

Le lithium, nouvel or blanc ?

De teinte argentée, le lithium est le plus léger des métaux alcalins [1]. Mou, mais cependant très réactif, il s'oxyde au contact de l'air ou de l'eau. Il n'existe pas à l'état natif mais ce n'est pas un métal rare car il figure au 30^e rang des éléments les plus abondants. Il est commercialisé le plus souvent sous forme de carbonate, Li_2CO_3 , ou d'hydroxyde, LiOH (lithine). Produit industriellement depuis près d'un siècle (1923), le lithium est utilisé dans de nombreuses applications :

- à 30 % dans les verres, où il abaisse la température de fusion ; ajouté sous forme de spodumène $\text{LiAl}(\text{SiO}_4)_2$, il permet d'abaisser nettement les coefficients de dilatation proches de zéro des vitrocéramiques ;
- à 8 % dans les graisses comme additif sous forme de savon, comme le stéarate de lithium ;
- à 5 % dans les caoutchoucs où, sous forme de sels, il est agent de polymérisation ;
- autres usages : assainissement de l'air, alliages d'aluminium pour l'aéronautique, sels en pharmacie pour lutter contre les troubles bipolaires, isotope ^6Li pour fabriquer le tritium ^3H de la bombe H ou pour ITER, à des taux tous inférieurs à 5 %, ne justifiant pas son traitement médiatique, sauf pour la dernière utilisation ;
- à 40 % pour les batteries lithium-ion sous forme d'anodes de types oxydes avec Co, Mn, Fe, PO_4 ... ou de lithium métal et d'électrolyte ; une utilisation en forte hausse depuis le début de ce millénaire, avec une consommation et une production qui s'emballent.

La demande a grimpé de 13 000 t en 2002 à 36 000 t en 2017 ; parallèlement pendant cette même période, la demande passait de 65 000 à 180 000 t en Li_2CO_3 et atteignait 450 000 t en spodumène. Bien sûr, le prix a aussi suivi une courbe ascendante. La tonne de carbonate, négociée au-dessous de 2 000 \$ en 2002, monte régulièrement depuis 2005, et après un trou d'air en 2010, atteint environ 7 500 \$ en 2017. C'est un prix moyen car il est souvent négocié entre producteurs et utilisateurs et n'est pas coté en bourse. Ce prix, déjà multiplié par quatre en quinze ans, semble pouvoir atteindre d'autres sommets et affole les spéculateurs. Les actions des sociétés minières exploitant ce domaine, à l'instar de celles de SQM (Chili), ont gagné près de 80 % en 18 mois.

Qu'est-ce qui nourrit cette ruée vers l'or blanc ? Un mouvement de bulle boursière, des risques de pénurie, des prévisions de consommation immodérée ?

Examinons d'un peu plus près la chaîne chimique de production du lithium.

Production

Pour produire le lithium et ses sels, trois types de ligne de production sont mis en œuvre :

- L'exploitation des saumures des lacs salés de la cordillère des Andes, dont la teneur en lithium peut atteindre 0,14 % comme pour le « salar » d'Atacama : la saumure est pompée à travers la croûte de sel, puis répandue dans des bassins qui occupent près de 1 700 ha. Par évaporation naturelle dans ce climat sec, NaCl et KCl (qui est récupéré) précipitent ; les solutions de Li alors concentrées à 6 % sont transférées et traitées à Antofagasta. À chaud, LiCl est précipité sous forme de Li_2CO_3 par ajout de



Récolte du sel dans le Salar de Uyuni, en Bolivie.

Photo : Luca Galuzzi – www.galuzzi.it, ©CC BY-SA 2.5.

Na_2CO_3 . Le carbonate est alors récupéré pour la vente et une partie est traitée par CaO pour être vendue sous forme de LiOH .

• L'exploitation des minerais : le spodumène $\text{LiAl}(\text{SiO}_4)_2$ α est calciné à 1 100 °C et se transforme en spodumène β moins dense, avec une variation de volume de 27 % qui provoque une décrépitation et facilite après enrichissement par hydrométallurgie l'attaque à chaud par l'acide sulfurique pour donner une solution à 250 g/L de Li_2SO_4 . Celle-ci, après ajustement du pH, est précipitée sous forme de carbonate par ajout de Na_2CO_3 .

• Le nouveau procédé ERAMET pour les saumures utilise un échange sur résines qui retient spécifiquement les ions Li^+ . Après l'échangeur, la saumure qui contient les autres chlorures est réinjectée, et par élution des adsorbants, le chlorure de lithium est récupéré puis traité pour obtenir Li_2CO_3 . Un très grand projet en Bolivie devrait utiliser ce procédé plus respectueux de l'environnement.

Réserves ou pénurie ?

Quelles réserves ? Bien qu'estimées et pas toujours dans les règles de l'Institut d'études géologiques des États-Unis (USGS, United States Geological Survey), elles atteignent 14 millions de tonnes (Mt) en lithium métal, dont 7,5 Mt au Chili, 3,2 Mt en Chine, 2 Mt en Argentine, le reste en Australie, Portugal, Brésil, États-Unis, Autriche, Zimbabwe pour environ 170 000 t, en oubliant les réserves de Bolivie chiffrées à 9 Mt (non prouvées). On remarquera que ces réserves sont situées pour plus de 75 % en Amérique du Sud. On peut alors penser qu'au rythme de production actuel, on a plus de 350 années devant nous. Pas sûr, répondent les experts de Davos et les enfants de la batterie, devant notre addiction aux portables high-tech et autres développements du stockage de l'électricité.

Le tableau prévisionnel peut donner le tournis ! Les prévisions pour 2020 sur le nombre de smartphones, tablettes, ordinateurs portables, outils portables, véhicules hybrides (VEH), véhicules électriques (VE) et installations de stockage stationnaires conduisent à plus de 100 000 t de lithium, soit près de trois fois la production actuelle ! Et encore, j'ai oublié les vélos électriques qui font un malheur (600 000 achetés en 2016 par les Allemands, 135 000 par les Français) ; avec un marché mondial de 23 millions

Équipement	Smartphone	Tablette	Portable	Outils	VEH	VE	Stockage
Teneur Li	1 g	5 g	10 g	15 g	2 kg	15 kg	10 à x kg
Nb 2020	2 10 ⁹	1 10 ⁹	1 10 ⁹	2 10 ⁹	2 10 ⁶	2 10 ⁶	2 10 ⁶ + ?
Total Li	2 000 t	5 000 t	10 000 t	30 000 t	4 000 t	30 000 t	> 20 000 t

Tableau prévisionnel des demandes en lithium pour 2020.

annuels, on approchera en 2020 des 100 millions, soit à 500 Wh chacun, cela correspond à 6 000 t de lithium !

La pénurie se profile-t-elle ? Et avec elle les prix exorbitants ? À côté de la « Gigafactory » d'Elon Musk de 35 GWh/an pour alimenter ses voitures Tesla, d'autres comme les Chinois BYD et Contemporary Amperex Technology annoncent 34 et 26 GWh/an pour 2020. Dans une note de la *MIT Technology Review* [2], on cite une production mondiale supérieure à 130 GWh/an dès 2021, entraînée par les ventes d'automobiles électriques. Il est alors extrêmement difficile d'évaluer la quantité de lithium nécessaire à ces productions. La diversité des batteries Li-ion [3] à base LiCoO_2 , $\text{Li}(\text{NiMnCo})\text{O}_2$, $\text{LiFePO}_4/\text{Li}...$ rend délicate toute évaluation, d'autant que certains chiffres cités ne font pas de différence entre le lithium métal et le carbonate (NB : 5,285 kg de Li_2CO_3 correspondent à 1 kg de Li). Il est clair qu'à 130 GWh, c'est toute la production mondiale actuelle qui serait consacrée au créneau piles et batteries, avec une production de carbonate dépassant les 200 000 t.

À ce niveau, ce sont les miniers qui prennent la main des électrochimistes en organisant la tension sur le marché avec des prix du carbonate pouvant atteindre 13 000 à 17 000 \$/t. En réalité, le verrou bloquant ne sera pas le lithium, mais le cobalt et le graphite lamellaire nécessaires aux électrodes. Le cobalt est passé de 55 000\$/t en 2016 à 79 000 \$/t début 2018, et le graphite sphéronisé a vu son prix multiplié par 3 en trois ans. À 130 GWh, la demande excèdera l'offre, d'autant que les risques géopolitiques ne sont pas minces. Le cobalt est à plus de 60 % fourni par la République démocratique du Congo, avec les problèmes que l'on connaît d'instabilité politique et d'éthique sur les conditions d'extraction. Quant au graphite, il vient à 75 % de la Chine, qui privilégie ses fabrications nationales et peut imposer des quotas comme elle l'a déjà fait pour les terres rares. À côté des géants asiatiques comme Panasonic, BYD, LG Chem, AESC, Samsung, qui à eux cinq représentent les trois quarts de la production mondiale, les États-Unis vont se relancer avec Tesla au Nevada. L'Europe et la France restent bien timides, à part Renault qui avec Nissan s'est associé à NEC. Daimler en Allemagne construit un projet important près de Dresde. En France, la Saft (rachetée par Total), E4V pour les batteries stationnaires, Bolloré avec Blue Solutions et les batteries LMP®, ont des marchés de niches. Des investisseurs chinois doivent par ailleurs s'impliquer en Hongrie et en Pologne.



La Gigafactory Tesla dans le Nevada. © Tesla.

Le lithium eldorado, une illusion ?

Alors qu'en est-il de cet emballement médiatique ? Les chimistes et certains économistes font remarquer la grande différence entre le pétrole et le lithium. Le pétrole est une ressource épuisable en flux puisque les moteurs thermiques le brûlent. Le lithium est une ressource en stock renouvelable puisque l'on peut recharger la batterie avec une vie qui s'allonge, car les dernières batteries Li-ion des Teslas ont des capacités de stockage qui ne baissent au seuil de 92 % qu'après un usage sur 300 000 km – ce qui laisserait au conducteur français moyen environ trente ans avant d'en changer. Le lithium est aussi recyclable : pour l'instant peu de batteries automobiles de ce type le sont (en 2016, 120 t avaient été collectées). Trois opérateurs de traitement – SNAM, Recupyl et Sarpi (filiale de Veolia) –, soutenus par l'Ademe, travaillent sur le traitement et la valorisation des batteries Li-ion des véhicules électriques. Les procédés couplent le broyage, l'hydrométallurgie et la pyrométallurgie pour séparer les métaux. Ainsi la SNAM à Viviers récupère le cuivre, le nickel et des alliages de cobalt économiquement rentables. Ces opérateurs travaillent aussi sur la seconde vie des batteries en coopération avec les constructeurs d'automobiles, lorsque la capacité de stockage est réduite et diminue l'autonomie du véhicule ; les cellules pack restructurées peuvent encore servir aux applications de stockage stationnaire et être valorisées. Ces procédés, qui sont actuellement en émergence compte tenu du faible tonnage encore disponible pour traitement, sont appelés à progresser d'ici cinq ans d'après l'Ademe.

N'oublions pas que la technologie et l'innovation évoluent constamment : dans le cadre du réseau RS2E, les chercheurs du CNRS et du CEA ont mis au point en 2015 les batteries sodium-ion au format standard 18650 [4]. C'est une très belle alternative au lithium puisque le sodium est bien plus abondant dans la nature et bien moins géolocalisé que son voisin alcalin. Tiamat, une jeune société basée près d'Amiens, développe sur le sol français la production de ces batteries qui ont l'avantage d'utiliser un métal bien moins coûteux, avec une meilleure durée de vie et des charges dix fois plus rapides.

D'autres alternatives comme zinc-air, lithium ou sodium-soufre sont aussi possibles.

J'ai essayé auprès des sauniers des marais salants de l'île de Ré de faire miroiter l'utilisation de l'eau de mer ($\text{Li} : 0,18 \text{ g/m}^3$) après la cristallisation du NaCl en profitant de l'écart de solubilité LiCl-NaCl, respectivement de 63 g/L et 35 g/L, après récupération de la fleur de sel et précipitation du carbonate de lithium par le carbonate de sodium (Na_2CO_3). Quand ils ont su que le prix top de Li_2CO_3 est à 0,80 € les 100 g, alors que la fleur de sel est vendue 5 € les 100 g, ils m'ont regardé avec pitié... Tant pis, on n'installera pas une « Gigafactory » à La Rochelle !

Jean-Claude Bernier

Février 2018

[1] On consultera avec profit sur le site de la SCF le texte sur le lithium dans les « Données industrielles » coordonnées par J.-L. Vignes (www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/acc.htm), ainsi que le « Produit du jour » (www.societechimiquedefrance.fr/lithium.html).

[2] Curry C., Lithium-ion battery costs and market, *BNEF Reports*, 5 juil. 2017.

[3] Grimaud A., Tarascon J.-M., Les batteries : évolution et vision, *L'Act. Chim.*, 2016, 408-409, p. 24.

[4] Bernier J.-C., La chimie, c'est ouf !, *L'Act. Chim.*, 2016, 405, p. 4.