et la cathode une barrière matérielle ; c'est le principe des batteries lithium-métal-polymère de Blue Solutions, filiale du groupe Bolloré. L'autre stratégie consiste à diminuer l'activité du lithium métallique de l'anode en le remplaçant par un matériau d'intercalation pour les ions Li^+ , généralement du graphite, forme lamellaire du carbone. C'est ce qui a donné naissance au concept des batteries Li-ion dans les années 1980 et qui a rendu possible la commercialisation par Sony, en 1991, des premières batteries de ce type.

Depuis, les performances des batteries Li-ion ont beaucoup progressé. Leur densité d'énergie produite a ainsi plus que doublé : elle est passée de 100 Wh/kg à 240 Wh/kg aujourd'hui (à comparer par exemple avec les 40-50 Wh/kg des batteries au plomb-acide). Un rythme de progression inédit, la densité d'énergie des batteries n'ayant jusque-là que doublé en un siècle.

LE FRUIT D'UN TRAVAIL DE LONGUE HALEINE

Le succès des batteries Li-ion est le fruit d'un travail de longue haleine mené par de nombreux scientifiques et ingénieurs, qui ont dû lever plusieurs verrous techniques et scientifiques tant au niveau des matériaux d'électrodes, des électrolytes et de leurs interfaces que des configurations de cellules.

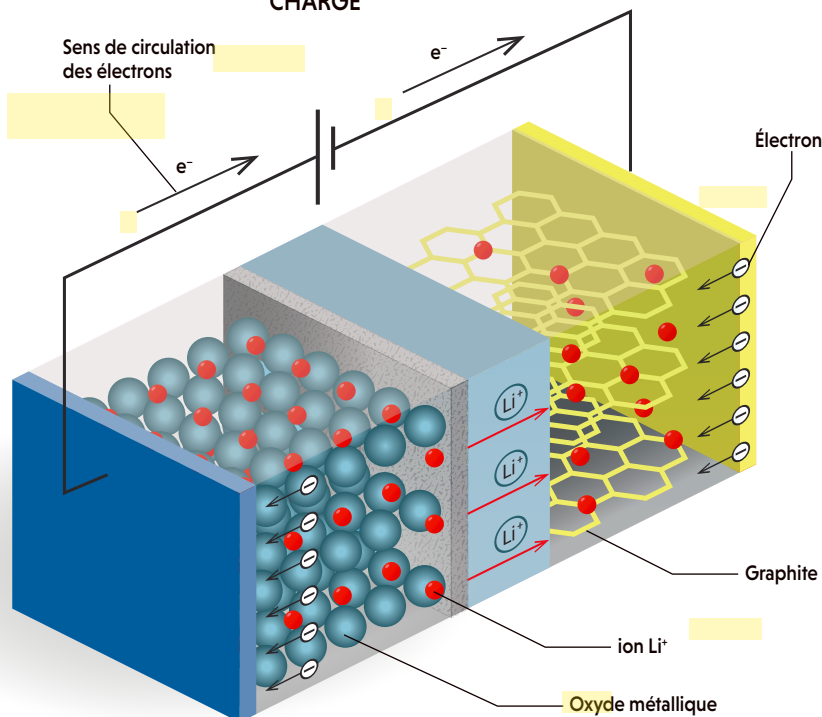


Une batterie est un assemblage de cellules électrochimiques, chacune comportant une cathode, un électrolyte et une anode. Quand la batterie alimente un appareil électrique (décharge), l'anode fournit des électrons (e^-) au circuit externe, tandis que la cathode en reçoit ; simultanément, l'anode fournit des ions positifs au circuit interne, ions qui vont de l'anode à la cathode via l'électrolyte. Ainsi, lors de la décharge d'une batterie Li-ion, l'oxyde lamellaire de la cathode est le siège de réactions de « réduction » avec insertion d'un certain nombre x d'ions de lithium Li^+ et d'autant d'électrons, tandis que l'anode est le siège de réactions d'« oxydation » libérant x ions Li^+ et x électrons. En situation de charge, les réactions sont inversées.

PRIX BALZAN 2020

Jean-Marie Tarascon a été récompensé en 2020 par le prix Balzan (www.balzan.org) pour ses travaux « sur la science des matériaux pour les énergies renouvelables ».

CHARGE



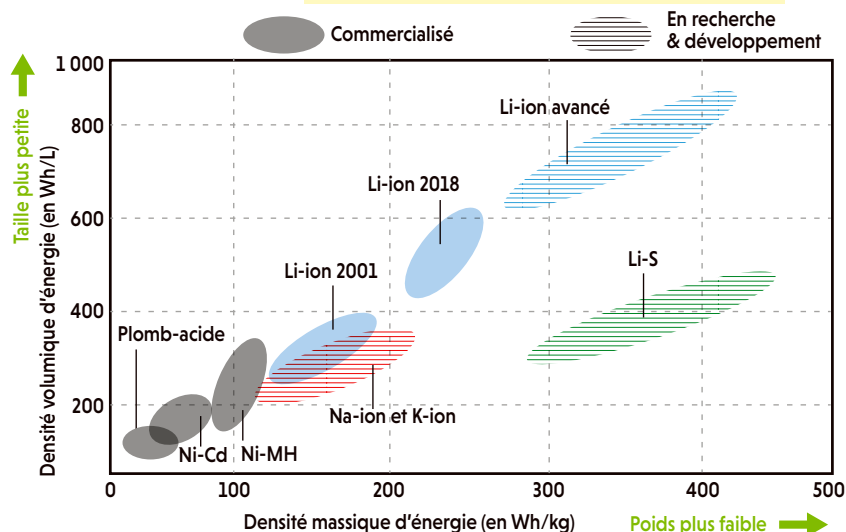
Commençons par le passage de la technologie Li-métal (anode en lithium, cathode en TiS_2) à la technologie Li-ion. Les chercheurs devaient trouver une alternative au matériau de cathode qui puisse à la fois servir de réservoir de lithium et avoir de bonnes propriétés électrochimiques, afin de compenser l'effet du remplacement du lithium de l'anode par le carbone.

Avec ses collègues à l'université d'Oxford, John Goodenough (Prix Nobel de chimie en 2019) fit d'une pierre deux coups en proposant vers 1980 l'oxyde lamellaire LiCoO_2 , où des atomes de lithium s'insèrent entre les feuillets de dioxyde de cobalt, CoO_2 . D'autres candidats ont émergé par la suite, tel le LiNiO_2 , rapidement abandonné pour des raisons de sécurité, et le LiMn_2O_4 qui, malgré ses avantages en termes de puissance et d'impact environnemental, n'a pu concurrencer le LiCoO_2 en raison d'une capacité plus faible et, surtout, d'une plus courte durée de vie.

Une décennie plus tard, l'arrivée des composés polyanioniques, en particulier le LiFePO_4 , une fois de plus identifié par John Goodenough, apporta une alternative crédible au LiCoO_2 . Leur éocompatibilité et leur sécurité d'utilisation expliquent leur succès initial.

Cependant, la compétitivité des batteries à base de ces composés s'est effritée du fait de leur faible densité d'énergie (150 Wh/kg) par rapport à celles utilisant des oxydes lamellaires (240 Wh/kg). Ces derniers ont en effet été améliorés via des substitutions du cobalt par du manganèse et du nickel, ce qui a donné des matériaux de formules $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$, notés NMC. La phase dite « 622 » (notation abrégée pour $x=60\%$ de nickel, $y=20\%$ de manganèse et $z=20\%$ de cobalt) est aujourd'hui une référence industrielle dans le monde des batteries.

Ce graphique compare les différentes technologies de batteries en termes de densité d'énergie en volume et en masse. Ne sont prises en compte ici que les technologies pour lesquelles des prototypes fonctionnels ont été démontrés (d'où l'absence, par exemple, de la technologie Li-air).



On cherche désormais à augmenter le taux de nickel tout en abaissant celui du cobalt, dont l'extraction en Afrique se fait dans des conditions contestables sur le plan éthique. La commercialisation de batteries dont les cathodes sont constituées d'un composé NMC riche en nickel et pauvre en cobalt, à savoir NMC 811, est ainsi prévue pour cette année 2021. Les scientifiques travaillent également sur des composés NMC 90-05-05 (90% de nickel, 5% de manganèse et 5% de cobalt) qui, en plus d'être parcimonieux en cobalt, offriront une capacité de charge 10% supérieure au désormais classique NMC 622.

Une autre piste est celle des composés $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y})\text{O}_2$. Ils résultent de la substitution partielle du cobalt et du nickel par de l'aluminium et sont utilisés dans les cellules Li-ion qui alimentent les véhicules électriques du constructeur Tesla.

REEMPLACER LE GRAPHITE DE L'ANODE ?

Pour ce qui est de l'anode, l'électrode négative, elle reste encore essentiellement à base de carbone. Elle a connu de nombreuses améliorations avec le passage du carbone désordonné initial, d'une capacité de 270 milliampèreheures par gramme (mAh/g), au carbone dur ou au graphite, d'une capacité de 372 mAh/g.

Une autre possibilité pour obtenir des cellules à forte densité d'énergie est de remplacer le graphite par des oxydes de silicium ou par du silicium, dont la capacité théorique est dix fois supérieure. Pour le moment, la principale limite au développement d'une anode au silicium est l'instabilité de la « couche de passivation » ou SEI (pour *solid electrolyte interface*), une couche constituée de composés organiques et inorganiques qui se forme à l'interface anode-électrolyte.