

Piles et accumulateurs au lithium

Michel Broussely* conseiller scientifique

L'utilisation du lithium comme anode de générateur électrochimique a été imaginée en premier par Hajek, dans un brevet français de 1949 [1]. Quelques années plus tard, le concept est précisé (brevet français de Herbert et Ulam [2]). Des laboratoires américains commencent des travaux de recherches au début des années 60. La Saft a compté parmi les pionniers dans ce domaine en débutant une activité de recherche significative dès 1964.

L'intérêt va aller croissant à travers le monde entier à partir de cette période pour devenir le sujet de pointe des recherches sur les générateurs électrochimiques. Par exemple, un symposium consacré spécifiquement au lithium a été institué lors des réunions d'automne annuelles de l'Electrochemical Society aux États-Unis et lors de la plupart des réunions internationales touchant à l'énergie d'origine électrochimique. Un congrès international bisannuel spécifique fut créé en 1982 à Rome, qui a connu depuis un succès grandissant. Le dernier en date a eu lieu en Allemagne en 1992, réunissant plus de 300 personnes, spécialistes scientifiques universitaires et industriels.

Compte tenu de la grande diversité des oxydants possibles associés au lithium pour constituer le couple électrochimique, la période de recherches a vu se développer de nombreuses possibilités dont un grand nombre n'ont pas abouti à des produits commerciaux, d'autres ayant vu leur durée de vie commerciale relativement courte (citons par exemple $\text{Li}/\text{Ag}_2\text{CrO}_4$, Li/CrO_x ,...), les causes pouvant être techniques ou économiques. La figure 1 représente un "arbre généalogique" des générateurs au lithium.

Quelques systèmes ont persisté et atteint une maturité technologique et commerciale. Le marché mondial des piles au lithium est de l'ordre de 600 millions de \$ US, ce qui représente 8 à 10 % du marché des sources d'énergies électrochimiques portables.

Ils peuvent se classer en plusieurs catégories :

- les piles au lithium à cathode liquide, de tension 3 V,
- les piles au lithium à cathode solide de tension 3 V ou 1,5 V.

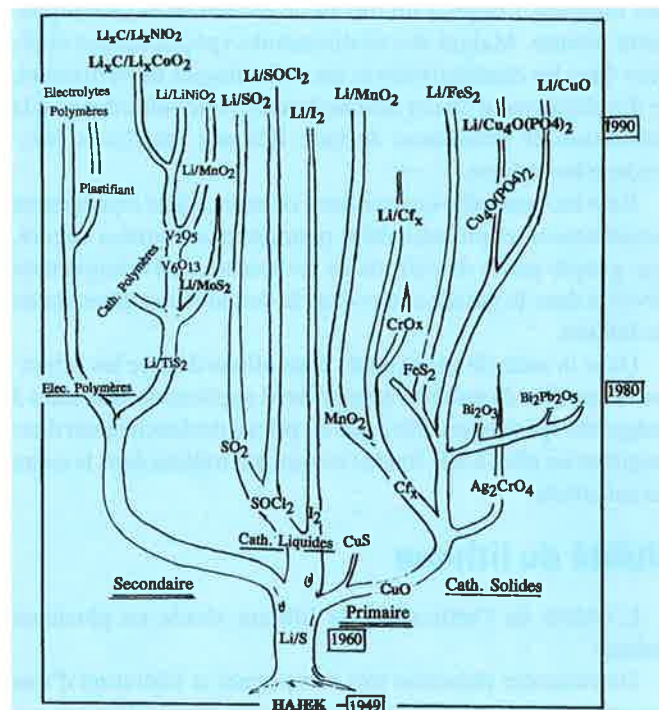


Figure 1- "Arbre généalogique" des générateurs au lithium.

Pour chacune d'entre elles, des technologies variées ont été développées en fonction des applications.

Les branches les plus récentes dans lesquelles sont encore investis des efforts de recherche très importants concernent les systèmes réversibles, dans le but de réaliser des accumulateurs à anode de lithium.

Dans cette catégorie, dont certains travaux préliminaires sont déjà anciens (début des années 70), l'activité s'est très nettement déclarée à partir de la démonstration de faisabilité faite par la société canadienne Moli Energy vers 1984.

Un développement intense des générateurs au lithium rechargeables a eu lieu au cours de la dernière décennie, produisant au passage une branche déjà morte avec le premier couple commercialisé, Li/MoS_2 , dont l'attrait énergétique était insuffisant par rapport aux systèmes existants pour surmonter un incident survenu en clientèle et lié à la sécurité du produit.

Depuis peu, un bouleversement radical s'opère avec l'apparition d'un produit basé sur le concept, pourtant anciennement

* Saft / GTA, rue Georges Leclanché, BP 1039, 86060 Poitiers Cedex 9.
Tél. : 49.55.48.29. Fax : 49.55.47.90.

formulé, d'anode à insertion. Le lithium métal disparaît au profit d'un matériau anodique d'insertion du lithium à très bas potentiel, en l'occurrence le carbone. Les conditions ayant permis à cette branche de se développer rapidement, bien que potentiellement moins intéressante en terme de densité d'énergie, sont liées à la difficulté rencontrée pour atteindre avec le lithium métal une durée de vie en cyclage satisfaisante (> 300 cycles). Une plus grande sensibilité de ce dernier vis-à-vis des problèmes de sécurité d'utilisation est aussi l'un des facteurs déterminants de cette "révision".

Le domaine des piles ou accumulateurs "tout solide" a toujours été très attractif. Le concept d'électrolyte solide minéral, toujours étudié en vue de microgénérateurs, a cependant largement cédé la place à celui de l'électrolyte polymère proposé par Michel Armand en 1979. Ce domaine a fait, et fait toujours, l'objet d'un travail de recherche et développement intense. Malgré des améliorations spectaculaires réalisées dans les conductivités et les technologies de réalisation, le développement de ces accumulateurs reste subordonné à la résolution de problèmes de base liés aux interfaces électrodes/électrolytes.

Il est incontestable que ces deux derniers sujets représentent actuellement, et probablement pour quelques années encore, une grande partie des efforts de recherche et développement investis dans le monde entier dans le domaine des générateurs au lithium.

Dans la suite de cet exposé, nous allons décrire les principales familles de produits ayant trouvé application. Les piles à usage très spécifiques telles que les piles à déclenchement thermique et les piles à sels fondus ne sont pas traitées dans le cadre de cet article.

Utilité du lithium

L'intérêt de l'utilisation du lithium réside en plusieurs points :

- Un caractère réducteur très fort permet la libération d'une énergie importante par association avec un oxydant, ce qui génère une force électromotrice élevée.
- Sa masse atomique très faible entraîne une capacité spécifique très élevée de 3860 Ah/kg, comparée par exemple au zinc, anode des piles classiques alcalines ou salines : 820 Ah/kg.
- Il est malléable et peut être mis en œuvre facilement à l'air sec.
- Thermodynamiquement instable avec tous les milieux électrolytiques, il peut former des couches passivantes de stabilité remarquable qui confèrent aux générateurs au lithium une faculté de conservation tout à fait exceptionnelle.

En contrepartie, la réactivité du lithium vis-à-vis de l'humidité rend nécessaire sa manipulation à l'air sec, dans des salles sèches ou des boîtes à gants. Ce problème a été depuis longtemps résolu et les conditions de fabrications industrielles pouvant satisfaire à cette exigence ont été mises au point.

Les propriétés attractives des piles ou accumulateurs au lithium sont, par conséquent :

- une forte densité d'énergie, massique ou volumique,
- une très bonne conservation de l'énergie en dehors des périodes d'utilisation, même à température élevée,

- une large gamme de tensions possibles et de températures d'utilisation.

Ainsi, ces générateurs répondent bien aux contraintes suivantes :

- volume restreint,
- masse limitée,
- durée d'autonomie du système importante,
- tension élevée, ou tension spécifique adaptée à une application,
- longue durée de vie,
- conditions d'environnement sévères.

Les piles

Des informations détaillées sur les différents couples étudiés ont été données de façon exhaustive dans la référence [3]. On trouvera également des informations générales dans un article de *La Recherche* [4].

Les différentes piles au lithium ayant trouvé des applications et des marchés significatifs peuvent se classer selon le matériau cathodique mis en jeu et leur technologie. Les caractéristiques résumées sont rassemblées dans le tableau 1, la figure 2 et la figure 3.

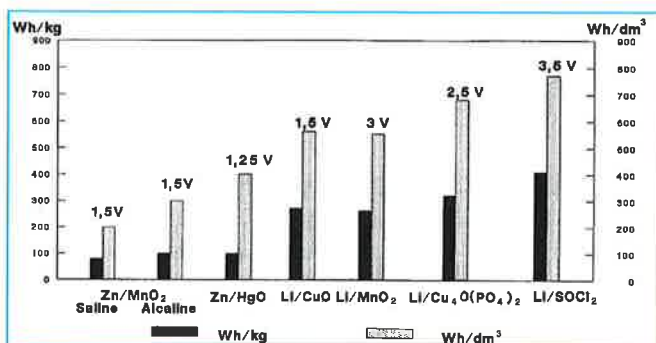


Figure 2 - Comparaison des principaux couples utilisés dans les générateurs : piles au lithium et piles classiques, en technologie cylindrique R6 (AA) de faible puissance.

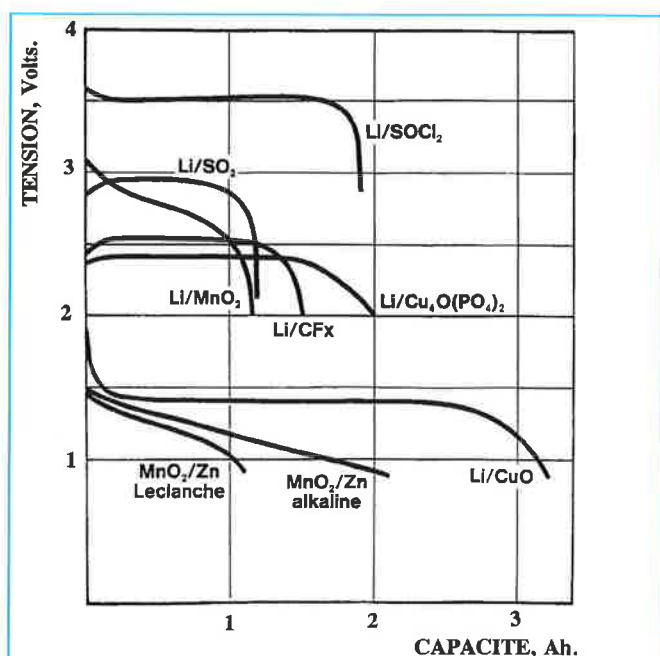
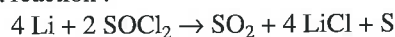


Figure 3 - Caractéristiques de décharge de quelques piles au lithium, comparées aux piles classiques, format R6 (AA).

Les piles à cathode liquide

Les piles Li/SOCl₂

Ces piles utilisent le chlorure de thionyle SOCl₂, à la fois comme matériau oxydant associé au lithium et comme solvant constituant le milieu électrolytique. La stabilité de ce système paradoxal, puisque l'oxydant est en contact direct avec le réducteur, a été découverte par J.P. Gabano en 1969. Elle est assurée par l'existence d'une couche passivante de chlorure de lithium instantanément formée à la surface du lithium par la réaction :



Cette couche confère à la pile une très bonne stabilité mais peut, lors de la mise en fonctionnement, constituer une polarisation temporaire supplémentaire connue sous le nom de *delay effect*.

La couche se détruisant lors de la décharge, la polarisation cesse plus ou moins rapidement. Des améliorations très importantes ont été apportées à ce phénomène qui peut être un handicap très important pour les applications où une forte puissance instantanée est nécessaire. Elles sont obtenues par l'addition à l'électrolyte de composés ayant une influence sur la structure de cette couche.

Les caractéristiques principales de ce système sont :

- très forte densité d'énergie, pouvant excéder 500 Wh/kg et 900 Wh/dm³,
- tension élevée : fem : 3,65 V,
- possibilité de puissance, avec une technologie d'électrodes adaptée,
- fonctionnement possible dans une large gamme de température (100 à -50 °C).

Deux technologies principales, de forme cylindrique, ont été développées. Une particularité est l'utilisation d'une traversée verre-métal pour les sorties de courant, qui entraîne une herméticité totale. En effet, les joints classiques en plas-

tique (polypropylène) sont détruits par le chlorure de thionyle.

Technologie dite "bobbin"

Il s'agit d'une technologie à électrodes concentriques, l'électrode de lithium étant le plus souvent plaquée sur la paroi du godet (*figure 4*). Elles sont adaptées pour les faibles puissances, en maximisant la densité d'énergie.

Leur forte énergie et leur tension élevée en ont fait les piles de choix pour les applications de sauvegarde de mémoire en électronique : horloges d'ordinateur, compteurs, système de sécurité..., partout où une pile de forte capacité et très grande fiabilité est nécessaire, installée pour une durée de vie très longue, en moyenne 5 ans, souvent de l'ordre de la durée de vie du système.

La tension élevée de 3,5 V en moyenne, constante pendant toute la durée de vie, est un avantage déterminant pour l'alimentation des circuits électroniques avec une seule pile.

Elles existent en plusieurs formats, principalement AA (R6) et 1/2 AA, mais aussi de forte capacité D (R20) et C (R14)(*tableau II*.) Leur "poids" représente un peu plus de 15 % du marché mondial des piles au lithium.

Technologie dite "spirale"

Les électrodes, sous forme de bandes minces, sont enroulées en spirale (*figure 5*). La surface de réaction ainsi développée permet d'atteindre avec ce couple une densité de puissance élevée tout en conservant une forte densité d'énergie (*tableau III*).

Si ces piles sont très souvent utilisées dans des batteries pour applications militaires, en particulier dans les radio-communications, elles trouvent également des applications dans le domaine civil comme les alarmes, équipements de mesure...

La large gamme de température de fonctionnement en fait un générateur utilisable dans des applications extrêmes, comme par exemple dans des balises en zone très froide (- 40

Tableau I - Caractéristiques des piles au lithium commercialisées, comparées aux piles alcalines classiques.

Matériau de cathode	Symbole	Capacité spécifique	fem V	Tension utile V	Plage de temp. °C	Pratiques Wh/kg
Carbone fluoré	CF _x	0,31 Ah/g 1,90 Ah/cc	3,0	2,5/2,8	-40/+70	300
Oxyde de cuivre	CuO	0,67 Ah/g 4,26 Ah/cc	2,4	1,2/1,5	-40/+60	300
Oxyphosphate de cuivre	Cu ₄ O(PO ₄) ₂	0,47 Ah/g 2,00 Ah/cc	2,7	2,2/2,6	-40/+175	300
Iode	I ₂	0,21 Ah/g 1,04 Ah/cc	2,8	2,5/2,7	37	230
Disulfure de fer	FeS ₂	0,89 Ah/g 4,38 Ah/cc	1,8	1,1/1,5	-30/+70	300
Dioxyde de manganèse	MnO ₂	0,31 Ah/g 1,25 Ah/cc	3,25	2,5/3,0	-40/+70	250
Dioxyde de soufre	SO ₂	0,42 Ah/g 0,60 Ah/cc	2,95	2,5/2,8	-55/+80	300
Chlorure de sulfuryle	SO ₂ Cl ₂	0,40 Ah/g 0,66 Ah/cc	3,9	3,0/3,8	-55/+150	450
Chlorure de thionyle	SOCl ₂	0,45 Ah/g 0,75 Ah/cc	3,6	2,8/3,5	-55/+100	500
Dioxyde de manganèse en milieu aqueux alcalin	Zn/MnO ₂	0,31 Ah/g 1,25 Ah/cc	1,5	1,1/1,4	-20/+50	100

Tableau II - Caractéristiques générales des piles Li/SOCl₂ faible puissance.

Pile		LS3	LS6	LS26500	LS33600	1LS6N Lithoguard	2LS6 Lithoguard
Format	IEC	1/2/R6	R6	R14	R20	Prismatic	Prismatic
ANSI	1/2AA	AA	C	D			
Caractéristiques électriques							
Capacité nominale							
C/1500/20 °C/2,0 V	mAh	850	1800	6500	14500	1800	1800
fem 20 °C	volt	3,65	3,65	3,65	3,65	3,65	7,30
Tension nominale C/700/20 °C	volt	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	6,80
Courant maxi. recommandé (rendement 50 %) 20 °C	mA	50	100	170	300	100	-
Température							
Fonctionnement	°C	-55/+85*	-55/+85*	-55/+85*	-55/+85*	-55/+85	-55/+85
Stockage	°C	-55/+85	-55/+85	-55/+85	-55/+85	-55/+85	-55/+85
Caractéristiques physiques							
Diamètre	mm	14,5	14,5	26,0	33,5	18,3 x 15,8	33,0 x 16,5
(max) ou LxH						x 61,2	x 56,0
Hauteur max	mm	25,0	50,0	50,0	61,5		
Poids	g	8,5	15,3	50	100	25	50

*100 C° possible pour des courtes périodes

à -50 °C), ou pour les mesures dans les forages pétroliers jusqu'à 120 °C, avec une technologie adaptée.

Les piles Li-SO₂

Premières des piles à cathode liquide à avoir été mises au point et industrialisées, elles se distinguent par une exceptionnelle densité de puissance. Le matériau cathodique, le dioxyde de soufre, est associé à un cosolvant, l'acétonitrile. Utilisant du bromure de lithium, cette solution électrolytique manifeste une conductivité exceptionnelle, même à très basse température.

La figure 6 montre une comparaison des couples Li-SOCl₂

et LiSO₂ sous la forme du diagramme W/Wh pour des piles de format D.

La tension de fonctionnement est plus faible que celle du Li/SOCl₂, et se situe en moyenne autour de 2,85 V.

Comme dans le cas des piles au SOCl₂, la stabilité de l'anode au contact de la solution est assurée par une couche passivante, constituée dans ce cas de Li₂S₂O₄.

Uniquement réalisées en technologie spiralée de formats variés, elles sont quasi exclusivement utilisées pour des applications militaires, en particulier aux États-Unis où ce marché s'est développé en premier. Elles sont pratiquement toujours livrées sous forme d'assemblage en batteries, dont les caracté-

Tableau III - Caractéristiques générales de piles Li/SOCl₂ de forte puissance.

Pile		LSH14	LSH14 P	LSH20	LSH20 NL	LSH20 HD
Format	IEC	R14	R14	R20	R20	R20
ANSI		C	C	D	D	D
Caractéristiques électriques						
Capacité nominale						
C/700/20 °C/2,0 V	mAh	5200	5200	13 000	13 000	
C/5/20 °C/2,0 V						10000
fem	volt	3,65	3,65	3,65	3,65	3,65
Tension	volt	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
C/700/20 °C						
Courant maxi. recommandé (rendement 50 %) 20 °C	A	1,0	1,0	3,0	3,0	4,0
Température						
Fonctionnement	°C	-55/+85*	-55/+85*	-55/+85*	-55/+85	-55/+85
Stockage	°C	-55/+85	-55/+85	-55/+85	-55/+85	-55/+85
Caractéristiques physiques						
Diamètre max.	mm	26,0	26,0	34,2	33,9	34,2
Hauteur max.	mm	50,0	50,0	61,5	63,3	61,5
Poids	g	55	55	100	105	100

*100 °C possible pour des courtes périodes

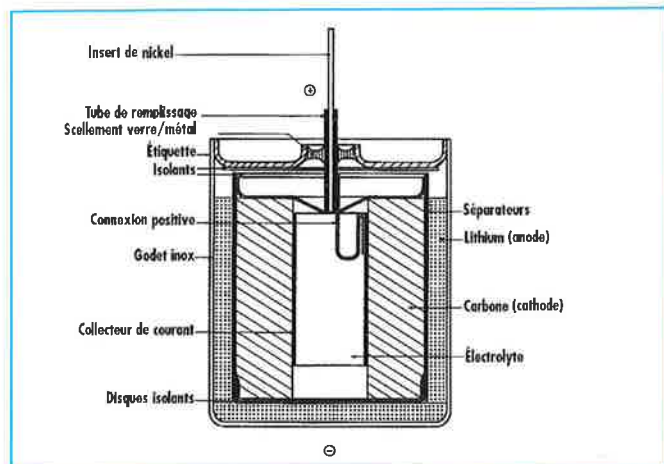


Figure 4 - Schéma de pile faible puissance.

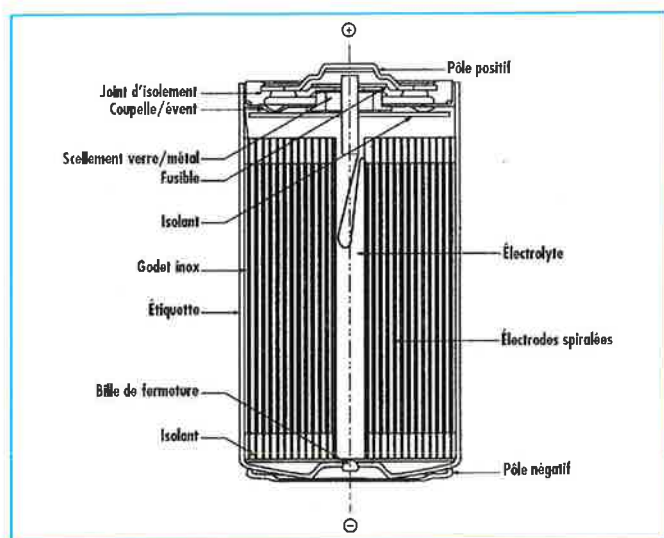


Figure 5 - Schéma de pile forte puissance.

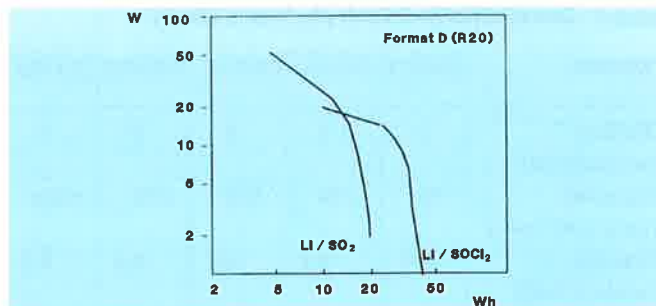
ristiques dimensionnelles et électriques sont adaptées au besoin de l'application.

Comme dans le cas des piles Li/SOCl_2 , une traversée verre-métal assure l'isolation de la borne positive.

Les piles Li/I_2

Quasi exclusivement utilisé dans les piles pour stimulateur cardiaque, ce couple met en œuvre le complexe iode/polyvinylpyridine comme matériau cathodique, en contact direct avec le lithium, ainsi recouvert d'une couche passivante d'iodure de lithium. La réaction électrochimique a la particularité de se produire à la surface même du lithium, le complexe cathodique, sous forme d'un gel, ayant une conductivité électronique suffisante. En contre-partie, la couche d'iodure de lithium produite par la décharge entraîne une croissance continue de l'impédance lors de la durée de vie, ce qui limite ce couple à des applications ne nécessitant qu'une très faible puissance. Elle peut être également considérée comme une pile à électrolyte solide LiI .

D'une densité d'énergie record (plus de 1000 Wh/L), elle a occupé la quasi-totalité du marché du stimulateur cardiaque. La technologie est très spécifique et adaptée à l'application, avec des formes épousant celle des stimulateurs, étudiées pour leur acceptabilité par le corps.

Figure 6 - Comparaison des couples Li/SO_2 et LiSOCl_2 en technologie forte puissance (format R20, 54 cm³, ~ 100 g).

Les piles à cathode solide

La constitution des piles à cathode solide fait appel à des solutions électrolytiques en solvants organiques aprotiques. Choisis dans les familles des esters et des éthers, dont les plus connus sont les carbonates de propylène ou d'éthylène, le diméthoxyéthane, le dioxolane, le tétrahydrofurane ou la γ -butyrolactone, ils sont le plus souvent utilisés en combinaison pour obtenir une association de leurs propriétés. Les solutés les plus couramment utilisés sont le perchlorate de lithium, LiClO_4 , le trifluorométhanesulfonate de lithium, LiCF_3SO_3 , le tétrafluoroborate de lithium LiBF_4 , ou l'hexafluorophosphate de lithium, LiPF_6 .

Elles existent sous différentes technologies, bouton ou cylindrique.

Les piles Li/MnO_2

C'est incontestablement le couple le plus répandu en nombre de piles fabriquées annuellement. La tension de fonctionnement se situe entre 3,2 et 2 volts, avec une variation de la force électromotrice en fonction de l'état de réduction de la cathode (figure 3).

Technologie bouton

Les premières à avoir obtenu un large succès, elles ont connu un essor important dans la deuxième moitié des années 80. Elles occupent, en nombre d'éléments, plus de 60 % de la production mondiale des piles au lithium.

Les piles de tension avoisinant 3 V ont complètement surpassé les piles lithium de 1,5 V, dont l'utilisation dans les montres avait été très sérieusement envisagée ($\text{Li}/\text{Bi}_2\text{Pb}_2\text{O}_5$, LiFeS_2 , $\text{Li}/\text{Bi}_2\text{O}_3$). L'amélioration des piles $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Zn}$, et la chute du cours de l'argent ont eu raison de cette possibilité.

Dans la gamme des piles 3 V, le couple Li/MnO_2 a par ailleurs largement surpassé le couple concurrent, plus ancien, Li/CF_x .

La technologie est très classique (figure 7). Comme dans toutes les piles de ce format, l'étanchéité est assurée par sertissage sur un joint de polypropylène faisant fonction d'isolement des polarités.

Existant dans de très nombreux formats (tableau IV), elles répondent à de multiples applications où la puissance requise est très faible. La tension élevée permet dans la plupart des cas de n'utiliser qu'une seule pile pour alimenter les circuits électroniques. Elles sont utilisées dans de nombreux appareils de la vie courante comme les montres, calculatrices, fonction de

Tableau IV - Caractéristiques générales de piles boutons Li/MnO₂.

Modèle	CR2016	CR2025	CR2032	CR2430	CR2450
Tension nominale (V)	3	3	3	3	3
Capacité nominale (mAh)	70	140	180	210	500
Courant standard (mA)	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2
Courant max. (mA)	0,5	0,5	0,5	1,0	1,0
Courant max. pulsé (mA)	3	3	3	5	5
Hauteur max. (mm)	1,6	2,5	3,2	3,0	5,0
Diamètre max. (mm)	20,0	20,0	20,0	24,5	24,5
Poids moyen g	1,7	2,5	3,0	4,0	5,0

sauvegarde de mémoire des programmeurs d'appareils domestiques...

Puisque destinées à assurer souvent des fonctions de sauvegarde, parfois pendant toute la durée de vie du produit, leurs principales qualités doivent être la fiabilité, et l'étanchéité.

Technologie cylindrique

La plus grande part des piles cylindriques Li/MnO₂ sont réalisées dans la technologie spiralée pour fournir une puissance suffisante. La fermeture de la pile est assurée par sertissage sur joint de polypropylène.

Leur intégration dans les appareils photographiques leur a permis de connaître un développement extraordinaire ces dernières années. Principalement produites au Japon, elles représentent environ la moitié du marché mondial des piles au lithium.

Tableau V - Caractéristiques générales de piles cylindriques Li/MnO₂

Modèle	CR20 .H CR-D	CR14 .H CR-C	CR6 .L CR-AA	CR2/36 .L CR-2/3AA	CR2/38 .H CR-2/3A	CR2/38 .L CR-2/3A	CR1/28 .L CR-1/2A	CR1/26 .L CR-1/2AA	CR1/31 .H CR-1/3N	CR1/31 .L CR-1/3N
Tension nominale (V)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Capacité nominale (mAh)	10Ah	5Ah	1500	1000	1100	1400	900	600	160	200
Courant standard (mA)	40	25	0,2	0,2	15	0,1	0,2	0,2	1	0,1
Courant max. (mA)	80	50	2	1,5	30	1,5	1,5	1,5	2	1
Courant max. pulsé (mA)	800	500	20	15	300	15	15	15	20	10
Hauteur max. (mm)	61,5	50,0	50,5	33,5	33,5	33,5	23,0	23,0	10,8	10,8
Diamètre max. (mm)	34,2	26,2	14,5	14,5	17,0	17,0	17,0	14,5	11,6	11,6
Poids moyen g	100	52	17	11	15	16	10	7	3,3	4

le type "H" est pour courants forts, le type "L" pour courants faibles.

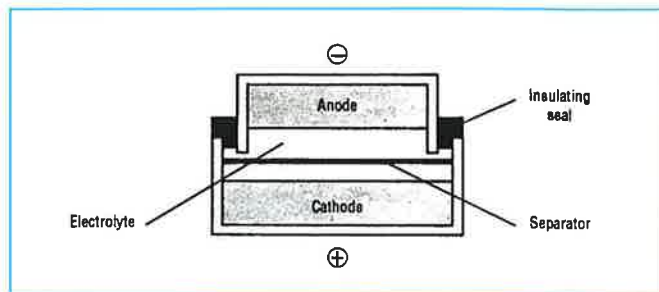


Figure 7 - Schéma de pile bouton.

Le tableau V montre les caractéristiques techniques typiques de ce type de pile. Parmi celles-ci le format 2/3A est de loin le plus fabriqué.

Les piles Li/FeS₂

Ce couple a été largement étudié il y a une dizaine d'années, en vue de l'application dans des piles boutons pour montres, pour sa tension de 1,5 V interchangeable avec les couples classiques. Il a été récemment mis sur le marché sous la forme de piles cylindriques spiralées format AA (R6) en interchangeabilité avec les piles alcalines, par exemple pour flash et appareils photo. D'une capacité de 2,5 Ah, elles apportent une autonomie beaucoup plus élevée, en particulier dans les courants forts et les basses températures.

La technologie est proche de celle des piles Li/MnO₂.

Les piles Li/CF_x

C'est l'une des premières piles commercialisées dans la technologie spiralée, au milieu des années 70. D'une tension inférieure à 3 volts, elle a progressivement cédé la place au couple Li/MnO₂. Elle est utilisée encore actuellement dans quelques applications, principalement sous la forme de piles boutons.

Autres couples

D'autres piles au lithium sont aussi fabriquées, pour des applications plus spécifiques.

Li/CuO

D'une faculté de conservation excellente (pas de perte mesurable après 15 années de stockage), ce couple de 1,5 volt trouve une utilisation dans certaines applications nécessitant une très longue durée de vie (ex : compteurs).

Li/Cu₄O(PO₄)₂

Cet autre composé du cuivre manifeste un très bon comportement vis-à-vis de certains électrolytes organiques à température élevée et permet de constituer des piles fonctionnant jusqu'à 170 °C et dont la tension est plus élevée (2,5 volts).

Li/AgV₂O_{5,5}

Ce couple est utilisé dans des applications médicales, pour défibrillateur implanté dans le corps humain.

Les accumulateurs

Accumulateurs à anode de lithium-métal

L'accumulateur au lithium a fait l'objet d'investigations depuis longtemps, en particulier dans les domaines des matériaux cathodiques et des électrolytes. D'abord orientées sur les sulfures lamellaires ou amorphes (MoS₂, TiS₂, NiPS₃ ...), les études se sont portées ensuite sur les oxydes métalliques générant des tensions de fonctionnement plus élevées. Ont ainsi été étudiés largement les couples Li-V₆O₁₃, Li-V₂O₅, Li-MnO₂, par exemple (figure 8).

Plus récemment, les matériaux cathodiques retenant particulièrement l'attention sont Li_xNiO₂ et Li_xCoO₂, dont la tension de fonctionnement élevée (3,5 V à 4 V), est génératrice d'énergie spécifique très importante. Ces matériaux peuvent être également utilisés dans les systèmes dits "rocking chair".

Les solutions électrolytiques organiques sont de même type que celles utilisées dans les piles, à base d'esters et d'éthers et de solutés, tels que LiAsF₆, LiCF₃SO₃, LiPF₆.

La principale faiblesse de ces accumulateurs concerne le rendement anodique. Lors de la recharge, le dépôt du lithium est plus ou moins dendritique. De plus, une partie du lithium déposé réagit avec le milieu pour former une couche passivante.

Le rendement est par conséquent inférieur à 1 (≈0,97 à 0,98), ce qui entraîne l'obligation, pour atteindre un nombre de cycles suffisant (200 par exemple), de construire l'accumulateur avec un excès (réserve) de lithium important, nuisant à l'énergie spécifique du générateur complet.

Par ailleurs, le dépôt dendritique tend à induire des courts-circuits dès que le séparateur présente le moindre défaut, au travers duquel une dendrite peut se propager vers la cathode.

La nature du séparateur est donc essentielle pour réaliser un accumulateur ayant quelque chance de dépasser la dizaine de cycles. Le polypropylène microporeux, dont le diamètre de pores est très faible (diamètre moyen 0,01 μ), est ainsi devenu

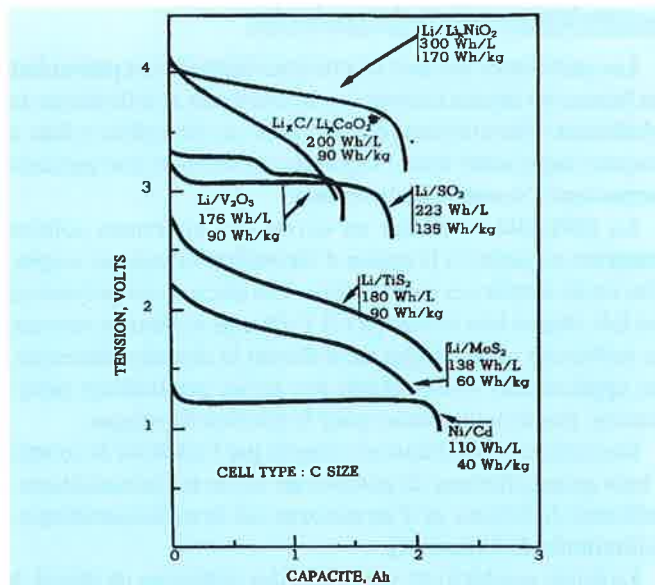


Figure 8 - Caractéristiques de quelques accumulateurs au lithium cylindriques R14. Comparaison avec le Ni/Cd. Régime C/5. * extrapolé.

le séparateur sans lequel aucun accumulateur au lithium ne peut exister.

Ce phénomène dendritique entraîne également une limitation très importante de la vitesse de charge admissible. En effet, dès que la densité de courant augmente (> 0,3 à 0,4 mA/m²), le dépôt devient très dendritique et entraîne des courts-circuits en cyclage, d'autant plus tôt que la densité de courant est élevée. Ainsi, un régime de charge de 8 à 10 heures semble-t-il représenter la limite en deçà de laquelle la durée de vie est sensiblement limitée.

Enfin, la réactivité du lithium électro-déposé s'avère être plus élevée que celle du lithium massif et la sensibilité à des situations abusives (températures élevées) se trouve exacerbée.

Il n'existe plus d'accumulateur cylindrique commercialisé actuellement. Le couple Li-MoS₂ l'a été pendant plusieurs années (85-90), principalement en format AA (R6). Cependant la densité d'énergie obtenue n'était que marginalement supérieure à celle du Ni/Cd, et voisine de celle du Ni/métal hydrure.

Il existe sur le marché des boutons au lithium rechargeables, principalement basés sur les couples Li/MnO₂ et Li/V₂O₅. L'anode est en fait l'alliage LiAl qui permet, lorsque la profondeur de cyclage est faible (1 à 10 %), d'obtenir un nombre de cycles très élevé. L'intérêt de ces accumulateurs n'est pas la densité d'énergie, mais la tension très supérieure au Ni/Cd, et la fiabilité.

Malgré les points négatifs, l'accumulateur à anode de lithium garde un attrait très important pour les densités d'énergie élevées réalisables.

Dans les développements en cours, des performances très intéressantes ont été obtenues sur des prototypes à base de Li_xCoO₂ ou Li_xNiO₂ : lorsqu'un nombre de cycles limité reste compatible avec l'application (200 cycles par exemple), des valeurs d'énergie spécifique de 170 Wh/kg et de densité d'énergie de près de 400 Wh/L ont été démontrées [5]. Des oxydes de manganèse lithiés, Li_xMnO_y, ont été également mis au point comme matériaux cathodiques [6].

Accumulateurs à électrolyte polymère

Les problèmes liés aux électrolytes liquides (en particulier les fuites) ont depuis toujours hanté fabricants et utilisateurs de générateurs électrochimiques. L'idée d'un électrolyte solide a toujours représenté dans l'esprit de ces derniers une panacée permettant d'écarter tous les ennuis.

La difficulté de mettre en œuvre des matériaux solides minéraux a conduit à la notion d'électrolyte organique souple, plus facile à maîtriser en utilisation. Les électrolytes polymères ont fait, depuis leur invention [7], l'objet de nombreux travaux de recherche et développement durant la dernière décennie, les applications visées allant des petits générateurs ultra-minces, aux accumulateurs pour la traction électrique.

La conductivité ionique est assurée par l'addition de solutés à base principalement de perchlorate ou de trifluorométhane-sulfonate de lithium, et d'un nouveau sel, le trifluorométhane-sulfonimide de lithium [8].

La faible conductivité spécifique des matériaux de départ, à base de polyoxyde d'éthylène, a été fortement augmentée à la suite de nombreux travaux de recherche dans le monde entier. Elle reste cependant encore trop faible pour une utilisation courante à la température ambiante. Plus récemment, l'addition de solvants organiques comme plastifiants a permis d'atteindre l'ordre de grandeur des conductivités spécifiques des électrolytes liquides.

La technologie nécessite la mise en œuvre des électrodes et du séparateur-électrolyte sous une forme très mince, de l'ordre de la dizaine de microns pour l'ensemble du couple.

Un des intérêts potentiels du concept est de pouvoir réaliser des générateurs de tension élevée à empilage de Volta, apparemment plus facilement qu'avec les électrolytes liquides (pas de risque de courants de fuite entre les couples d'électrodes). L'impossibilité pour les couples au lithium d'accepter la surcharge, nécessitant en pratique un contrôle de tension de fin de charge pour chaque élément, rend cependant cette éventualité plus sujette à caution.

Des problèmes de base importants restent cependant toujours à résoudre, particulièrement liés aux interfaces matières actives/électrolytes. La cyclabilité du lithium reste en particulier à améliorer, spécialement avec les électrolytes dits "plastifiés", avec lesquels une réactivité vis-à-vis du lithium, proche de celle des milieux liquides, est observée.

Accumulateurs à anode de lithium à insertion

Pour résoudre le problème de réversibilité de l'électrode de lithium, le transfert de l'ion lithium entre deux composés

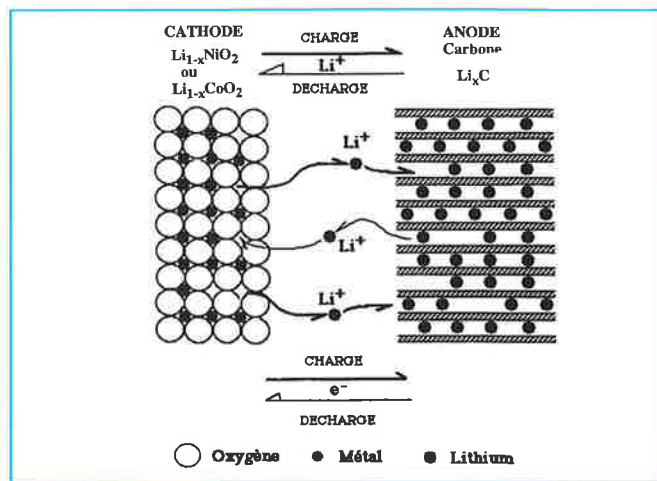


Figure 9 - Principe de l'accumulateur à anode de carbone lithié.

d'insertion, dans lesquels le potentiel chimique du lithium est différent, avait été imaginé il y a une dizaine d'années, sous le nom de *rocking chair*. Cependant, la capacité spécifique anodique théoriquement possible (3860 Ah/kg pour le lithium) se trouvait réduite dans des proportions considérables en prenant en compte la structure hôte anodique. De plus, le potentiel électrochimique du lithium dans ces composés, généralement très supérieur à celui du lithium métal, venait aggraver la baisse d'énergie spécifique.

Le graphite, dont la possibilité d'insérer du lithium entre ses plans avait été démontrée par A. Hérol [9], avait été proposé comme matériau anodique [10]. Cependant, ce concept d'électrode n'avait pas été exploité, compte tenu des médiocres résultats alors obtenus, dus à la mauvaise réversibilité de la réaction, la co-insertion de solvant détruisant rapidement la structure du matériau.

Toutefois, l'espoir d'atteindre rapidement une bonne réversibilité de l'anode de lithium devenant de plus en plus mince, des travaux ont repris dans ce domaine.

Ainsi, la firme japonaise Sony a démontré la faisabilité et commercialisé récemment un accumulateur à anode de carbone lithié pour ses propres applications (téléphone portable, puis caméra vidéo). Le couple utilisé est $Li_xC/Li_{1-x}CoO_2$, sous l'appellation de "lithium-ion". Le concept de ce type de générateur est décrit sur la figure 9.

La présence d'une couche de passivation suffisamment stable à la surface du carbone lithié est la clé du fonctionnement de cette électrode. Cette couche autorise toutefois le passage de l'ion lithium, lors de la charge et de la décharge. La réversibilité devient très bonne et un millier de cycles peuvent être obtenus.

Tableau VI - Caractéristiques comparées d'accumulateurs (petites dimensions).

Système électrochimique	Ni/Cd	Ni/MH	Lithium	$Li_xC/Li_{1-x}CoO_2$ actuel	Li_xC futur
Tension	1,2 V	1,2 V	2,8 à 3,9 V	2 à 3,6 V	2 à 3,6 V
Nombre de cycles	1000	>500	100/200	1000	1000
Charge rapide	+++	++	-	+	+
Puissance	++	++	+	+	+
Auto décharge	—	—	++	-	-
Énergie volumique	120 Wh/dm ³	160 Wh/dm ³	300 Wh/dm ³	200 Wh/dm ³	250 Wh/dm ³
Énergie massique	45 Wh/kg	50 Wh/kg	170 Wh/kg	90 Wh/kg	120 Wh/kg

La diffusion du lithium dans le matériau, facilitée par une technologie d'électrode adaptée, permet des vitesses de charge de l'ordre de 1 heure, ce qui est totalement impossible pour le lithium métal compte tenu des courts-circuits provoqués par les dendrites. L'utilisation de carbone lithié chimiquement se heurte à la réactivité de ce dernier lors de la mise en forme des électrodes. La fabrication de l'accumulateur avec un matériau cathodique sous sa forme réduite, chargée en lithium, permet de surmonter cette difficulté. Ainsi le carbone est lithié lors de la première charge.

Les matériaux de type Li_xMO_2 (M= Co, Ni, Mn) sont parfaitement adaptés pour ce système.

Actuellement fabriqué sous forme cylindrique de petites dimensions, cet accumulateur est susceptible de trouver dans l'avenir de nombreuses applications, dans des formes très variées, si un certain nombre de propriétés électrochimiques se trouvent améliorées. La densité d'énergie, par exemple, est susceptible d'être notablement augmentée, par l'amélioration des caractéristiques des carbones (rendement au premier cycle, capacité spécifique) et des électrolytes associés.

Le tableau VI montre les caractéristiques générales comparées de différents systèmes. Si le système au carbone lithié reste un peu en retrait par rapport au lithium, ses performances actuelles et futures représentent une amélioration très significative par rapport aux meilleurs nouveaux systèmes en milieu aqueux, comme le nickel/hydrure métallique.

Bibliographie

- [1] J Hajek J., brevet français, 8.10.1949.
- [2] Herbert D., Ulam J., brevet français, 26.11.1957.
- [3] *Lithium Batteries*, édité par J.P. Gabano, Academic Press, Londres, 1983.
- [4] Sarrazin C., Les piles au lithium, *La Recherche*, 1991, 229, p.170.
- [5] Broussely M., Pertion F., Bodet J.M., Labat J., Staniewicz R., Romero A., *J. of Power Sources*, 1993, 43, p.209.
- [6] Humbert M.A., Biensan P., Broussely M., Lecerc A., Dollé A., Ladhilly A., *J. of Power Sources*, 1993, 44, p.681.
- [7] Armand M.B., Chabagno J.M., Duclot J.M., *Fast Ion Transport in Solids*, Elsevier North Holland, Amsterdam, 1979, p.131.
- [8] Armand M., Gauthier M., Muller D., brevet français, 86 15114 du 30.10.1986.
- [9] Guérard D., Hérold A., *Carbon*, 1975, 13, p.337 ; Billaud D., Hérold A., *Carbon*, 1979, 13, p.183.
- [10] Yazami R., Touzain P., *Journal of Power Sources*, 1983, 9, p. 365.



SOCIETE CONTINENTALE
PARKER

LITHIUM
et sels de **LITHIUM**

CÉSIUM
et sels de **CÉSIUM**

ORGANO-LITHIENS :
butyl-lithium,
méthyl-lithium,
phényl-lithium.

ORGANO-MAGNÉSIENS :
bromure
d'éthylmagnésium,
chlorure de
vinylmagnésium,
de méthylmagnésium,
etc.

HYDRURES :
hydrure de lithium
aluminium,
borohydrure sodium,
hydrure sodium, etc.

ALCOOLATES :
méthylate lithium,
tert-amylate sodium,
tert-butylate sodium,
etc.

P **PARKER**
DIVISION SPÉCIALITÉS CHIMIQUES

51, rue Pierre - BP 310
92111 CLICHY CEDEX
Tél. : (1) 47 15 38 90
Fax : (1) 47 39 13 32