

Les batteries : évolution et vision

Alexis Grimaud et Jean-Marie Tarascon

Résumé

L'utilisation efficace et intensive des énergies renouvelables à faible empreinte CO₂ est largement limitée par leur intermittence, faisant de leur stockage un défi sociétal majeur. Pour cette raison, les systèmes de stockage électrochimiques vont jouer un rôle prépondérant. Bien que plus de 25 ans de développement aient permis un doublement de la densité d'énergie de la technologie des batteries Li-ion, et même si celle-ci est toujours la technologie la plus performante, force est de constater qu'elle ne pourra pas répondre à elle seule aux exigences liées au stockage des énergies renouvelables et au développement des véhicules électriques à forte autonomie. De nouvelles technologies alliant densité d'énergie accrue et stockage durable et fiable sont donc nécessaires, menant à des recherches toujours plus intensives que cet article se propose de couvrir de façon critique. Après un rappel des avancées importantes réalisées ces dernières années pour l'amélioration de la technologie Li-ion, une vision plus globale est donnée sur les recherches actuelles liées aux technologies en cours de développement telles que le Na-ion, le Li-S ou encore les batteries à flux circulant, ainsi que les technologies encore au stade des recherches fondamentales telles que les batteries à ions à valence multiple ou les batteries Li-O₂.

Mots-clés

Énergie, batteries, Li-ion, Na-ion.

Abstract

Batteries: evolution and vision

Nowadays, the development of renewable energies is largely limited by their storage, making electrochemical energy storage systems pivotal for the development of a clean and CO₂ free society. After more than 25 years of development, the leading technology of Li-ion batteries has made great progresses with an increase by a factor of two of its energy density. However, despite this successful development, this technology alone will not be able to ensure the large scale storage of renewable energies as well as the development of electrical cars. Intense and blooming research efforts are therefore devoted to finding alternative technologies to Li-ion batteries, and this article aims to give a critical overview of these new technologies. First the progresses made within the Li-ion batteries as well as the current research strategies developed are recalled. Then new technologies either at the development stage such as the Na-ion, the Li-S or the redox flow technologies or at the research stage such as Li-O₂ or multivalent metal-ion batteries are covered.

Keywords

Energy, batteries, Li-ion, Na-ion.

Les enjeux liés au stockage de l'énergie ont conduit durant cette dernière décennie à un foisonnement scientifique de la recherche, donnant naissance à de nouvelles technologies de batteries. Ainsi la recherche dans ce domaine, souvent caricaturée dans le passé comme avançant à la vitesse d'un glacier, se trouve aujourd'hui dynamisée par un marché gigantesque au service d'une noble cause, la protection de notre planète. À ce titre, on ne saurait mentionner l'annonce récente des batteries « Tesla Powerwall » et « Tesla Powerpack » par cet entrepreneur éclairé qu'est Elon Musk et dont la devise est de « révolutionner la gestion de l'énergie de demain par la production en masse ». La Gigafactory, dont il a confié la construction à Panasonic, produira en 2020 autant de batteries que toutes les usines rassemblées en produisent aujourd'hui. La société Faraday Future, un nouvel acteur dans le domaine, se positionne déjà en concurrence de Tesla. Quotidiennement, les journaux font état d'avancées où il est souvent difficile de distinguer réalité et effet d'annonce.

Qu'en est-il réellement de ces changements, quelle crédibilité peut-on leur accorder ? C'est ce à quoi nous allons tenter de répondre dans cet article qui décrira tout d'abord la technologie Li-ion, puis les technologies émergentes avant de se pencher sur les futures évolutions des batteries dans les approches systémiques de demain.

La technologie Li-ion

Parmi les technologies de batteries actuelles, celle à ions lithium est inéluctablement la plus performante. Son concept date des années 1980 et sa commercialisation de 1991, avec notamment la mise sur le marché par Sony Corp. de batteries LiCoO₂/C. Cette technologie repose sur l'insertion réversible des ions Li dans des structures hôtes servant d'électrodes positives et négatives qui sont immergées dans un électrolyte non aqueux contenant un solvant organique et un sel de lithium, pour assurer le transport des ions entre elles. Sa pénétration fulgurante du marché de l'électronique portable s'explique par une énergie délivrée supérieure

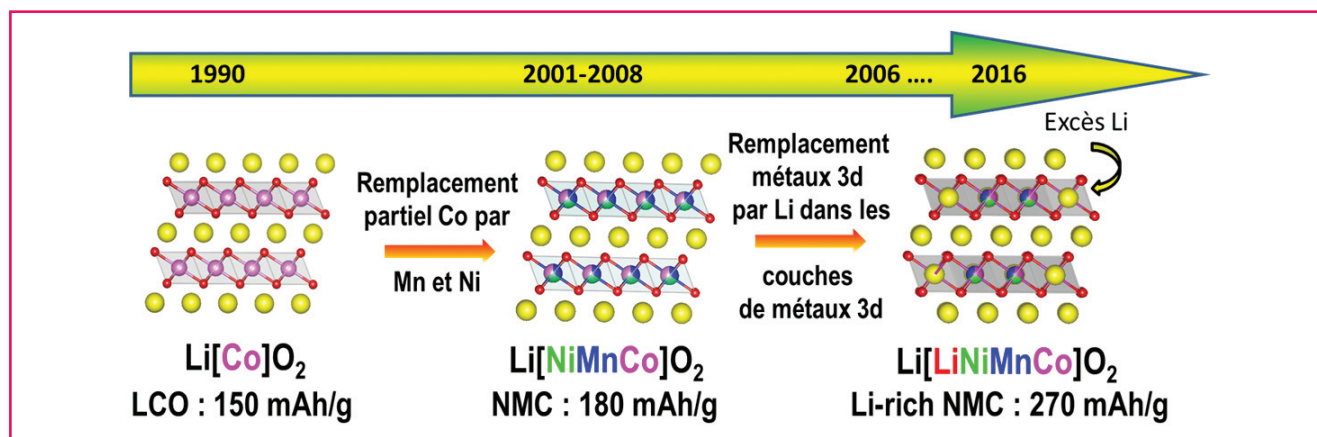


Figure 1 - Évolution des composés lamellaires au cours des deux dernières décennies, depuis LiCoO_2 en passant par les composés $\text{Li}(\text{NiMnCo})\text{O}_2$ NMC jusqu'aux composés $\text{Li}(\text{LiNiMnCo})\text{O}_2$ Li-rich NMC.

à 200 Wh/kg – soit trois à cinq fois plus que pour les batteries jusqu'alors étudiées comme le Ni-Cd ou Pb-acide –, tout en gardant une puissance élevée. Elle est de plus en constante évolution avec l'arrivée de nouveaux matériaux et concepts très prometteurs en vue d'augmenter son autonomie, qui dépend majoritairement de la capacité et du potentiel redox de l'électrode positive.

Deux grandes familles d'électrodes positives sont aujourd'hui étudiées. Il s'agit des oxydes de structure lamellaire LiMO_2 (M étant un métal de transition), et des composés polyanioniques formés d'octaèdres MO_6 connectés par des groupements dits polyanioniques XO_4 . La modularité du potentiel d'insertion de ces derniers *via* l'effet inductif du groupement polyanionique a mené à la découverte d'une myriade de nouvelles compositions à base de phosphates, sulfates, borates, silicates. Malgré leur caractère isolant, l'utilisation des composés polyanioniques a été rendue possible par l'élaboration de particules nanométriques enrobées d'une couche conductrice. La réduction en taille minimise la longueur de diffusion des ions Li^+ alors que l'enrobage assure une meilleure percolation électrique, les deux cumulés conférant à l'électrode une meilleure cinétique. C'est par ces avancées au niveau de la confection de matériaux que LiFePO_4 , dont la capacité peut atteindre 170 mAh/g à un potentiel de 3,45 V vs. $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$, est devenu l'un des composés les plus prisés pour le développement de batteries pour véhicules électriques. Les accumulateurs LiFePO_4/C , en dehors de leur aspect écoproductible dû à l'abondance des éléments chimiques utilisés ainsi qu'à des synthèses peu énergivores, présentent un avantage sécuritaire en raison de leur plage de fonctionnement en potentiel qui tombe dans le domaine de stabilité thermodynamique des électrolytes non aqueux. Cet avantage a cependant un prix en termes de densité d'énergie. Le potentiel peu élevé, la masse électrochimique inactive des polyanions ainsi que la faible densité gravimétrique des structures polyanioniques font que la densité d'énergie des batteries LiFePO_4/C est plus faible que celle des systèmes Li-ion basés sur les oxydes lamellaires. Il n'en demeure pas moins qu'ils restent des composés de choix pour un stockage durable et fiable de l'énergie.

Pour des applications nécessitant une forte densité d'énergie comme les véhicules électriques, les composés lamellaires sont maintenant privilégiés (figure 1). L'oxyde lamellaire LiCoO_2 , qui depuis plus de deux décennies est au cœur des batteries Li-ion, est constitué de feuillets d'octaèdres CoO_6 liés par les arêtes et entre lesquels le

lithium occupe une position octaédrique ; il a une capacité limitée par l'échange réversible de seulement $0,5 \text{Li}^+$ (140 mAh/g au lieu de 275 mAh/g théorique pour 1Li^+). De nombreuses substitutions chimiques ont été réalisées afin de stabiliser cet oxyde, jusqu'au développement dans les années 2000 des composés $\text{Li}(\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Al}_z)\text{O}_2$, dits NCA, et $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$, dits NMC, avec un remplacement partiel du cobalt par le nickel et le manganèse pour atteindre 180 mAh/g. Le développement de ces phases s'est ensuite poursuivi par la substitution partielle des métaux de transition par du lithium, menant à la formation de phases dites Li-rich NMC, dont la capacité peut atteindre jusqu'à 270 mAh/g.

Un des aspects les plus intrigants qui a tenu la communauté en haleine pendant plusieurs années provient de la capacité atteinte par les phases Li-rich NMC qui dépasse la capacité théorique calculée en se basant sur un phénomène d'oxydoréduction des métaux de transition (figure 2a), comme c'est le cas dans les autres composés d'insertion. Il a ainsi pu être démontré que cette capacité additionnelle s'explique par un phénomène d'oxydoréduction cationique couplé à un phénomène d'oxydation de l'oxygène du réseau, dit anionique [1-4]. Selon la composition chimique du composé lamellaire riche en lithium, ce phénomène d'oxydation anionique peut être irréversible avec le dégazage à haut potentiel d'oxygène entraînant une perte de capacité lors du cyclage, ou bien réversible avec la formation d'espèce $(\text{O}_2)^{\text{n-}}$ dans le cœur du matériau (figure 2b) [2], conduisant ainsi à des capacités exacerbées. Comme souvent, cette avancée scientifique n'est pas exempte de contrepartie puisque ces matériaux d'électrodes riches en Li souffrent d'une forte migration cationique au cours du cyclage (figure 2c), entraînant une chute graduelle du potentiel redox du matériau [5]. Il n'en demeure pas moins que la mise au jour de cette nouvelle activité anionique au sein d'un oxyde ouvre un océan d'opportunités pour la conception de meilleures électrodes pour accumulateurs à densité d'énergie exacerbée qui pourraient booster de plus de 30 % l'autonomie des systèmes actuels si l'on réussit à maîtriser les problèmes d'oxydation irréversible de l'oxygène et de chute de potentiel enregistrés lors du cyclage. Ce sont là les deux principaux verrous technologiques sur lesquels de nombreux laboratoires mondiaux se focalisent.

Bien que moins limitant que la capacité de l'électrode positive, un changement de chimie de l'électrode négative peut aussi apporter des améliorations sur l'autonomie des batteries. Dans ce contexte, on peut mentionner les

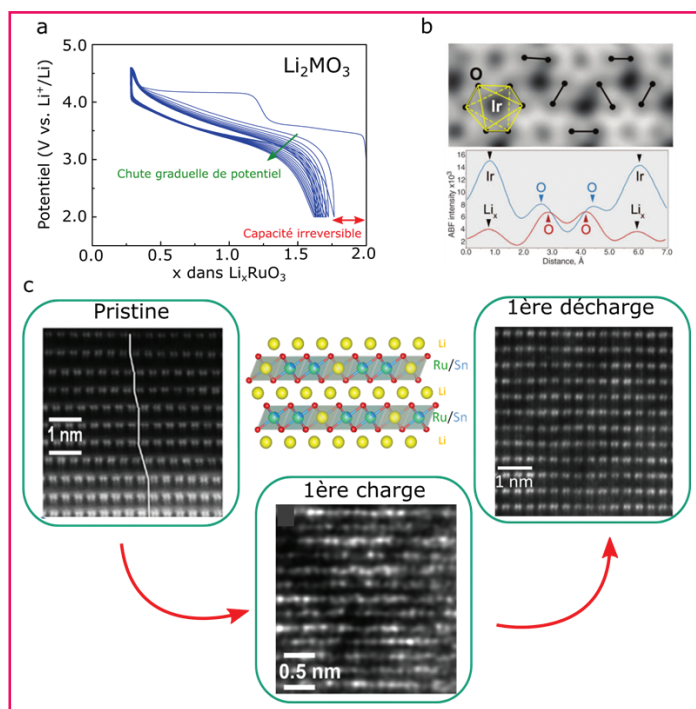


Figure 2 - a) Courbe potentiel/composition pour le composé Li_2RuO_3 montrant les phénomènes de perte de capacité ainsi que de chute graduelle de potentiel rencontrés pour les matériaux de type Li-rich NMC. b) Microscopie HAADF-STEM pour le composé Li_2IrO_3 montrant la formation d'espèces de type $(\text{O}_2)^{n-}$ lors de la charge [6] et c) microscopie TEM pour le composé $\text{Li}_2\text{Ru}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{O}_3$ montrant la migration cationique dans les sites tétraédriques lors du cyclage.

nombreuses études visant à utiliser i) des matériaux formant des alliages avec le Li, comme le silicium ou l'étain, ii) les nanomatériaux dits de conversion tels que les fluorures ou oxydes de métaux de transition, voire encore des tentatives pour dompter l'électrode de Li. Le remplacement de l'électrode de carbone (370 mAh/g) par du silicium (3 800 mAh/g) est de loin la plus avancée et a déjà conduit à la commercialisation d'accumulateurs à électrodes de silicium (Panasonic), qui ont été rapidement abandonnés en raison d'une durée de vie limitée à laquelle s'ajoutent des problèmes complexes liés au changement de volume grandissime (300 %) des alliages lithiés lors du cyclage. La solution pour le futur, qui est d'ailleurs en cours d'expérimentation, sera d'utiliser des électrodes négatives composites (C/Si) à faible taux de silicium afin d'augmenter légèrement l'autonomie de l'accumulateur sans pour autant affecter ses autres performances.

Bien que les avancées décrites ci-dessus visant à améliorer l'autonomie des batteries à ions Li soient très prometteuses, force est de constater que la révolution actuelle dans le monde du Li-ion provient davantage de l'augmentation de leur production, et donc de l'abaissement de leurs coûts, ainsi que de la démocratisation des systèmes individuels. C'est par exemple en jouant sur i) l'effet de volume, ii) l'intégration de nouvelles variantes de la technologie, et iii) la possibilité de donner une seconde vie aux batteries qu'Elon Musk compte diviser par 3 le prix du kWh stocké d'ici 2020, en l'amenant de 500 €/kWh actuellement à 150 €/kWh. Il n'en demeure pas moins que les premiers produits que cette usine mettra sur le marché seront basés sur la chaîne électrochimique $\text{Li}(\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Al}_z)\text{O}_2/\text{C}$, vieille de plus de dix ans.

La technologie Li-ion a cependant ses limites. Les exigences d'une autonomie de 500 km pour le véhicule électrique, contre 200 km à ce jour, et d'un stockage de masse

peu coûteux et sans maintenance pour les énergies renouvelables, le tout dans le cadre d'un développement durable, changent le panorama du stockage de l'énergie. De fait, aucune technologie existante ne peut répondre à elle seule à la demande, et loin s'en faut. Cette situation, généralement propice à la diversification, est à l'origine de la recherche prolifique de nouveaux accumulateurs allant au-delà du Li-ion. Aussi, de nombreuses technologies dites émergentes sont actuellement à l'étude.

Technologies émergentes et futures évolutions des batteries

Parmi les technologies émergentes, la technologie Na-ion suscite aujourd'hui, de par l'abondance du sodium qui est mille fois supérieure à celle du lithium, beaucoup d'enthousiasme alors qu'elle avait été délaissée en raison du succès rapide du Li-ion. Elle est basée sur une chimie d'insertion analogue au Li-ion, à quelques différences près. En raison de la faible quantité de Na^+ pouvant être insérée de façon chimique dans le graphite (NaC_{64}), les chercheurs ont eu recours à l'utilisation de carbones désordonnés de type carbones durs obtenus par pyrolyse. Des capacités réversibles proches de 320 mAh/g à 0,3 V vs. Na^+/Na ont ainsi pu être obtenues et les recherches actuelles visent à augmenter ces capacités *via* le choix avisé de précurseurs carbonés et des paramètres de pyrolyse. Concernant l'électrode positive, le scénario est un peu plus complexe que pour les batteries Li-ion pour lesquelles les composés lamellaires sont actuellement privilégiés. Ce rapport semble s'inverser pour les batteries Na-ion. C'est ainsi qu'un des matériaux largement étudiés est le fluorophosphate de vanadium, de formule $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ (NVPF), qui délivre une capacité réversible de 120 mAh/g tout en présentant une tenue en cyclage et une performance en puissance excellentes (figure 3). Enfin, les électrolytes reposent comme pour le Li-ion sur l'utilisation de sels de sodium NaPF_6 et de solvants organiques constitués de carbonates cycliques et acycliques. Cependant, en raison de la plus faible acidité de Lewis du Na par rapport au Li et de la solubilité différente des sels de lithium, d'autres formulations d'électrolytes nécessitant l'emploi d'additifs ont dû être confectionnées, et ce afin d'obtenir une interface électrode/électrolyte stable en cyclage.

Nul doute que des améliorations restent à faire pour optimiser cette technologie. Il n'en demeure pas moins qu'en s'appuyant sur une chimie similaire au Li-ion et en profitant

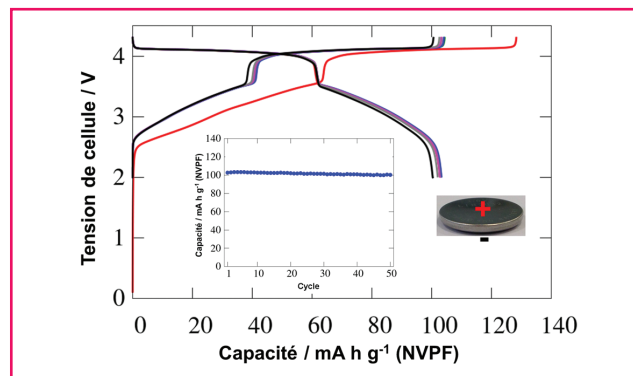


Figure 3 - Courbes potentiel/capacité pour une cellule complète $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ (NVPF)/carbone dur, ainsi que l'évolution de la capacité et de l'efficacité coulombique de la même cellule complète au cours du cyclage. Résultats obtenus dans la task force CEA-RS2E.

Tableau I - Comparaison des capacités théoriques et des potentiels pour les différents types de batteries métal-ion envisagées.

Cation	Masse par électron (g)	Capacité théorique ACoO ₂ (mAh/g)	E vs. Li ⁺ /Li (V)
Li ⁺	6,94	274 (LiCoO ₂)	0
Na ⁺	22,99	235 (NaCoO ₂)	0,331
Mg ²⁺	12,15	260 (Mg _{1/2} CoO ₂)	0,689
Ca ²⁺	20,04	214 (Ca _{1/2} CoO ₂)	0,172
Al ³⁺	8,99	268 (Al _{1/3} CoO ₂)	1,369

de l'expérience de celle-ci, la technologie Na-ion jouit d'un développement rapide. À titre d'exemple, trois ans seulement ont été nécessaires au binôme français CEA-RS2E (Réseau sur le stockage électrochimique de l'énergie, réseau du CNRS) pour réaliser les premiers prototypes 18650 [7] de 90 Wh/kg (contre 110 Wh/kg pour les premiers prototypes Li-ion) ayant des performances en cyclage (> 4 000 cycles) et en puissance qui se comparent favorablement à la technologie Li-ion, et cela pour un coût moindre. Ne pouvant dépasser la densité d'énergie du Li-ion pour des raisons intrinsèques (poids du Na et plus bas potentiel), elle devrait cependant suivre la même progression. De nombreuses sociétés (Faradion, Sumitomo et bien d'autres) se sont lancées dans le développement de cette technologie qui devrait voir le jour dans les prochains cinq à dix ans. Sur la base de son coût, l'application la plus vraisemblable pourrait être le réseau, avec à terme le remplacement de la technologie de référence Na-S dont le rendement énergétique n'est que de 60 à 70 %, alors qu'il est > 95 % pour Na-ion.

Une des possibilités envisagées pour augmenter la capacité gravimétrique des batteries à ions est de remplacer le Li⁺ monovalent par un cation divalent (Mg²⁺ ou Ca²⁺) ou trivalent (Al³⁺) afin d'augmenter la quantité de charges échangées de un à deux, voire trois électrons (voir *tableau I*). Cette idée élégante reste cependant à concrétiser. Un effort conséquent est actuellement consenti sur les batteries Mg²⁺, avec la création de start-up comme PELLION ou l'implication d'un grand groupe tel Toyota. Bien que des alliages à base de magnésium soient envisageables comme électrodes négatives (Mg₃Bi, MgIn etc.) et que l'insertion réversible dans des matériaux de type chalcogénures (phase de Chevrel Mg_xMo₆S₈) ait été démontrée, le principal verrou pour le développement de cette technologie reste la formulation d'un électrolyte stable ainsi que d'un matériau d'insertion viable comme électrode positive. Concernant l'électrolyte, il est clair que les électrolytes classiquement utilisés pour les technologies Li-ion et Na-ion ne sont pas envisageables ici. Ceci s'explique par la formation d'une couche de passivation instantanée à la surface du magnésium métallique lorsque plongée dans des électrolytes à base de carbonates. Pour contrecarrer cela, des sels de magnésium de type réactifs de Grignard tels que Mg(AlCl₂BuEt)₂ dissous dans un solvant tétrahydrofurane (THF) sont actuellement utilisés. Outre son extrême sensibilité à l'air rendant son utilisation dangereuse, ce type d'électrolyte présente une fenêtre électrochimique extrêmement réduite, limitant ainsi le développement de matériaux d'insertion à haut potentiel comme électrode positive. De nombreuses années de recherche sont encore nécessaires avant d'envisager la viabilité réelle d'une telle technologie. Malgré la démonstration récente d'un électrolyte à base de calcium, le même souci se posera pour les batteries Ca-ion [8]. Plus réconfortants sont les travaux récents dédiés à la technologie Al-ion avec la démonstration

récente de l'intercalation réversible et très rapide de AlCl₄⁻ dans une électrode de graphite [9]. Même si les capacités restent limitées, de l'ordre de 70 mAh/g, ceci marque sans doute une étape importante pour le développement de cette technologie.

Dans le contexte du développement durable, la technologie Li-S, dont les premières études datent des années 1960, connaît un regain d'intérêt de par l'abondance du soufre mais aussi par sa grande capacité théorique (1 675 mAh/g) et sa densité d'énergie théorique (2 500 kW/kg) (*figure 4b*). De tels systèmes ne vivent jamais le jour en raison de la solubilité des polysulfures formés lors du cyclage, qui entraîne une forte perte de capacité. Pour pallier ce dysfonctionnement, les recherches se concentrent sur le confinement des espèces polysulfures [12] au sein d'électrodes supports (carbones ou oxydes) via des interactions soit physiques, soit chimiques. L'élaboration de composites C/S préparés par imprégnation à chaud du soufre dans des carbones mésoporeux s'est avérée à la longue peu efficace en raison du largage progressif des polysulfures dû au caractère non polaire du carbone. En revanche, la voie consistant en l'utilisation d'oxydes conducteurs, tel Ti₄O₇, capables de piéger les polysulfures s'est soldée par un succès. Pour la première fois, des capacités de l'ordre de 1 000 mAh/g stables sur plusieurs milliers de cycles (perte inférieure à 0,01 % par cycle) ont pu être obtenues sur des électrodes chargées en soufre à 70 %. Bien que travaillant en excès d'électrolyte, ces progrès récents laissent envisager que la technologie Li-S puisse rapidement devenir une réalité. On notera que la start-up Sion Power développe déjà des prototypes de ~ 350 Wh/kg et que d'autres telles Polyplus, OXIS Energy ou encore NOHMs sont en pleine phase de développement. À cela s'ajoute l'implication de grandes entreprises comme BASF qui envisage une commercialisation en 2020. Il s'agit là d'un optimisme un peu aveugle pour un système dont la problématique de l'électrode de lithium n'a toujours pas été résolue.

Une situation diamétralement opposée semble se profiler pour les batteries Li-O₂ (*figure 4c*). L'engouement initial qu'a suscité cette technologie en raison de son énergie théorique presque dix fois supérieure à celle du Li-ion (3 450 Wh/kg de Li₂O₂), est en train de s'estomper, comme les financements l'accompagnant. Les raisons en sont nombreuses. Il y a tout d'abord les calculs théoriques trop optimistes, basés uniquement sur la réaction de formation de Li₂O₂ à l'électrode positive, qui doivent être revus à la baisse par un facteur 5 si l'on tient compte de l'intégration de la cellule dans un système plus complexe de gestion des gaz avec la nécessité soit de les stocker, soit de les filtrer [13]. Mais plus important encore sont les différentes difficultés inhérentes à la chimie de ce type de batteries. Les électrolytes organiques de type carbonates utilisés pour les batteries Li-ion sont ici instables vis-à-vis de l'attaque nucléophile du radical superoxyde formé lors de la réduction de l'oxygène en décharge [14]. De même,

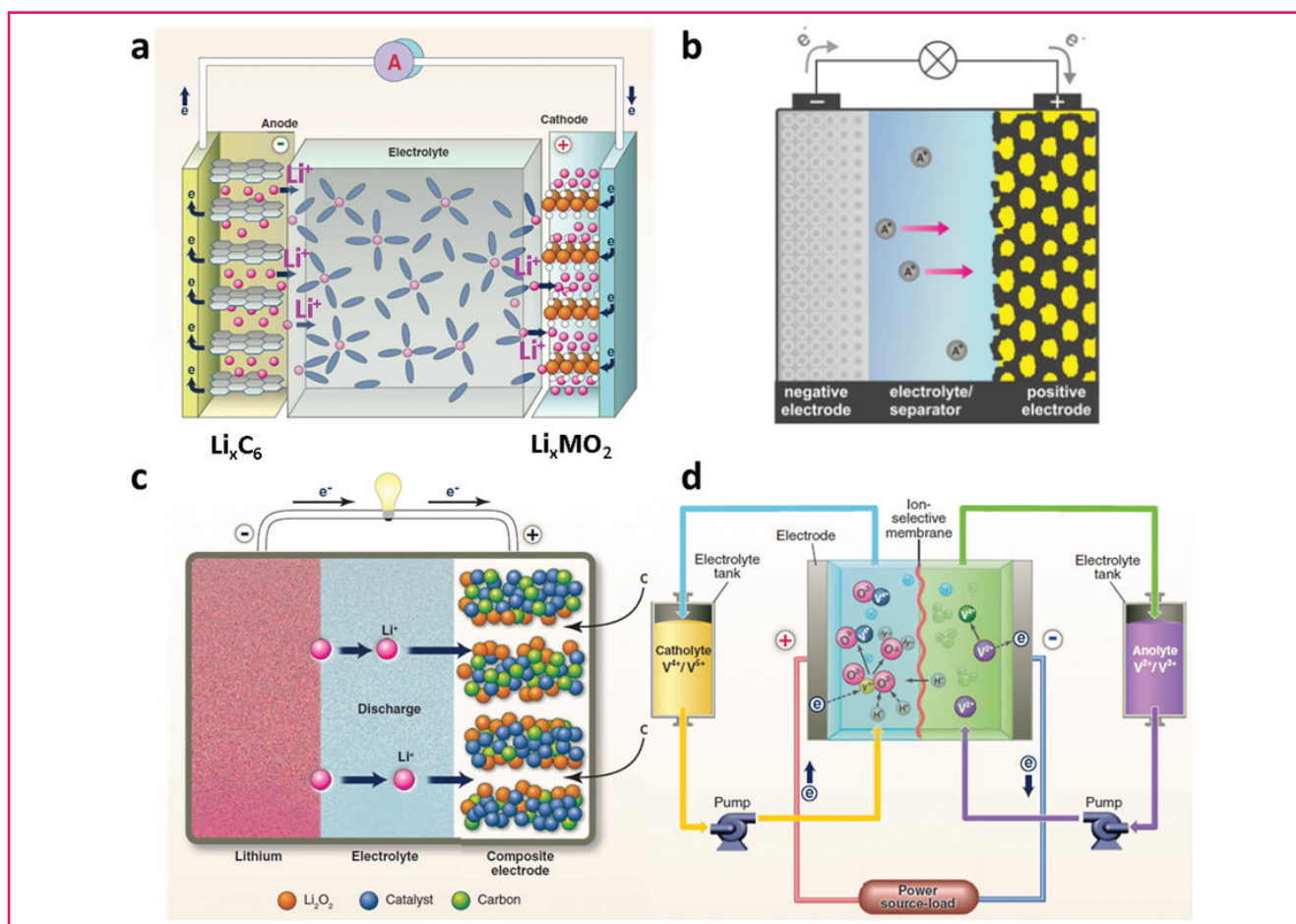


Figure 4 - Schéma de principe pour a) une batterie métal-ion, b) une batterie Li-S, c) une batterie Li-O₂, et d) le système vanadium flow. Schémas d'après [9-11].

le carbone utilisé jusque là comme électrode se corrodait aux hauts potentiels nécessaires à l'oxydation de Li₂O₂. Il en résulte de nombreuses réactions parasites et néfastes à l'efficacité énergétique du système. Pour lever ces verrous technologiques, les pistes poursuivies ont une fois de plus recours à la chimie, avec entre autres i) le développement de nouveaux électrolytes organiques à hauts nombres donneurs, ii) l'utilisation de couples redox en solution permettant d'abaisser le potentiel d'oxydation de Li₂O₂, voire iii) le remplacement du carbone par des carbures ou des oxydes de métaux de transition. Grâce à tous ces efforts, plusieurs dizaines de cycles peuvent être obtenus mais en limitant drastiquement la profondeur de décharge à 10-30 % de la capacité maximale. Ces résultats démontrent clairement la nécessité d'un retour aux idées et expériences simples et fondamentales afin de comprendre les phénomènes d'oxydoréduction de l'oxygène en milieu organique. La solution viendra peut-être par un changement de paradigme et l'utilisation d'électrolytes de type sels fondus [15] ou d'électrolytes solides en lieu et place des électrolytes organiques utilisés actuellement. Il n'en demeure pas moins que la technologie Li-air qui rassemble dans un même système nos deux échecs vis-à-vis de l'électrochimie, à savoir notre incapacité à maîtriser une électrode de Li et celle à contrôler l'électrode à oxygène (problème identique à celui rencontré pour les piles à combustible), est très loin de son état de maturation. Elle sera vraisemblablement devancée par des technologies métal-air moins médiatiques, telle Zn-air, si l'on s'en réfère à des développements récents de la compagnie EDF.

Pour terminer, on s'écartera des systèmes de batteries non aqueuses pour évoquer des systèmes à flux circulant (« redox flow »), qui depuis les premiers développements par la NASA dans les années 1970, suscitent encore un vif intérêt pour le stockage électrochimique de masse. À mi-chemin entre batteries et piles à combustible, cette technologie exploite les processus redox d'espèces en solutions aqueuses qui sont stockées dans des réservoirs et qui circulent dans une cellule électrochimique lors de la décharge ou la charge (figure 4d). Son avantage réside dans le fait que la densité d'énergie et la densité de puissance sont découplées, pouvant être ainsi modulées au besoin par changement de la taille des réservoirs ou des électrodes, respectivement. Deux grandes technologies en milieux aqueux sont actuellement à l'étude. Il s'agit de la technologie vanadium flow, qui se base sur les couples redox V⁵⁺/V⁴⁺ et V³⁺/V²⁺, et de la technologie Zn-Br₂. De nombreux démonstrateurs de plusieurs MW sont actuellement installés à travers le monde et des projets à grande échelle sont soutenus à la fois par les industriels mais aussi par des agences publiques nationales. Il n'en demeure pas moins que cette technologie n'arrive pas à décoller en raison de i) son faible coût affiché mais jamais réalisé jusque là, et ii) sa très faible densité d'énergie (20-30 kWh/kg) due à son faible potentiel de fonctionnement inhérent au milieu aqueux, à la faible solubilité des espèces redox et la machinerie associée (pompes/réservoirs). Pour répondre à ce défi, un groupe du MIT a proposé le développement d'une technologie redox flow à ions Li ayant des densités d'énergie de 80-90 Wh/kg et qui repose sur l'utilisation d'encre conductrice fluide

composées d'électrolytes et de matériaux actifs à hautes concentrations molaires (24 M). Bien qu'élégante, cette approche qui utilise de grandes quantités d'électrolytes organiques coûteux n'est pas économique et va à l'encontre de l'intérêt principal des batteries redox flow qui ne peuvent être viables que dans leur version aqueuse utilisant des encres inorganiques, voire organiques. Pour cela, faudrait-il augmenter la fenêtre de potentiel des électrolytes aqueux ? L'espoir renaît avec de récents travaux des professeurs Wang et Xu *et coll.* publiés dans *Science* et qui démontrent la confection d'électrolytes aqueux fortement concentrés en sels pouvant fonctionner à 2 voire 3 V au lieu de 1,2 V [16]. Espérons que l'espoir durera.

Pour conclure

On retiendra que cette dernière décennie a été marquée par des recherches foisonnantes et passionnantes sur le stockage électrochimique. La recherche a ainsi pu bénéficier d'innovations spectaculaires tant au niveau des matériaux que des concepts ayant conduit à l'amélioration de la technologie Li-ion et à l'émergence de nouvelles technologies attractives. Cependant, leur temps de maturation reste encore très incertain. À la lumière des évolutions décrites ci-dessus, la suprématie du lithium perdurera encore pour plusieurs décennies et cette technologie continuera à s'approprier le marché du véhicule électrique. Pour ce qui est des applications réseau, notamment dans le cas d'un stockage centralisé, la technologie Na-ion devrait s'implanter aux dépens de la technologie Na/S et en attendant du développement d'un système aqueux fiable et peu coûteux, que ce soit Na-ion, redox flow, voire métal-air. Dans le cas d'un stockage décentralisé, la technologie Li-ion pourrait avoir sa carte à jouer, avec notamment la réalisation d'unités de quelques MW transportables, comme expérimenté actuellement aux États-Unis.

En dehors des avancées technologiques et de la réduction conséquente du coût du kWh stocké, on ne peut rester insensible aux progrès effectués dans le suivi des batteries lors de leur utilisation. Le suivi des batteries pour véhicules électriques s'effectue actuellement *via* un réseau GPS qui enregistre l'évolution de la plupart des paramètres clés (potentiel, impédance, état de charge et de santé, énergie cumulée délivrée...), générant une masse de données riche d'informations sur chaque batterie – son carnet médical en quelque sorte. L'analyse intelligente de ce « big data » permettra non seulement d'identifier des modes de défaillance des systèmes actuels, et donc de les améliorer, mais aussi de donner à la plupart d'entre elles une seconde vie. Ces nouvelles pratiques démontrent à l'ensemble de la communauté scientifique que dans le futur, les solutions se trouveront dans une approche systémique relevant de partenariats et d'une interdisciplinarité forte englobant des acteurs de la chimie du solide et de la chimie organique, de la science des matériaux, de l'électrochimie et du traitement/analyse des données. Ce n'est qu'à cette condition que nous pouvons espérer faire du stockage de l'énergie un succès dans la transition énergétique.

Références

- [1] Sathiya M., Rousse G., Ramesha K., Laisa C.P., Vezin H., Sougrati M.T., Doublet M.-L., Foix D., Gonbeau D., Walker W., Prakash A.S., Ben Hassine M., Dupont L., Tarascon J.-M., Reversible anionic redox chemistry in high-capacity layered-oxide electrodes, *Nat. Mater.*, **2013**, *12*, p. 827.
- [2] Saubanère M., McCalla E., Tarascon J.-M., Doublet M.-L., The intriguing question of anionic redox in high-energy density cathodes for Li-ion batteries, *Energy Environ. Sci.*, **2016**, *9*, p. 984.
- [3] Koga H., Croguennec L., Ménétrier M., Manassiez P., Weill S., Delmas C., Belin S., Operando X-ray absorption study of the redox processes involved upon cycling of the Li-rich layered oxide $\text{Li}_{1.20}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{O}_2$ in Li ion batteries, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, p. 5700.
- [4] Grimaud A., Hong W.T., Shao-Horn Y., Tarascon J.-M., Anionic redox processes for electrochemical devices, *Nat. Mater.*, **2016**, *15*(2), p. 121.
- [5] Sathiya M., Abakumov A.M., Foix D., Rousse G., Ramesha K., Saubanère M., Doublet M.L., Vezin H., Laisa C.P., Prakash A.S., Gonbeau D., VanTendeloo G., Tarascon J.-M., Origin of voltage decay in high-capacity layered oxide electrodes, *Nat. Mater.*, **2015**, *14*(2), p. 230.
- [6] McCalla E., Abakumov A.A., Saubanere M., Foix D., Berg E.J., Rousse G., Gonbeau D., Novák P., van Tendeloo G., Dominko R., Tarascon J.-M., Visualization and impact of O-O peroxo-like dimers in high capacity layered oxides for Li-ion batteries, *Science*, **2015**, *350*, p. 1516.
- [7] www2.cnrs.fr/presse/communique/4325.htm
- [8] Ponrouch A., Frontera C., Bardé F., Palacin M.R., Towards a calcium-based rechargeable battery, *Nat. Mater.*, **2016**, *15*(2), p. 169.
- [9] Lin M.-C., Gong M., Lu B., Wu Y., Wang D.-Y., Guan M., Angell M., Chen C., Yang J., Hwang B.-J., Dai H., An ultrafast rechargeable aluminium-ion battery, *Nature*, **2015**, *520*, p. 324.
- [10] Dunn B., Kamath H., Tarascon J.-M., Electrical energy storage for the grid: a battery of choices, *Science*, **2011**, *334*, p. 928.
- [11] Adelman P., Hartmann P., Bender C.L., Busche M., Eufinger C., Janek J., From lithium to sodium: cell chemistry of room temperature sodium-air and sodium-sulfur batteries, *Beilstein J. Nanotechnol.*, **2015**, *6*, p. 1016.
- [12] Pang Q., Liang X., Kwok C.Y., Nazar L.F., Review - The importance of chemical interactions between sulfur host materials and lithium polysulfides for advanced lithium-sulfur batteries, *J. Electrochem. Soc.*, **2015**, *162*(14), p. A2567.
- [13] Gallagher K.G., Goebel S., Greszler T., Mathias M., Oelerich W., Eroglu D., Srinivasan V., Quantifying the promise of lithium-air batteries for electric vehicles, *Energy Environ. Sci.*, **2014**, *7*(5), p. 1555.
- [14] McCloskey B.D., Bethune D.S., Shelby R.M., Girishkumar G., Luntz A.C., Solvents' critical role in nonaqueous lithium-oxygen battery electrochemistry, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2011**, *2*, p. 1161.
- [15] Giordani V., Tozier D., Tan H., Burke C.M., Gallant B.M., Uddin J., Greer J.R., McCloskey B.D., Chase G.V., Addison D., A molten salt lithium-oxygen battery, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, p. 2658.
- [16] Suo L., Borodin O., Gao T., Olguin M., Ho J., Fan X., Luo C., Wang C., Xu K., Water-in-salt[†] electrolyte enables high-voltage aqueous lithium-ion chemistries, *Science*, **2015**, *350*, p. 938.



A. Grimaud

Alexis Grimaud

est chargé de recherche CNRS au Collège de France¹⁻².

Jean-Marie Tarascon

est professeur au Collège de France, titulaire de la Chaire Chimie du Solide et Énergie, et directeur du Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Énergie (RS2E)¹⁻⁴. Il est membre de l'Académie des sciences.



J.-M. Tarascon

- [1] Chimie du Solide et de l'Énergie, UMR 8260, Collège de France, F-75231 Paris Cedex 05.
Courriels : alexis.grimaud@college-de-france.fr ; jean-marie.tarascon@college-de-france.fr
- [2] Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Énergie (RS2E), FR CNRS 3459, F-80039 Amiens Cedex.
- [3] ALISTORE-European Research Institute, FR CNRS 3104, F-80039 Amiens.
- [4] Sorbonne Universités – UPMC Université Paris 6, F-75005 Paris.