

Le stockage électrochimique de l'énergie

Apport des batteries lithium-ion

Sylvain Franger, Charlotte Benoit, Romuald Saint-Martin

Résumé L'un des grands défis du XXI^e siècle consiste en la maîtrise d'énergies nouvelles et propres à l'échelle de la planète, car il est nécessaire de réduire de façon drastique notre dépendance aux énergies fossiles, génératrices de gaz à effet de serre. Plusieurs solutions complémentaires sont envisagées. En particulier, les énergies renouvelables (solaire, éolienne, hydraulique, géothermique, marémotrice...) doivent être davantage développées. Dans le secteur de l'automobile, il s'agit également de combler les besoins en pétrole, alors que dans le même temps, le nombre de véhicules en circulation augmente indéniablement. Pour cela, les piles à combustible sont considérées comme le choix à privilégier à long terme. Cependant, cette technologie doit surmonter de nombreux freins techniques et économiques et les dispositifs hybrides continuent donc d'être développés. Les systèmes de stockage électrochimique de l'énergie et notamment les accumulateurs Li-ion contribuent, depuis près de deux décennies, à l'essor considérable des équipements électriques portables. Ils doivent cependant être encore améliorés pour répondre efficacement aux besoins du secteur automobile et des nouveaux dispositifs nomades.

Mots-clés **Stockage de l'énergie, véhicule électrique hybride, batteries Li-ion rechargeables, matériaux d'électrode, chimie du solide.**

Abstract **The electrochemical energy storage: contribution of the rechargeable lithium-ion batteries**
One of the XXIth century big challenges consists of the control, at the planet scale, of new and clean energies. It is necessary to reduce, in a drastic way, our dependency to fossil energies as they produce greenhouse effect gases. Several complementary solutions have to be considered. In particular, the renewable energy sources (solar, wind, hydraulic, geothermal, tidal power) have to be more developed. In the car industry field, it is also a question of filling out the oil requirements, knowing that in the same time, the number of vehicles unquestionably increases. In that way, the fuel cells are regarded as the choice to privilege in the long term. However, this technology has to overcome numerous technical and economic problems and hybrid electric equipments will continue so to be developed. The electrochemical energy storage systems, and especially the Li-Ion batteries, contribute, for nearly two decades, with the considerable rise of the portable electric components. They have however to be still improved to effectively meet the needs for the automobile sector as well as for the new portable devices.

Keywords **Energy storage, hybride electric vehicle, Li-ion rechargeable batteries, electrode materials, solid state chemistry.**

L'énergie est indispensable au développement de toute société humaine et, depuis toujours, l'Homme n'a eu de cesse d'exploiter toute source d'énergie utile à son mode de vie (feu, vent, soleil...). La demande énergétique est restée faible jusqu'à la révolution industrielle, où le charbon (source relativement concentrée d'énergie) a permis un très rapide développement des moyens de production, remplaçant petit à petit les sources d'énergie primaires traditionnelles. Le pétrole et le gaz naturel ont ensuite très rapidement rejoint le charbon et aujourd'hui, ces trois combustibles fossiles représentent les trois-quarts de la consommation mondiale d'énergie, le quart restant étant essentiellement supporté par l'énergie nucléaire.

L'augmentation de la production industrielle et l'essor considérable des transports (terrestres, maritimes, aériens), couplés aux besoins domestiques (notamment pour le chauffage), ont nécessité l'utilisation de quantités considérables d'énergies fossiles (*tableaux I et II*) engendrant progressivement des effets pervers sur l'environnement, soit directement

soit sous forme de pollutions (dégradation de la qualité de l'air des grandes agglomérations, marées noires...), soit indirectement avec l'émission massive de gaz à effet de serre.

Tableau I - Consommation française d'énergie finale par activité en 2004 (source : ADEME).

*millions de tonnes équivalent pétrole ; **chauffage, électricité spécifique, eau chaude sanitaire et cuisson ; ***les 29 pays industrialisés membres de l'OCDE consomment 5 100 Mtep par an d'énergie primaire, alors que le reste du monde ne consomme que 4 600 Mtep (1/3 de la population mondiale n'a ainsi toujours pas accès à une quelconque forme d'énergie autre que la biomasse traditionnelle, essentiellement le bois).

Domaines d'activité	Consommation (Mtep*)	Consommation (%)	Émission de CO ₂ (% , année 2002)
Transports	51	28,8	28,1
Industries manufacturières	37	20,9	22,0
Matières premières	16	9,1	
Résidentiel et tertiaire**	70	39,5	36,0
Agriculture	3	1,7	10,5
	177***		

Tableau II - Réserves énergétiques mondiales d'origine fossile (source : Observatoire des énergies).

Énergies fossiles	Part dans la consommation d'énergie mondiale (% , année 2002)	Réserves prouvées (sur la base de la consommation mondiale en 2002)
Charbon	24 (4,5 en France)	> 260 ans
Pétrole	36,5 (36,2 en France)	~ 50 ans
Gaz naturel	23 (14 en France)	~ 65 ans

La prise de conscience progressive, au niveau international, des risques de changement climatique et des conditions nécessaires à un développement durable de la planète, a ouvert incontestablement la voie aux nouvelles technologies de l'énergie.

De plus, au-delà de ces impacts environnementaux, la dépendance énergétique en combustibles fossiles, du fait de la concentration des réservoirs naturels dans peu de pays, (localisés essentiellement au Moyen-Orient et en Afrique du Nord) et ses conséquences politiques (accès pérennes aux sources), économiques (prix du baril de pétrole) et sociales (conflits, guerre du Golfe) ont décidé les dirigeants occidentaux à diversifier les sources d'énergie et à favoriser les productions locales (*tableau III*).

Tableau III - Évolution de la consommation d'énergies fossiles entre 1973 et 2002 (source : Observatoire des énergies).

Énergies fossiles	Années	Part dans la consommation d'énergie mondiale (%)	Part dans la consommation d'énergie en France (%)
Pétrole	1973	46	70
	2002	36,5	36,2
Gaz naturel	1973	15,5	7,7
	2002	23	14

En outre, et quels que soient les chiffres avancés, les sources fossiles ne sont pas inépuisables et même s'il en reste suffisamment pour subvenir aux besoins du proche futur (*tableau II*), il est de toute façon indispensable de dégager rapidement des solutions alternatives et durables afin de palier un manque qui paraît inéluctable. Jusqu'à présent, l'utilisation quasi exclusive des combustibles fossiles a pu se justifier par leur abondance relative, leur pouvoir énergétique important, mais surtout par leur facilité à être distribués et stockés.

Il est en effet plus contraignant et délicat d'utiliser par exemple l'énergie du soleil, qui d'un côté nécessite des équipements de conversion encore onéreux (cellules photovoltaïques, chauffe-eau solaires) et reste de plus une source intermittente. On pourrait bien entendu faire le même constat avec l'énergie éolienne ou marémotrice. Néanmoins, ces énergies renouvelables constituent une piste réellement séduisante. Pour qu'elles deviennent véritablement compétitives, mais surtout utilisables « à la demande », il est toutefois nécessaire de les coupler avec des systèmes de stockage permettant d'emmagasiner une partie de l'énergie produite et de la restituer lorsque la source primaire ne peut plus fonctionner (interruption momentanée ou de longue durée). En matière de recherche et d'innovation, l'objectif poursuivi dans ce domaine est d'amener ces systèmes à des niveaux de performance et de coût compétitifs (*tableau IV*). En effet, le stockage de l'électricité par exemple a toujours

Tableau IV - Coût de l'électricité suivant différentes filières (sources : ministère de l'Économie, des Finances et de l'Industrie, PNUD et DGEMP).

*les fourchettes (établies pour la France, en 2003) correspondent à la diversité des coûts de production selon les variantes technologiques, les sites et la taille des installations.

Filières de production	Coût* (HT, en centimes d'euro/kWh)
Solaire (photovoltaïque)	25 - 125
Éolien	5 - 13
Hydraulique	2 - 10
Charbon	3,7 - 4
Nucléaire (fission)	3,2 - 3,5

été le point faible de la filière énergétique. C'est sur ce plan que des percées technologiques peuvent avoir les retombées les plus déterminantes.

Les batteries lithium-ion

Aujourd'hui, les systèmes de stockage de l'énergie les plus performants et les plus fiables sont les accumulateurs électrochimiques. Parmi cette classe de générateurs, les batteries au lithium sont les plus intéressantes (*tableau V*), ces dernières présentant en effet la particularité d'offrir les densités d'énergie massique et volumique les plus importantes à l'heure actuelle [1-3] (voir *encadré*).

Au début des années 80, les premières batteries au lithium commerciales (Molicel) étaient constituées de deux électrodes particulières : Li métal et MoS₂ (disulfure de molybdène). Les accumulateurs Molicel (600 mAh) ont ainsi équipé certains téléphones mobiles entre 1987 et 1989. Malheureusement, ils ont dû être retirés du marché après un accident survenu au Japon. Ce système possédait en effet un inconvénient majeur : lors de la recharge de la batterie, les ions lithium de l'électrolyte se réduisent pour redonner du lithium métallique et celui-ci se dépose sous forme d'excroissances (dendrites) qui peuvent traverser la solution électrolytique et viennent ainsi en contact avec l'autre électrode, réalisant par là-même un court-circuit. La quantité de charges, échangée quasi instantanément lors de ce phénomène, est telle que l'échauffement local qui en résulte, particulièrement intense, peut initier l'inflammation de l'électrolyte organique et finalement conduire à l'explosion de la batterie.

De tels problèmes de sécurité ont donc immédiatement orienté les recherches vers des systèmes plus sûrs, ne comportant plus de lithium métallique jugé trop réactif. C'est dans ce contexte que les premières batteries lithium-ion ont été commercialisées par Sony en 1991, et depuis, leur importance n'a fait que croître sur le marché de l'électronique portable, notamment pour la téléphonie mobile et les micro-ordinateurs.

Dans ces systèmes, la technologie couramment rencontrée repose sur l'utilisation de deux électrodes particulières : graphite et LiCoO₂ (oxyde de cobalt lithié). L'originalité du dispositif électrochimique est qu'ici les deux électrodes peuvent insérer-désinsérer réversiblement des ions lithium. En d'autres termes, lorsque la batterie fonctionne, tout se passe comme si les ions lithium étaient échangés d'une électrode à l'autre (on parle d'ailleurs parfois de système « rocking-chair » pour rendre compte de ce processus particulier). Il n'y a plus de formation de lithium

Encadré

Les batteries lithium-ion

Les batteries au lithium présentent la particularité d'offrir les densités d'énergie massique et volumique les plus importantes à l'heure actuelle. Ceci est rendu possible par l'emploi d'un réducteur puissant à l'électrode négative, le lithium, qui possède le potentiel standard le plus négatif ($E^\circ = -3,05 \text{ V/ENH}$) et une densité moitié de celle de l'eau ($\rho = 0,53 \text{ g.cm}^{-3}$). Il possède surtout la meilleure capacité faradique par unité de masse ($3,86 \text{ Ah.g}^{-1}$ contre seulement 0,26 pour le plomb par exemple).

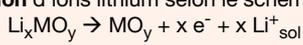
La figure ci-après résume le principe de fonctionnement d'un accumulateur au lithium. Elle montre que pendant la décharge (c'est-à-dire lorsque l'accumulateur délivre du courant), l'électrode négative (anode au lithium) fournit des ions Li^+ selon la réaction :



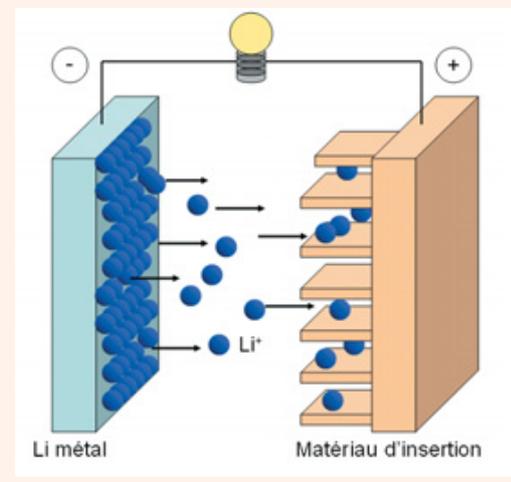
Dans le même temps, le matériau composant l'électrode positive (cathode formée d'un oxyde de métal de transition du type MO_y) va subir une réduction. Le métal M va ainsi passer du degré d'oxydation (n) au degré ($n-1$) et pour conserver l'électroneutralité du cristal constituant le matériau cathodique, des ions Li^+ de l'électrolyte vont s'insérer, selon le processus électrochimique :



Inversement, pendant la recharge (c'est-à-dire lorsque l'accumulateur fonctionne en mode « récepteur »), la réaction électrochimique à l'électrode de lithium devient $\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$ (réduction des ions lithium de l'électrolyte) et, à l'autre électrode, on observe la réoxydation du métal M. Celle-ci s'accompagne, pour les mêmes raisons d'électroneutralité au sein du matériau, d'une désinsertion d'ions lithium selon le schéma :



Ces matériaux d'électrode positive doivent donc pouvoir insérer/désinsérer réversiblement des ions Li^+ . Les performances d'un accumulateur dépendent notamment de l'aptitude du matériau cathodique à accueillir un large taux d'ions lithium ainsi que de la diffusion de ces ions au sein de sa structure. Ces paramètres sont en effet déterminants pour la puissance délivrée par l'accumulateur.



Principe de fonctionnement d'un accumulateur au lithium métal (représenté ici en décharge).

métallique au sein de la batterie et par conséquent, la probabilité d'observer un phénomène de court-circuit interne est fortement diminuée.

À l'heure actuelle, les densités d'énergie accessibles avec ces systèmes (première génération de batteries lithium-ion) sont de l'ordre de 550 mAh à 2,5 Ah pour les applications portables et environ 45 Ah pour les applications stationnaires. De nouveaux secteurs entrent en scène avec l'introduction d'une seconde génération d'accumulateurs Li-ion. C'est le cas pour le marché du véhicule hybride électrique (VHE), qui est en plein développement depuis l'avènement de la Toyota Prius en 1998. En 2006, 384 000 véhicules de ce type ont été commercialisés (78 % de marque Toyota), correspondant à un marché de 600 millions de dollars. La prévision de production annuelle de véhicules hybrides est de 1,1 millions

à l'horizon 2010 et de 2 millions en 2015. Les VHE actuels utilisent des accumulateurs de type nickel-métal hydrure (Ni-MH) (tableau V).

Cependant, cette technologie est désormais à maturité (système borné à 1,3 kW/kg) et présente un certain nombre de limitations (problème de puissance à basse température, rendement de charge très affaibli dès 50 °C, durée de vie limitée, forte tension sur les prix due à la hausse du nickel et du cobalt – deux éléments présents en abondance dans les batteries Ni-MH) qui vont nécessiter à terme l'utilisation d'une autre filière d'accumulateurs. Un certain nombre de points laissent prévoir la pénétration prochaine (~ 2010) d'un système Li-ion pour ces applications VHE :

- meilleures performances des batteries au lithium (2,0 kW/kg) ;
- rendement énergétique élevé ;

Tableau V - Caractéristiques moyennes de quelques accumulateurs électrochimiques commerciaux (état chargé, prêt à l'emploi).

*Ni-Cd : batterie nickel-cadmium (utilisée dans l'outillage portatif par ex.) ; **Ni-MH : batterie nickel-métal hydrure (utilisée dans les appareils photo numériques par ex.).

Caractéristiques		Pb acide	Ni-Cd*	Ni-MH**	Li-ion
Constituants	Anode	Pb	Cd	LaNi_5H_6	LiC_6
	Cathode	PbO_2	NiOOH	NiOOH	$\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$
	Électrolyte	$\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (aq)}$	KOH (aq)	KOH (aq)	$\text{LiPF}_6 \text{ (org)}$
Tension unitaire à vide (V/élément)		2	1,3	1,2	3,5
Puissance spécifique (W.kg^{-1})		90	200	200	250
Énergie spécifique (Wh.kg^{-1})		40	65	80	170
Autodécharge (%/mois)		20	10 (+ effet mémoire)	30	très faible (< 5 %)
Rechargeabilité (nombre de cycles)		1 000	2 000	1 500	1 500
Températures d'utilisation (°C)		- 20 à + 50	- 40 à + 50	- 20 à + 50	- 10 à + 70
Coût (euro/Wh)		0,1	0,5	0,6 à 0,9	0,4 à 1

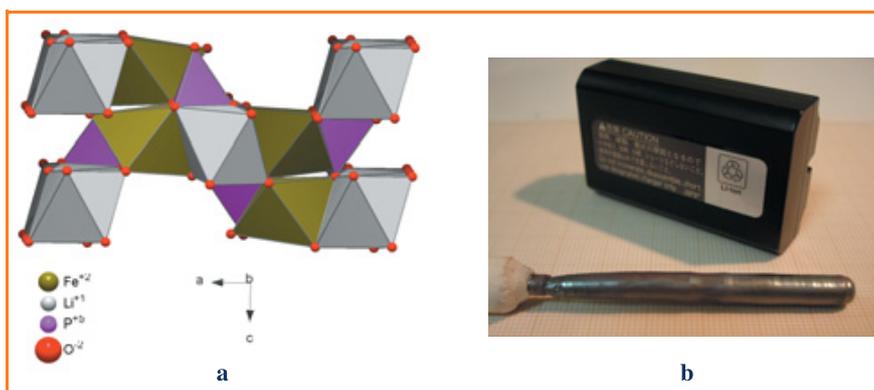


Figure 1 - (a) Structure cristalline et (b) monocristal (obtenu par fusion de zone) de LiFePO_4 .

- tension unitaire de cellule plus élevée ($> 3 \text{ V}$ contre $1,2 \text{ V}$ pour le Ni-MH), nécessitant moins d'éléments en série (gain conséquent en termes de masse, de volume et de prix).

Notons toutefois qu'il est peu envisageable que le développement d'un système Li-ion soit à l'identique de celui développé pour la filière portable. C'est la raison pour laquelle une version Li-ion pour le véhicule n'est présente qu'à l'horizon 2010. En effet, les contraintes de coût et de volume de production, de performances en puissance et de sûreté imposent l'abandon, entre autres, du composé actif d'électrode positive LiCoO_2 utilisé jusqu'à présent.

Une alternative prometteuse réside dans la famille des phosphates (qui sont déjà connus pour être peu coûteux, peu réactifs et peu toxiques). Un double intérêt d'efficacité et de respect de l'environnement fait désormais du composé LiFePO_4 (figure 1) un matériau phare pour la nouvelle génération de batteries lithium-ion [4-10]. Toutefois, ce composé reste pénalisé par une conductivité globale encore trop limitée pour des applications à température ambiante. Néanmoins, la génération d'une fine couche de carbone conducteur à la surface des grains permet une amélioration notable de la conductivité électronique du matériau et le contournement de la très faible conduction ionique passe par la réduction des tailles de particules de matière active. En effet dans un grain, le volume efficace pour la diffusion du lithium (surtout si elle est très lente) est d'autant plus élevé que la particule est petite.

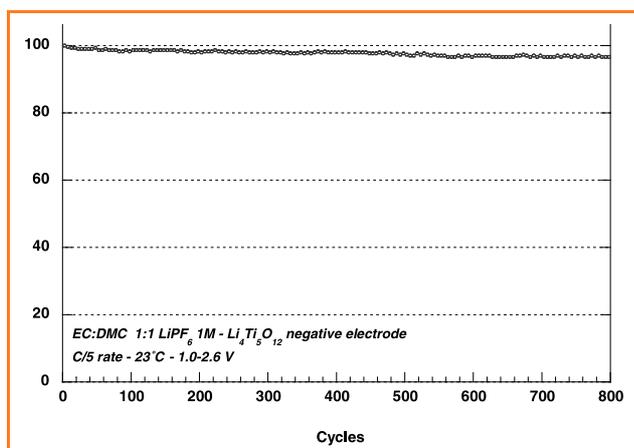


Figure 2 - Excellentes performances du matériau LiFePO_4 en tant que composé d'insertion du lithium, dans une batterie Li-ion de type commerciale (l'évolution de la capacité initiale de la batterie, au cours des cycles successifs de charge-décharge en 5 heures, montre une perte inférieure à $0,01 \%$ par cycle).

Un important travail de synthèse autour de ce composé a donc été mis en place durant ces cinq dernières années, afin de satisfaire le cahier des charges précédent et il est désormais envisageable d'utiliser LiFePO_4 comme matériau d'électrode positive (figure 2).

On voit donc, sur ce simple exemple, que le développement de la seconde génération de batteries lithium-ion ne se fera pas sans une étroite collaboration entre plusieurs champs disciplinaires : chimie, électrochimie, sciences des matériaux, modélisation...

Une synergie évidente doit donc exister entre les différents acteurs de la recherche, depuis la conception jusqu'à la réalisation

pratique des batteries, afin de progresser rapidement dans le domaine et de pouvoir intégrer ces systèmes durablement dans les offres technologiques qui ne manqueront pas d'être proposées aux consommateurs, au cours des prochaines années.

Références

- [1] Tarascon J.-M., *L'Act. Chim.*, Mars 2002, p. 130.
- [2] Megahed S., Scrosati B., Li-ion rechargeable batteries, *J. Power Sources*, **1994**, *51*, p. 79.
- [3] Tarascon J.-M., Gozdz A.S., Schmutz C., Shokoohi F., Warren P.C., Performance of Bellcore's plastic rechargeable Li-ion batteries, *Solid State Ionics*, **1996**, *86-88*, p. 49.
- [4] Padhi A.K., Nanjundaswamy K.S., Goodenough J.B., Phospho-olivines as positive electrode materials for rechargeable Li batteries, *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, *144*, p. 1188.
- [5] Ravet N., Chouinard Y., Magnan J.F., Besner S., Gauthier M., Armand M., Electroactivity of natural and synthetic triphylite, *J. Power Sources*, **2001**, *97-98*, p. 503.
- [6] Yang S., Song Y., Ngala K., Zavalij P.Y., Whittingham M.S., Performance of LiFePO_4 as lithium battery cathode and comparison with manganese and vanadium oxides, *J. Power Sources*, **2003**, *119-121*, p. 239.
- [7] Franger S., Bourbon C., Le Cras F., Optimized lithium iron phosphate for high rate electrochemical applications, *J. Electrochem. Soc.*, **2004**, *151*, p. A1024.
- [8] Subramanya-Herle P., Ellis B., Coombs N., Nazar L.F., Nano-network electronic conduction in iron and nickel olivine phosphate, *Nature Mater.*, **2004**, *3*, p. 147.
- [9] Delacourt C., Poizot P., Tarascon J.-M., Masquelier C., The existence of a temperature-driven solid solution in Li_xFePO_4 for $0 < x < 1$, *Nature Mater.*, **2005**, *4*, p. 254.
- [10] Benoit C., Étude des propriétés électrochimiques de nouveaux composés à base de fer utilisables comme matériaux d'électrode positive pour accumulateurs au lithium, Thèse de doctorat (Université Paris XI), **2007**.



S. Franger



C. Benoit



R. Saint-Martin

Sylvain Franger (auteur correspondant) est maître de conférences, Charlotte Benoit, docteur, et Romuald Saint-Martin, ingénieur d'études à l'Institut de Chimie moléculaire et des Matériaux d'Orsay, Université Paris XI*.

* Université Paris XI, Institut de Chimie moléculaire et des Matériaux d'Orsay (UMR CNRS 8182), Équipe de physico-chimie de l'état solide (bât. 410), 91405 Orsay Cedex.
Courriels : sylvain.franger@u-psud.fr
charlotte.benoit-moez@mpsa.com
romuald.saint-martin@u-psud.fr