

Les accumulateurs au lithium : une journée d'étude

Paris, 5 décembre 1996

Marius Chemla* professeur, président du groupe Électrochimie

Summary : *A workshop on lithium batteries*

The last meeting of the SFC Electrochemistry group has been concerned with rechargeable lithium batteries development. Numerous applications of those high density energy electrochemical generators have been considered, especially in the field of electrical vehicles design.

Mots clés : *Accumulateurs, lithium, composés d'intercalation.*

Key-words : *Batteries, lithium, inclusion compounds.*

Le groupe Électrochimie de la Société Française de Chimie, en coopération avec la Société Française des Thermiciens, a organisé une Journée d'études sur les accumulateurs au lithium. Ce colloque, qui s'est tenu le jeudi 5 décembre 1996 à l'amphithéâtre Gaston Planté au Conservatoire National des Arts et Métiers (Paris), a connu un grand succès puisque plus de 180 ingénieurs et chercheurs ont participé à cette réunion.

Il est vrai que la mise au point de ces générateurs électrochimiques rechargeables à haute densité d'énergie apporte une réelle avancée dans le domaine de toute l'électronique portable qui se développe avec une grande rapidité. Mais, en outre, ces générateurs provoqueraient une forte discontinuité dans le grand projet international prioritaire consacré au véhicule électrique qui contribuerait grandement aux économies d'énergie, à la préservation des ressources naturelles en hydrocarbures, ainsi qu'à la lutte contre la pollution des grandes agglomérations urbaines.

Les exposés ont été classés dans quatre thèmes principaux :

- 1) Conception générale et sécurité.
- 2) Évolution au cours des cyclages.
- 3) Modélisation et intercalation.
- 4) Matériaux électrolytes.

Une excellente description de la problématique actuelle des générateurs portables est présentée dans la première

conférence « Performances d'un accumulateur au lithium-carbone « lithium-ion » pour véhicule électrique ». Les travaux réalisés par l'équipe de la Saft, dénommée Advanced and Industrial Battery Group, constituent une avancée considérable dans les batteries à haute densité d'énergie. En effet, le couple Li-MnO₂ possède une densité d'énergie théorique de 850 Wh/kg par comparaison aux 190 Wh/kg pour le couple classique Cd-Ni. Il en résulte une densité d'énergie réelle de la batterie complète de 161 Wh/kg pour le couple Li-MnO₂, ou mieux encore 191 Wh/kg pour le couple Li-NiO₂, à comparer à l'énergie réelle de 40 Wh/kg pour la batterie Cd-Ni. L'emploi de Li métal pur à la négative (excellent pour les piles) n'est pas favorable pour les accumulateurs. En effet, à la recharge, la couche de passivation produite par le solvant à un effet surfactant qui favorise le dépôt de microparticules de métal, isolées les unes par rapport aux autres, ce qui crée du lithium exclu. C'est pourquoi, la formation d'un composé d'insertion du Li dans le carbone est très favorable et

permet d'atteindre 1 200 cycles de charge et décharge. De même, l'électrode positive est formée d'un oxyde métallique, dans un état de valence élevée, dont la structure est stabilisée par l'incorporation d'ions lithium au cours de la décharge. Cette batterie formée à partir de graphite à la négative et de LiNiO₂ à la positive est baptisée aux États-Unis système « rocking chair » en raison du transfert d'insertion de l'élément lithium entre NiO₂ et C. Cette batterie développée par la Saft permet une forte puissance et peut supporter 1 200 cycles même en régime de charge et décharge très rapide à C/2 ou même à C. Des batteries prismatiques de 100 Ah, de poids à peine supérieur à 3 kg, conservent quasiment l'intégralité de leur énergie lorsqu'elles sont utilisées à haute densité de courant.

Un intérêt particulier de ce type de générateur est lié au fait que la tension en circuit ouvert varie en fonction de l'état de charge de la batterie, ce qui est très important pour la connaissance de l'énergie disponible à tout instant. Cette caractéristique n'est pas toujours véri-

* Université Pierre et Marie Curie, Laboratoire d'électrochimie, BP 51, bât. F 74, 75252 Paris Cedex 05. Tél. : 01.44.27.31.17. Fax : 01.44.27.38.34.

fiée pour les autres couples, ce qui pose le problème de la réalisation de l'équivalent d'une « jauge à essence ».

A partir de ce principe, différents modèles sont réalisables, par exemple sous forme d'enroulement de feuilles minces comme cela est proposé par une association de Bolloré avec EDF et le CEA. C'est pourquoi de nombreux travaux sont consacrés à la constitution de séparateurs ou d'électrolytes sous forme de feuillet de polymère imprégné de solvant afin d'y inclure les constituants ioniques. Quelle que soit la configuration, la structure se doit d'être parfaitement étanche à l'atmosphère environnante en raison de la présence de lithium élémentaire susceptible de subir, lors d'un endommagement accidentel, un échauffement très rapide pouvant aller jusqu'à l'inflammation. De nombreux essais faisant intervenir des traitements parfois brutaux sont alors nécessaires afin de s'assurer du respect des normes de sécurité en vigueur.

Ce programme de développement, au premier abord orienté vers des objectifs très appliqués, induit évidemment de nombreuses recherches fondamentales : nous citerons, par exemple, la détermination des structures d'insertion par diffraction d'électrons ou de rayons X, le rôle important des défauts d'empilement, le mécanisme de croissance dendritique du lithium à la négative, l'examen en microspectrométrie Raman des différentes espèces formées aux électrodes, les capacités d'autres oxydes métalliques comme V_2O_5 , CoO_2

ou $LaNb_2O_7$, ou encore les propriétés de transfert thermique lors d'un fonctionnement à haute puissance instantanée. En outre, des études du mécanisme d'insertion dans les phases solides orientent les recherches de chimie inorganique vers des modes de préparation des oxydes métalliques à réactivité contrôlée. Il en est de même pour la mise au point de méthodes de synthèse des constituants d'électrolytes utilisant $LiPF_6$ dans des solvants comme l'éthylène carbonate ou le propylène carbonate.

En raison de la haute réactivité du lithium élémentaire, même à l'égard des solvants organiques, la cinétique d'autodécharge de ces batteries exige un contrôle rigoureux. Ce processus néfaste est heureusement inhibé par la formation d'une couche de passivation, extrêmement protectrice, à l'interface des électrodes avec l'électrolyte. La réaction d'autodécharge peut intervenir aussi bien à l'électrode positive du fait du haut pouvoir oxydant des composés $LiMO_2$, soit au contact du lithium à l'électrode négative. Antérieurement, cette couche de passivation avait été attribuée à la formation de sels de lithium insolubles. Cependant, des hypothèses avaient été avancées selon lesquelles des réactions simultanées sur sites anodiques et cathodiques intervenaient lorsque la batterie est maintenue à son potentiel de repos. Ces hypothèses sont aujourd'hui bien confirmées par des études de spectroscopie infrarouge *in situ*, qui témoignent de la formation de composés organiques iso-

lants résultant de la décomposition du solvant. Il s'ensuit que l'optimisation de ce processus conduit à de nombreuses recherches spécialisées soit pour encapsuler les constituants d'électrodes, soit pour établir de nouvelles formulations de polymères, de solvants ou de choix de composés salins comme électrolytes. Ce domaine a nettement contribué à établir des liens de coopération entre les électrochimistes et les spécialistes de la chimie macromoléculaire pour réaliser des polymères dont les propriétés chimiques et mécaniques soient bien adaptées à la confection de générateurs à haute performance.

Pour conclure, il nous semble constater, au travers des nombreux résultats présentés au cours de cette journée, un développement impétueux des recherches dans ce domaine sensible, une collaboration étroite et fructueuse entre l'industrie et les organismes publics, une créativité des ingénieurs et scientifiques français qui aboutit à de nouveaux types de générateurs électrochimiques mis à la disposition du grand public dans un avenir presque immédiat. Il nous est agréable de remercier les pouvoirs publics et les organismes qui contribuent au soutien de ce programme particulièrement important : l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise des Énergies, la Commission européenne, les constructeurs automobiles, le ministère de l'Industrie, le ministère de la Recherche, le Predit ainsi que les différents conseils régionaux.

EXPERIENCE, FIABILITE DES PRODUITS, EFFICACITE DU S.A.V. DES SOLUTIONS ADAPTEES A VOS BESOINS POUR LE CONTROLE EN LIGNE DE VOS PROCEDES

- Analyseurs multicomposants par FTIR/FTNIR et NIR pour liquides et gaz
- Mesure de concentration/densité par réfractométrie et ultrasons
- Viscosimètres
- Spectromètres UV-visible
- Turbidimètres, colorimètres, fluormètres
- Analyseurs de particules en suspension - Analyseurs de gaz toxiques
- Capteur d'humidité par RF et IR.

FINETECH SARL. ZAC de Mercières 60200 COMPIEGNE - Tél. 03.44.23.13.14 - Fax : 03.44.23.16.65