

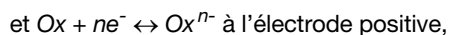
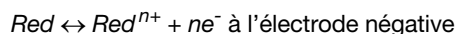
Document 3 :

Les accumulateurs lithium-ion

Le vif intérêt porté récemment à la traction électrique ou hybride remet en lumière les contraintes liées au stockage de l'énergie dans les accumulateurs électriques. Des progrès très importants ont été réalisés dans ce domaine depuis une vingtaine d'années, alors que les appareils portables en tous genres voyaient leur développement littéralement exploser. C'est en effet grâce à la mise au point concomitante d'accumulateurs de nouvelle génération que leur fonctionnement peut être assuré dans des conditions acceptables. Ce nouveau type d'accumulateur, au lithium, a ensuite été appliqué aux batteries de grandes dimensions, comme celles des véhicules électriques.

Principes généraux

L'accumulateur stocke l'énergie électrique de manière réversible en utilisant les propriétés d'oxydoréduction de deux matériaux : l'un réducteur (Red), l'autre oxydant (Ox). Le courant électrique utilisé lors du stockage (charge) ou produit lors de l'utilisation (décharge) met en jeu l'échange d'électrons entre ces deux composés constituant chacun une électrode. Alors que les électrons circulent dans le circuit extérieur, le transport d'espèces sous forme ionique dans un électrolyte imprégnant les électrodes permet aux réactions chimiques réversibles de se produire :



où Red^{n+} et Ox^{n-} représentent respectivement les éléments réducteurs et oxydants ayant perdu ou gagné n électrons et RedOx le produit de la réaction.

Le nombre d'électrons échangés (donc la quantité d'électricité) est par conséquent *proportionnel à la quantité des matériaux actifs* présents dans l'accumulateur. Cette précision qui peut paraître triviale est importante pour comparer les générateurs électrochimiques aux autres systèmes électroniques (circuits intégrés ou mémoires par exemple) dont les fonctions, qui n'ont pas cette dimension énergétique, peuvent être assurées par des dispositifs de plus en plus miniaturisés. Alors que l'on a vu diminuer le volume de ces objets parfois de plusieurs ordres de grandeur en une dizaine d'années, rien de tel n'est arrivé dans le domaine des piles ou accumulateurs depuis les travaux de Gaston Planté sur l'accumulateur au plomb en 1870 ! Il aurait fallu pour cela trouver des éléments dont la quantité d'électrons échangeables par unité de volume puisse être multipliée par cent ou plus. Un rapide parcours du tableau de Mendeleïev nous ramène vite à la réalité !

Outre la quantité d'électricité, le potentiel électrochimique du couple est le second facteur qui détermine la quantité d'énergie échangée. Exprimée en watt-heures (Wh), cette dernière est en effet le produit de la différence de potentiel obtenue et de la quantité d'électricité (ou capacité de l'accumulateur) exprimée en ampère-heures (Ah). Indépendant de la quantité de matière, le potentiel électrochimique E du couple est lié à l'énergie de réaction ΔG entre les deux composants : $E = -\Delta G/nF$ (où n est le nombre d'électrons échangés/mole et F la constante de Faraday).

Les batteries lithium-ion

La recherche de matériaux fortement oxydants ou réducteurs (afin de créer entre eux une force électromotrice fem élevée) a donc toujours été l'axe de recherche principal dans ce domaine. Le lithium, élément léger et de petite taille (trois électrons), étant le plus réducteur de tous, a été l'objet de toutes les attentions. Comme il réagit avec l'eau, il a fallu trouver des milieux électrolytiques non aqueux adaptés. Ce sont des solutions de sels de lithium dans des solvants organiques, principalement des carbonates d'alkyles. Ils ne sont pas en réalité thermodynamiquement stables vis-à-vis du lithium, mais forment à sa surface des couches passivantes principalement constituées de carbonate de lithium qui lui confèrent une exceptionnelle stabilité (comme par exemple l'alumine est le garant de la stabilité de l'aluminium dans l'air). Les principales améliorations apportées aux piles classiques sont donc : une fem élevée (jusqu'à 3,6 V), une amélioration importante de la densité d'énergie (deux à trois fois) et aussi une faculté de longue conservation.

Le challenge supplémentaire pour la réalisation d'accumulateurs est la réversibilité des réactions électrochimiques. Cette forte contrainte a nécessité plus de dix années de travaux supplémentaires pour aboutir à une solution viable au début des années 1990 : le lithium-ion.

Le lithium métal, qui est le maillon faible de la réversibilité des accumulateurs au lithium, est ici remplacé par un composé d'insertion du lithium dans le carbone, LiC_6 , dont le potentiel est toutefois très réducteur et proche de celui du Li métal. La dénomination lithium « ion » a été proposée par la firme Sony (sur la base de brevets d'une autre firme japonaise, Asahi), traduisant ainsi l'absence de lithium à l'état métallique qui, outre la faible réversibilité (guère plus d'une centaine de cycles), posait des problèmes de sécurité d'utilisation. En effet, au fur et à mesure des cycles de charge/décharge, la phase métallique de lithium initiale se transforme progressivement en une poudre divisée très réactive (risque d'inflammation).

Un avantage des accumulateurs sur les piles est que l'on peut les construire à l'état déchargé puis les « activer » par la charge électrique. Outre la simplification de fabrication d'avoir à manipuler des matériaux moins réactifs, cela permet de synthétiser par voie électrochimique « *in situ* » des espèces fortement oxydantes ou réductrices qui ne pourraient préexister autrement.

Ainsi, dans le cas du Li-ion, on forme l'électrode négative de LiC_6 en insérant le lithium dans du graphite lors de la charge. L'ion lithium est libéré par l'oxydation de l'électrode positive constituée par un oxyde lithié d'un métal de transition contenant éventuellement d'autres éléments métalliques pour stabiliser la structure cristalline (LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$, $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$, LiFePO_4 ...). Suivant les cas, une partie ou la totalité des éléments métalliques est portée à un haut degré d'oxydation (Co^{4+} , Mn^{4+} , Ni^{4+} ou Fe^{3+}) en libérant les électrons et ions Li^+ correspondants, générant ainsi une fem très élevée (jusqu'à plus de 4 V). La figure 1 résume le principe du lithium-ion.

Comme pour les piles au lithium, le premier avantage est l'amélioration de la densité d'énergie par rapport aux

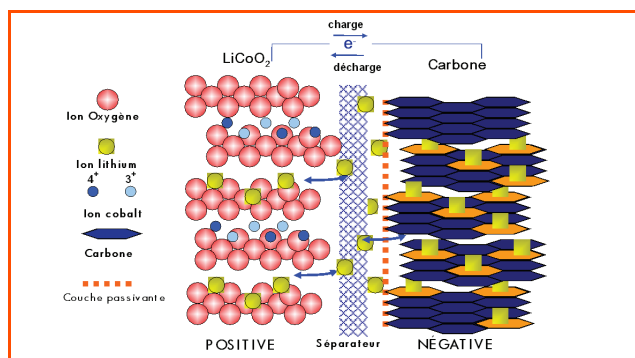
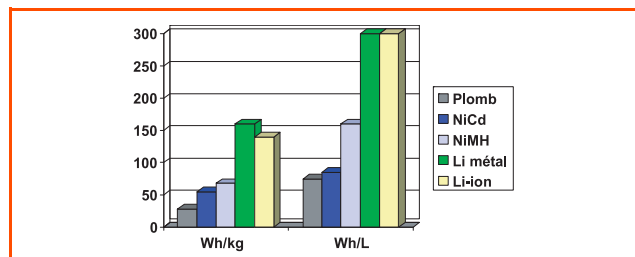
Figure 1 - Schéma de principe du Li-ion avec LiCoO_2 .

Figure 2 - Comparaison des énergies volumiques et massiques de quelques types d'accumulateurs.

systèmes traditionnels. L'énergie par unité de volume (Wh/L) ou de masse (Wh/kg) est ainsi améliorée d'un facteur deux à trois comme le montre la figure 2.

Technologie

À partir d'un concept de générateur électrochimique démontré en laboratoire, il reste à définir l'objet qui sera utilisé dans telle ou telle application. Commencent alors les travaux de développement pour obtenir un produit qui devra satisfaire à un cahier des charges technique, ainsi qu'à des critères de faisabilité industrielle permettant d'atteindre des objectifs de coût de fabrication. Parmi ces travaux de développement, la mise en œuvre des électrodes qui doivent être à la fois conductrices électroniques et ioniques est l'élément critique. Dans cette démarche, le « but du jeu » est de maximiser la quantité d'énergie en minimisant la quantité des matériaux inactifs, néanmoins nécessaires, par rapport aux matières actives produisant l'énergie.

Un autre avantage du système lithium-ion est sa faculté de pouvoir être mis en œuvre sous des formes très variées, de l'élément de 3,8 V extra-plat « Li-ion polymère » utilisé dans les téléphones portables à la batterie de 300 V et 45 kWh pour véhicule électrique.

Principales propriétés des accumulateurs

Les critères d'encombrement et de masse sont souvent les premières caractéristiques du cahier des charges. Par conséquent, la densité d'énergie (en Wh/L) et l'énergie spécifique (en Wh/kg) sont les propriétés qui détermineront la durée d'utilisation entre les recharges. C'est bien entendu un paramètre essentiel pour l'utilisateur (aussi bien pour un téléphone portable que pour une voiture électrique). La deuxième

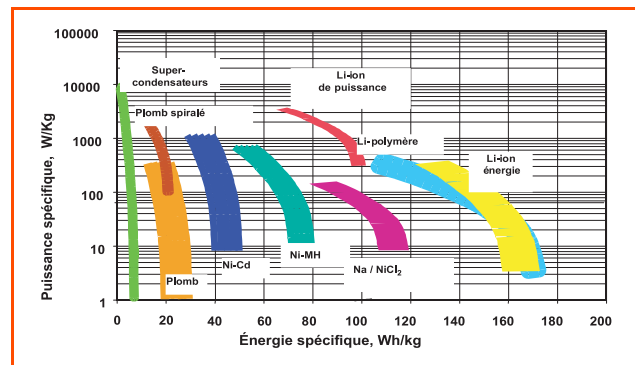


Figure 3 - Diagramme puissance/énergie pour les principaux types d'accumulateurs.

condition pour assurer le fonctionnement correct de l'équipement est la puissance. Celle-ci, proportionnelle au courant que peut débiter l'accumulateur, est déterminée par les propriétés des composants électrochimiques, mais aussi et surtout par la technologie de fabrication. De faibles épaisseurs d'électrodes et des séparateurs très minces permettent de développer la surface du faisceau électrochimique dans le volume imparti, augmentant ainsi la cinétique et donc la puissance. Cependant, le volume des matériaux inactifs augmente en même temps (collecteurs de courant, séparateur, etc.). On recherche donc le meilleur compromis puissance/énergie pour une application donnée. Outre les caractéristiques électriques, la durée de vie (nombre de cycles de charge/décharge, vieillissement calendaire), la sécurité d'utilisation et le coût (en relation avec la durée de vie) sont particulièrement importants pour les grosses batteries de véhicules électriques. La figure 3 présente les caractéristiques puissance spécifique/énergie spécifique des accumulateurs les plus usuels, montrant la supériorité des systèmes Li-ion.

Conclusion

La nouvelle technologie lithium-ion récemment mise au point a révolutionné le domaine des accumulateurs, qui n'avait pas connu un tel progrès depuis près d'un siècle. D'abord développée pour les applications portables, elle est maintenant mise en œuvre dans les gros accumulateurs où la densité d'énergie et la longévité sont des propriétés essentielles, comme par exemple pour les satellites et très bientôt les voitures électriques. Des améliorations sont encore à attendre, grâce aux travaux menés sur de nouvelles matières actives, tout en restant sur le même principe électrochimique de base. Le coût élevé de fabrication, en grande partie dû aux matériaux, est un obstacle important pour la diffusion des grosses batteries. Une réduction est attendue avec le développement du marché.

Pour aller plus loin

- Robert J., Alzieu J., *Les accumulateurs au lithium*, Les Techniques de l'Ingénieur, **2005**, D3354.
- Broussely M., Battery requirements for HEVs, PHEVs, and EVs: an overview, *Electric and Hybrid Vehicles*, G. Pistoia (ed.), Elsevier B.V./Ltd., **2010**, 4, p. 305-345.
- Broussely M., Traction batteries, EV and HEV, Industrial applications of batteries, *Cars to Aerospace and Energy Storage*, M. Broussely, G. Pistoia (eds), Elsevier B.V./Ltd., **2007**, 4, p. 203-275.

Cette fiche a été préparée par **Michel Broussely**, ex-directeur scientifique à Saft, 53 avenue de Poitiers, F-86240 Ligugé. Courriel : broussely@libertysurf.fr

Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par un comité éditorial mené par Jean-Pierre Foulon, Véronique Nardello-Rataj et Michel Quarton (contact : bleneau@lactualitechimique.org).