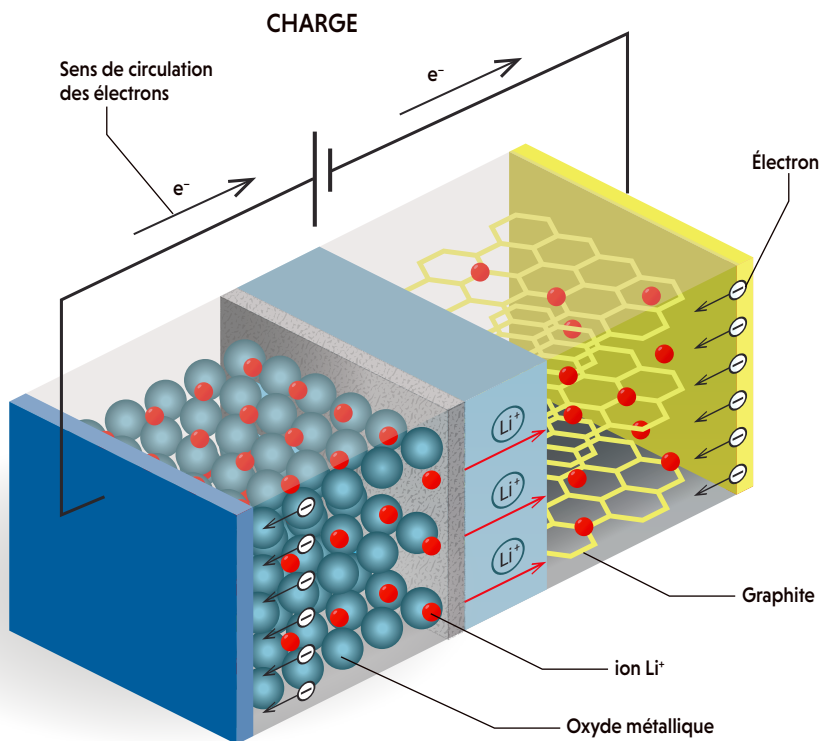




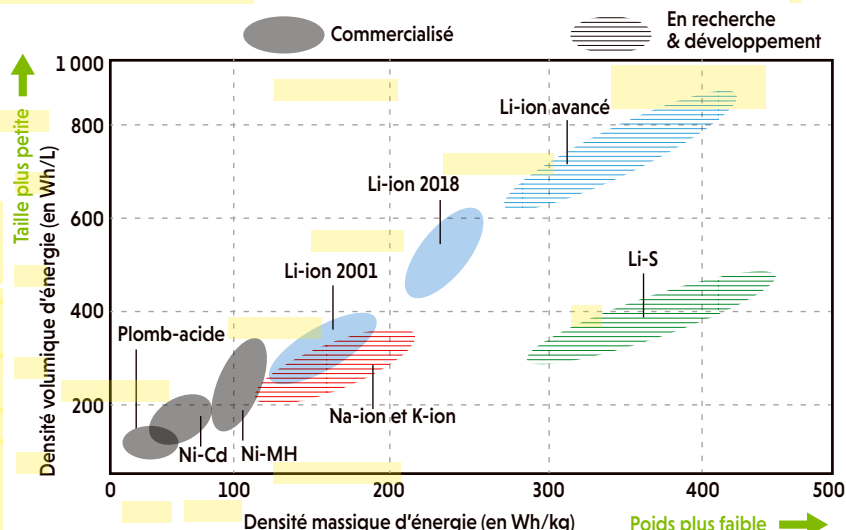
Commençons par le passage de la technologie Li-métal (anode en lithium, cathode en TiS_2) à la technologie Li-ion. Les chercheurs devaient trouver une alternative au matériau de cathode qui puisse à la fois servir de réservoir de lithium et avoir de bonnes propriétés électrochimiques, afin de compenser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

REPLACER 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.

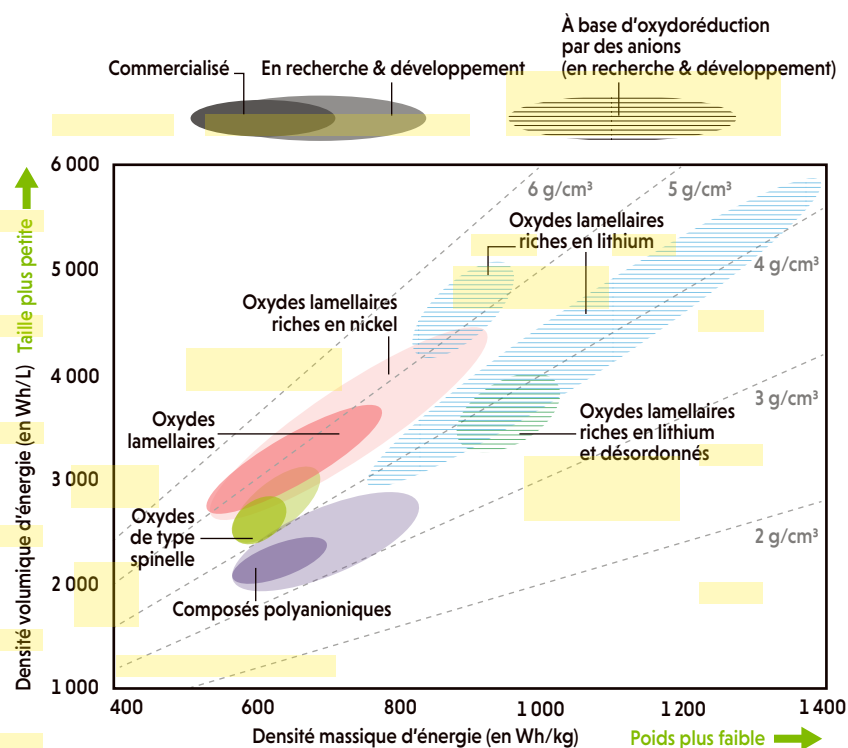
> Issue des réactions du matériau de l'anode avec les divers composants de l'électrolyte, la couche de passivation a une grande influence sur les performances de la batterie et sur sa durée de vie. Elle protège en effet l'électrolyte d'une dégradation excessive en réduisant les réactions entre ses composés et l'anode. Or, en raison des importants changements de volume des particules de silicium constituant l'anode (variations dues à l'absorption ou la désorption de lithium), cette couche protectrice se brise et se reforme sans cesse lors des cycles de charge-décharge; et comme du lithium est impliqué dans sa formation, il s'ensuit une consommation irréversible de lithium et donc une durée de vie fortement écourtée.

L'une des solutions proposées à ce problème est de réduire la plage de «lithiation» (absorption de lithium) du silicium et de limiter ainsi sa variation de volume. Sur le plan industriel, l'approche la plus avancée aujourd'hui consiste à utiliser des anodes en composites carbone-silicium, par exemple C/Si (90%/10%), voire C/SiO_x. Cependant, les variations volumiques du silicium provoquent un broyage mécanique du graphite, ce qui pose des problèmes de sécurité et réduit la durée de vie des cellules. Reste que des batteries aux cathodes en NMC et anodes en C/Si (90%/10%) sont déjà commercialisées pour des applications d'électronique grand public exigeantes en densité d'énergie.

L'ÉLECTROLYTE, UN AUTRE COMPOSANT CLÉ

Ces recherches ont évolué de pair avec celles sur l'électrolyte. Son choix (mélange de solvants et sels de lithium) est complexe car, dans le cas de la technologie Li-ion, l'électrolyte fonctionne en dehors de sa fenêtre de stabilité thermodynamique. Par chance, la formation de la couche de passivation empêche qu'il se dégrade. La formation et la nature de cette couche dépendent fortement de l'électrode et de l'électrolyte. Difficile à contrôler, la SEL est au cœur des recherches des électrochimistes.

Quoi qu'il en soit, depuis les années 1990, on utilise des électrolytes constitués d'un mélange de carbonates cycliques et linéaires (le plus répandu est un mélange de carbonate d'éthylène et de carbonate d'éthyle et de méthyle) où sont dissous des sels de LiPF₆. Ces électrolytes présentent de bonnes propriétés de dissolution des sels de lithium et de solvation des ions Li⁺, caractéristiques essentielles pour une conduction ionique optimale. De plus, pour des performances optimales en termes de durée de vie de la batterie, ils contiennent une multitude d'additifs dont la composition chimique exacte et les concentrations (généralement inférieures à 3%) relèvent du secret industriel.



Tous ces travaux sur les électrodes et l'électrolyte ont ainsi conduit à des batteries Li-ion ayant des densités d'énergie d'environ 240 Wh/kg ou 600 Wh/L (voir la figure page 47). Du fait de ces bonnes performances, les batteries à ions lithium sont vues comme le nerf de la guerre pour le développement rapide de véhicules électriques et, à plus long terme, pour le stockage – et donc l'utilisation massive – des énergies renouvelables.

En termes d'impact sur nos sociétés, l'invention des batteries Li-ion est sans doute comparable à celles du transistor, de la fibre optique ou du GPS, et l'on comprend que la fondation Nobel ait récompensé (en 2019) John Goodenough, Stanley Whittingham et Akira Yoshino (ingénieur de l'entreprise japonaise Asahi Kasei, qui a notamment mis au point le premier prototype de batterie Li-ion vers 1985) pour leurs travaux pionniers.

Mais tous les mérites ne vont pas qu'aux chercheurs. Des entrepreneurs ont su s'engouffrer dans la brèche et ont fortement dynamisé le domaine. Parmi eux, Elon Musk, fondateur de Tesla et de SpaceX, notamment, a joué un rôle essentiel.

Ce personnage bouillonnant d'idées et visionnaire, au parcours atypique, s'est lancé dès 2010 dans l'aventure du stockage de l'énergie. Son ambition était de mettre à la disposition de tous les habitants de la planète de l'énergie propre en grande quantité et à bas coût grâce aux batteries.

Pour atteindre son objectif, il a créé dans le Nevada, aux États-Unis, la première *gigafactory*, usine géante de fabrication de batteries

Les performances des batteries Li-ion dépendent entre autres du matériau dont est constituée l'électrode positive, la cathode. Les divers matériaux utilisés ou envisagés pour la cathode sont ici comparés en termes de densité d'énergie.

Ne sont ici pris en compte que les matériaux d'intercalation, c'est-à-dire des structures où des atomes ou ions de lithium peuvent aisément s'incorporer.

qui peut produire jusqu'à 5 milliards de cellules par an.

Grâce aux économies d'échelle réalisées, le prix du kilowattheure (kWh) stocké a été divisé par dix durant la dernière décennie. L'objectif est de passer sous la barre des 100 euros le kWh stocké d'ici à 2025 et, à plus long terme, au-dessous de 60 euros. Pour ce faire, Tesla mise notamment sur une augmentation de la capacité de ses cellules *via* une augmentation du taux de nickel à la cathode et l'intégration de composites C/Si à l'anode, ou encore sur le développement d'un nouveau procédé industriel de fabrication des électrodes.

Le dynamisme d'Elon Musk a bousculé l'industrie automobile et a permis l'essor actuel des véhicules électriques – à ce jour, plus de 450 modèles et une flotte de plus de 8 millions de véhicules qui dépassera les 150 millions, voire beaucoup plus, en 2040. Des entreprises concurrentes comme CATL, Panasonic ou Volkswagen prévoient la construction de *giga-factories* pour satisfaire la demande mondiale sans cesse croissante.

Pour le « stockage stationnaire » d'énergie (par exemple le stockage massif de l'électricité produite par des fermes d'éoliennes ou de panneaux photovoltaïques), la capacité installée dans le monde devrait passer de 3-4 gigawattheures (GWh) à 1 300 GWh dans les années à venir, ce qui laisse présager une expansion spectaculaire de la production annuelle de batteries.

VERS DES BATTERIES PLUS ÉNERGÉTIQUES ET PLUS PUISSANTES

Il reste cependant à améliorer la technologie Li-ion tant sur le plan de la densité d'énergie que sur ceux de la durée de vie, de la sécurité et de l'empreinte environnementale. Quelles sont les pistes explorées ?

Afin d'augmenter la densité d'énergie d'une batterie, donc son autonomie, on peut

PILE OU BATTERIE ?

Les piles et les batteries sont des assemblages en série ou en parallèle de plusieurs éléments : des accumulateurs, ou cellules, électrochimiques. Mais les piles ne sont pas rechargeables, contrairement aux batteries. Il est à noter que l'anglais ne fait pas la distinction, le mot *battery* pouvant désigner soit une batterie, soit une pile, soit même un simple accumulateur électrochimique.

soit augmenter la tension de la cellule, c'est-à-dire la différence de potentiel de travail entre les matériaux actifs de la cathode et de l'anode, soit augmenter la capacité spécifique des deux électrodes.

En dehors des phases lamellaires riches en nickel présentées plus haut, la découverte en 2002 par l'équipe de Jeff Dahn, de l'université Dalhousie, au Canada, et en 2007 par celle de Michael Thackeray, du laboratoire américain d'Argonne, de composés riches en lithium, dont l'archétype est la phase $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,13}\text{Co}_{0,13}\text{Mn}_{0,54}\text{O}_2$, suscite de grands espoirs : ils ont une capacité exacerbée, due au cumul d'activités liées à la fois aux cations (ions positifs) et aux anions (ions négatifs). Mon groupe au Collège de France a prédit ce phénomène en 1999 et l'a démontré expérimentalement pour la première fois en 2013. Ces matériaux remettent ainsi en cause une idée vieille de trente ans qui postulait que l'activité d'un matériau d'électrode était seulement liée aux cations. On peut ainsi obtenir des densités d'énergie très intéressantes, d'environ 350 Wh/kg ou 750 Wh/L.

Malheureusement, l'activité liée aux anions s'accompagne de divers phénomènes qui limitent l'efficacité énergétique et font décroître le potentiel moyen des cellules avec le nombre de cycles de charge. De plus, bien qu'impressionnantes, les densités d'énergie atteintes ne satisfont pas encore les constructeurs automobiles, qui souhaiteraient des densités supérieures à 800 Wh/L pour équiper des véhicules à forte autonomie.

L'ambition d'atteindre cette performance est-elle réaliste ? Il y a de cela une dizaine d'années, on a parié sur la technologie Li-air (où le lithium réagit avec de l'oxygène provenant de l'air), certains spécialistes ayant estimé qu'elle pourrait fournir 5 à 10 fois la densité d'énergie du Li-ion. Même Toyota prévoyait de concurrencer dès 2022 les voitures Tesla avec des batteries de ce type à charge rapide. Mais l'espoir a été de courte durée et on n'en parle plus aujourd'hui.

Actuellement, c'est au tour des batteries au lithium « tout solide », batteries dont l'électrolyte est solide et non liquide, de susciter l'engouement des spécialistes. Cette technologie a été développée initialement en 1986 par James Akridge, de la société américaine Eveready, dans une version à couches minces ; mais le passage à des électrodes massives n'avait jamais pu être réalisé. La mise au point d'un prototype fonctionnel pourrait cependant aboutir grâce à la découverte en 2011, par Ryoji Kanno, de l'institut de technologie de Tokyo, et ses collègues, d'un thiophosphate ($\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$) qui présente une conductivité ionique exceptionnellement élevée, comparable voire supérieure à celle d'un électrolyte liquide.

C'est aujourd'hui au tour des batteries au lithium dont l'électrolyte est solide, et non liquide, de susciter l'engouement des spécialistes