

Quel futur pour les batteries?

Depuis plusieurs années, les batteries au lithium équipent véhicules électriques, téléphones portables et une multitude d'autres dispositifs électroniques. Mais leurs performances restent en deçà des besoins. Comment les améliorer? Tour d'horizon.

De plus en plus présentes dans notre quotidien, en particulier dans nos appareils électroniques mobiles, les batteries intéressent aussi un large éventail de domaines industriels (automobile, réseaux de distribution d'électricité, aérospatial, etc.) et équipent nombre de dispositifs médicaux et robotiques. Depuis plusieurs années, on les considère comme l'un des moyens les plus performants et les plus flexibles pour stocker de l'énergie. Ces dispositifs électrochimiques accumulateurs d'électricité et rechargeables, dont le premier (la batterie au plomb-acide) a été mis au point en 1859 par le physicien français Gaston Planté, joueront sans doute un rôle clé dans la transition énergétique de nos sociétés vers un modèle de développement à faibles émissions de dioxyde de carbone.

Parmi les technologies de batteries existantes, celle dite «lithium-ion» (Li-ion) s'est imposée et est commercialisée depuis 1991. Sa force principale réside dans sa haute densité d'énergie – l'énergie stockée par unité de volume ou de masse –, deux à six fois supérieure à celles des batteries au nickel-cadmium (Ni-Cd), qui ont vu le jour en 1899, au nickel-hydrure métallique (Ni-MH), commercialisées pour la première fois en 1989, ou au plomb-acide.

Les batteries Li-ion équipent par exemple les voitures électriques, dont le marché est en forte progression, et leur procurent à ce jour une autonomie de quelque 300 à 400 kilomètres. Pour que les véhicules électriques séduisent la majorité des automobilistes, cependant, une

autonomie deux fois plus grande sera nécessaire. Dans ce domaine comme dans bien d'autres, on attend donc des batteries aux performances améliorées. Aura-t-on bientôt, dans chacun des domaines concernés, des batteries satisfaisantes en termes d'autonomie, de vitesse de recharge et de fiabilité, et ce sans sacrifier les ambitions écologiques?

DES ASSEMBLAGES DE CELLULES ÉLECTROCHIMIQUES

Avant de poursuivre et donner des éléments de réponse, rappelons brièvement le principe de fonctionnement des batteries.

Une batterie est un assemblage de plusieurs accumulateurs ou «cellules» identiques fournissant chacun une tension électrique qui dépend des propriétés électrochimiques des matériaux utilisés. Chaque cellule est constituée d'une électrode positive, la cathode, et d'une électrode négative, l'anode, les deux électrodes étant séparées par un milieu liquide ou solide, l'électrolyte, où des ions peuvent se déplacer. Lorsque les deux électrodes sont connectées à un circuit électrique externe où des électrons sont libres de circuler, les réactions électrochimiques (réversibles) au niveau des électrodes conduisent à un stockage ou à une libération de charges électriques (processus de charge ou décharge), selon le sens de circulation des électrons.

Prenons l'exemple d'une cellule Li-ion (voir la figure pages 46 et 47). Ses deux électrodes agissent comme des éponges à lithium. La cathode est généralement constituée d'un oxyde métallique, et l'anode de graphite >

L'AUTEUR




JEAN-MARIE TARASCON
professeur au Collège
de France, où il dirige
le laboratoire Chimie du solide
et énergie, directeur
du Réseau sur le stockage
électrochimique de l'énergie
(RS2E) et membre
de l'Académie des sciences

L'ESSENTIEL

> Les batteries sont des systèmes qui convertissent de l'énergie chimique en énergie électrique et qui sont rechargeables.

> Les batteries « lithium-ion », apparues dans les années 1990 après de longues recherches, offrent une densité d'énergie élevée. Elles sont utilisées aujourd'hui dans un grand nombre d'applications.

> Les scientifiques explorent plusieurs voies afin d'améliorer les performances de ces batteries ou d'autres et de diminuer leur empreinte écologique.



Depuis les années 1990, les batteries au lithium-ion, ou Li-ion, (ici des batteries de type « bouton ») se sont beaucoup répandues, grâce à leur capacité relativement élevée par rapport aux batteries plus anciennes. Elles alimentent notamment les véhicules électriques et des appareils portables tels que téléphones, ordinateurs, casques et écouteurs sans fil, rasoirs, outils de bricolage, etc.

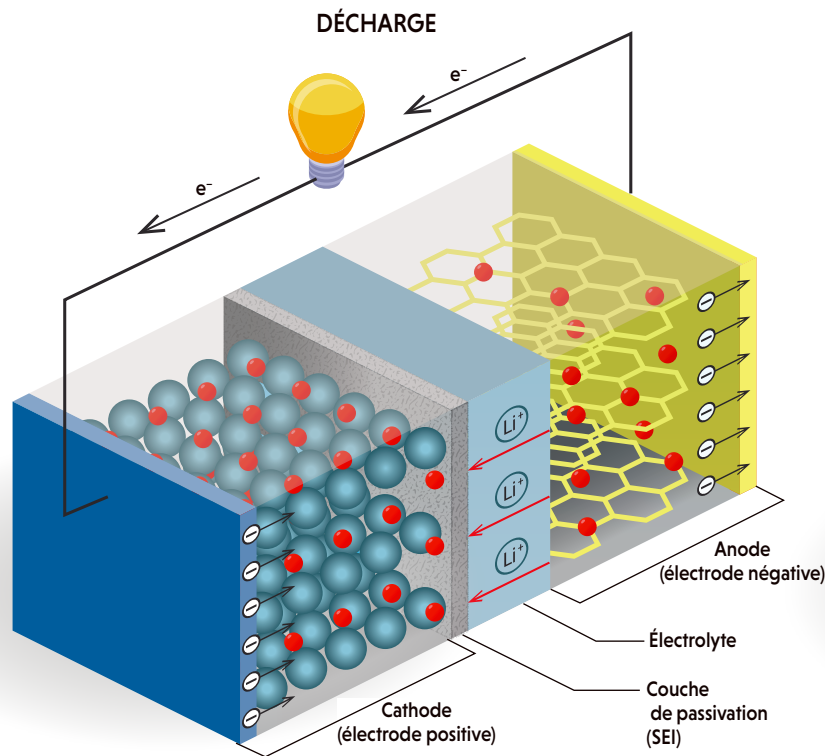
> (feuillet de carbone). En décharge, c'est-à-dire quand la cellule fournit de l'électricité à un appareil, les atomes de lithium liés au carbone de l'anode se dissocient en ions positifs, Li^+ , et en électrons (selon la réaction $\text{Li}_x\text{C}_6 \rightarrow x\text{Li}^+ + xe^- + \text{C}_6$); les électrons partent dans le circuit externe, tandis que les ions Li^+ se déplacent en sens inverse à travers l'électrolyte jusqu'à la cathode; ces ions s'insèrent dans le matériau de l'électrode et se recombinaient avec les électrons provenant du circuit électrique externe (selon la réaction $\text{MO}_2 + x\text{Li}^+ + xe^- \rightarrow \text{Li}_x\text{MO}_2$, où MO_2 désigne l'oxyde métallique). En situation de charge, c'est l'inverse.

La différence entre les potentiels électrochimiques des matériaux des deux électrodes détermine la tension électrique fournie par la cellule. L'étendue des réactions (traduite par le facteur x dans les réactions indiquées ci-dessus) détermine quant à elle la capacité de stockage de charge, c'est-à-dire la charge électrique maximale accumulée. L'énergie stockée est le produit de la tension par la capacité; elle s'exprime en wattheures par litre (Wh/L) ou en wattheures par kilogramme (Wh/kg), la puissance fournie s'exprimant en watts (W).

Vers le milieu du xx^e siècle, afin de mettre au point de meilleures batteries en termes de puissance (énergie fournie par unité de temps), d'autonomie ou de capacité (charge électrique stockée), de durée de vie, etc., les scientifiques ont commencé à s'intéresser au lithium, métal qui a l'avantage d'être très léger. Dans les années 1970, des chercheurs ont remarqué la faculté de certains matériaux à intégrer, de façon réversible, des ions Li^+ dans leur structure sans que celle-ci se déstabilise. Cette propriété, associée au fort pouvoir réducteur du lithium, c'est-à-dire la propension des atomes de lithium à céder un électron, promettait des densités d'énergie deux à trois fois supérieures à celles des batteries de l'époque.

Ainsi, en 1976, l'Américain Stanley Whittingham (Prix Nobel de chimie en 2019), travaillant chez Exxon, fit la démonstration d'une batterie lithium-métal, avec une anode métallique en lithium et une cathode constituée d'un matériau dit « d'insertion » ou « d'intercalation » à structure lamellaire, le disulfure de titane (TiS_2), où les ions Li^+ s'insèrent aisément; l'eau étant incompatible avec le lithium, on a remplacé l'électrolyte aqueux des anciennes techniques par un électrolyte organique (du sel de lithium, LiPF_6 , dissous dans du carbonate de propylène).

Malheureusement, cette configuration de batterie présentait des problèmes de sécurité persistants. En effet, lors de la charge et décharge des accumulateurs, des dendrites de lithium (amas de cristaux de forme



arborescente) se formaient sur l'anode et pouvaient croître suffisamment pour atteindre la cathode et ainsi provoquer un court-circuit. Les batteries pouvaient alors prendre feu, voire exploser, lors de leur utilisation.

Face à ce défi, les scientifiques ont adopté deux stratégies. L'une est d'interposer entre l'anode de lithium métallique et la cathode une barrière matérielle; c'est le principe des batteries lithium-métal-polymère de Blue Solutions, filiale du groupe Bolloré. L'autre stratégie consiste à diminuer l'activité du lithium métallique de l'anode en le remplaçant par un matériau d'intercalation pour les ions Li^+ , généralement du graphite, forme lamellaire du carbone. C'est ce qui a donné naissance au concept des batteries Li-ion dans les années 1980 et qui a rendu possible la commercialisation par Sony, en 1991, des premières batteries de ce type.

Depuis, les performances des batteries Li-ion ont beaucoup progressé. Leur densité d'énergie produite a ainsi plus que doublé: elle est passée de 100 Wh/kg à 240 Wh/kg aujourd'hui (à comparer par exemple avec les 40-50 Wh/kg des batteries au plomb-acide). Un rythme de progression inédit, la densité d'énergie des batteries n'ayant jusque-là que doublé en un siècle.

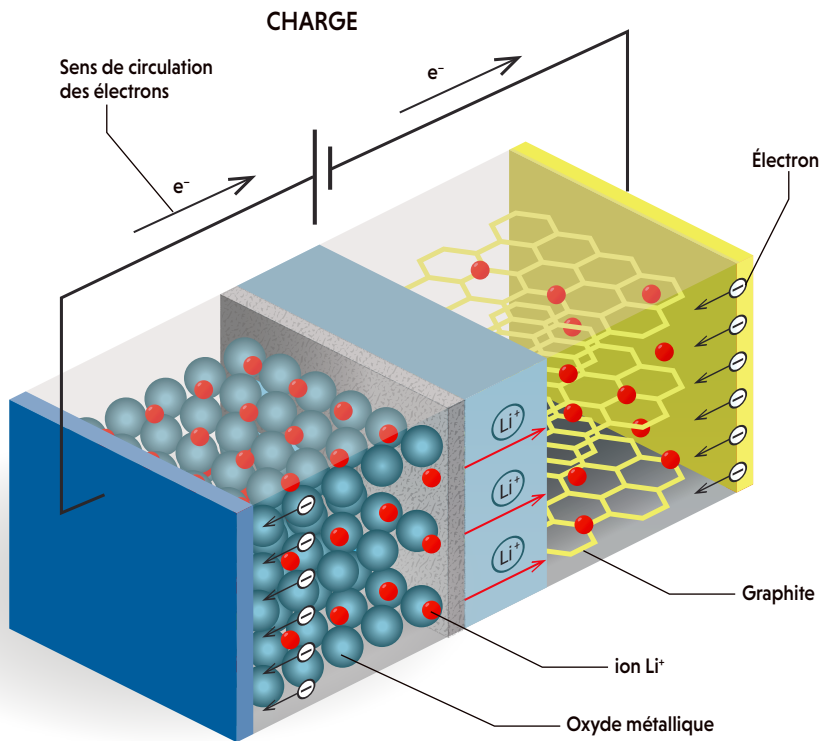
LE FRUIT D'UN TRAVAIL DE LONGUE HALEINE

Le succès des batteries Li-ion est le fruit d'un travail de longue haleine mené par de nombreux scientifiques et ingénieurs, qui ont dû lever plusieurs verrous techniques et scientifiques tant au niveau des matériaux d'électrodes, des électrolytes et de leurs interfaces que des configurations de cellules.

Une batterie est un assemblage de cellules électrochimiques, chacune comportant une cathode, un électrolyte et une anode. Quand la batterie alimente un appareil électrique (décharge), l'anode fournit des électrons (e^-) au circuit externe, tandis que la cathode en reçoit; simultanément, l'anode fournit des ions positifs au circuit interne, ions qui vont de l'anode à la cathode via l'électrolyte. Ainsi, lors de la décharge d'une batterie Li-ion, l'oxyde lamellaire de la cathode est le siège de réactions de « réduction » avec insertion d'un certain nombre x d'ions de lithium Li^+ et d'autant d'électrons, tandis que l'anode est le siège de réactions d'« oxydation » libérant x ions Li^+ et x électrons. En situation de charge, les réactions sont inversées.

PRIX BALZAN 2020

Jean-Marie Tarascon a été récompensé en 2020 par le prix Balzan (www.balzan.org) pour ses travaux « sur la science des matériaux pour les énergies renouvelables ».



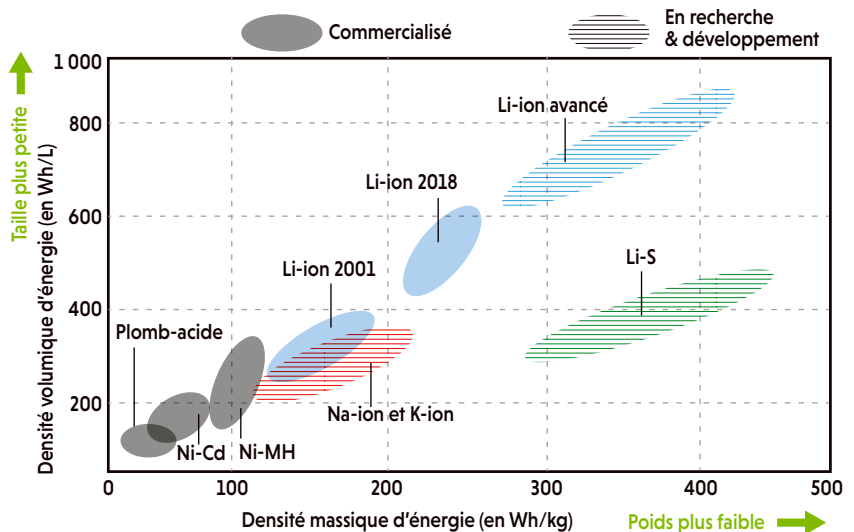
Commençons par le passage de la technologie Li-métal (anode en lithium, cathode en TiS_2) à la technologie Li-ion. Les chercheurs devaient trouver une alternative au matériau de cathode qui puisse à la fois servir de réservoir de lithium et avoir de bonnes propriétés électrochimiques, afin de compenser l'effet du remplacement du lithium de l'anode par le carbone.

Avec ses collègues à l'université d'Oxford, John Goodenough (Prix Nobel de chimie en 2019) fit d'une pierre deux coups en proposant vers 1980 l'oxyde lamellaire LiCoO_2 , où des atomes de lithium s'insèrent entre les feuillets de dioxyde de cobalt, CoO_2 . D'autres candidats ont émergé par la suite, tel le LiNiO_2 , rapidement abandonné pour des raisons de sécurité, et le LiMn_2O_4 qui, malgré ses avantages en termes de puissance et d'impact environnemental, n'a pu concurrencer le LiCoO_2 en raison d'une capacité plus faible et, surtout, d'une plus courte durée de vie.

Une décennie plus tard, l'arrivée des composés polyanioniques, en particulier le LiFePO_4 , une fois de plus identifié par John Goodenough, apporta une alternative crédible au LiCoO_2 . Leur écocompatibilité et leur sécurité d'utilisation expliquent leur succès initial.

Cependant, la compétitivité des batteries à base de ces composés s'est effritée du fait de leur faible densité d'énergie (150 Wh/kg) par rapport à celles utilisant des oxydes lamellaires (240 Wh/kg). Ces derniers ont en effet été améliorés *via* des substitutions du cobalt par du manganèse et du nickel, ce qui a donné des matériaux de formules $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$, notés NMC. La phase dite «622» (notation abrégée pour $x=60\%$ de nickel, $y=20\%$ de manganèse et $z=20\%$ de cobalt) est aujourd'hui une référence industrielle dans le monde des batteries.

Ce graphique compare les différentes technologies de batteries en termes de densité d'énergie en volume et en masse. Ne sont prises en compte ici que les technologies pour lesquelles des prototypes fonctionnels ont été démontrés (d'où l'absence, par exemple, de la technologie Li-air).



On cherche désormais à augmenter le taux de nickel tout en abaissant celui du cobalt, dont l'extraction en Afrique se fait dans des conditions contestables sur le plan éthique. La commercialisation de batteries dont les cathodes sont constituées d'un composé NMC riche en nickel et pauvre en cobalt, à savoir NMC 811, est ainsi prévue pour cette année 2021. Les scientifiques travaillent également sur des composés NMC 90-05-05 (90% de nickel, 5% de manganèse et 5% de cobalt) qui, en plus d'être parcimonieux en cobalt, offriront une capacité de charge 10% supérieure au désormais classique NMC 622.

Une autre piste est celle des composés $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y})\text{O}_2$. Ils résultent de la substitution partielle du cobalt et du nickel par de l'aluminium et sont utilisés dans les cellules Li-ion qui alimentent les véhicules électriques du constructeur Tesla.

REPLACER LE GRAPHITE DE L'ANODE ?

Pour ce qui est de l'anode, l'électrode négative, elle reste encore essentiellement à base de carbone. Elle a connu de nombreuses améliorations avec le passage du carbone désordonné initial, d'une capacité de 270 milliampèreheures par gramme (mAh/g), au carbone dur ou au graphite, d'une capacité de 372 mAh/g.

Une autre possibilité pour obtenir des cellules à forte densité d'énergie est de remplacer le graphite par des oxydes de silicium ou par du silicium, dont la capacité théorique est dix fois supérieure. Pour le moment, la principale limite au développement d'une anode au silicium est l'instabilité de la «couche de passivation» ou SEI (pour *solid electrolyte interface*), une couche constituée de composés organiques et inorganiques qui se forme à l'interface anode-électrolyte.

> Issue des réactions du matériau de l'anode avec les divers composants de l'électrolyte, la couche de passivation a une grande influence sur les performances de la batterie et sur sa durée de vie. Elle protège en effet l'électrolyte d'une dégradation excessive en réduisant les réactions entre ses composés et l'anode. Or, en raison des importants changements de volume des particules de silicium constituant l'anode (variations dues à l'absorption ou la désorption de lithium), cette couche protectrice se brise et se reforme sans cesse lors des cycles de charge-décharge; et comme du lithium est impliqué dans sa formation, il s'ensuit une consommation irréversible de lithium et donc une durée de vie fortement écourtée.

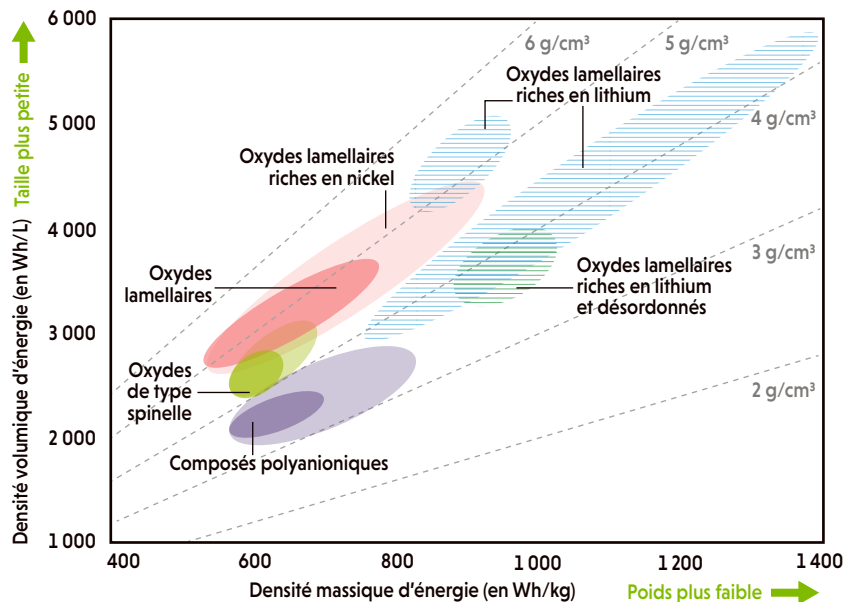
L'une des solutions proposées à ce problème est de réduire la plage de «lithiation» (absorption de lithium) du silicium et de limiter ainsi sa variation de volume. Sur le plan industriel, l'approche la plus avancée aujourd'hui consiste à utiliser des anodes en composites carbone-silicium, par exemple C/Si (90%-10%), voire C/SiO_x. Cependant, les variations volumiques du silicium provoquent un broyage mécanique du graphite, ce qui pose des problèmes de sécurité et réduit la durée de vie des cellules. Reste que des batteries aux cathodes en NMC et anodes en C/Si (90%/10%) sont déjà commercialisées pour des applications d'électronique grand public exigeantes en densité d'énergie.

L'ÉLECTROLYTE, UN AUTRE COMPOSANT CLÉ

Ces recherches ont évolué de pair avec celles sur l'électrolyte. Son choix (mélange de solvants et sels de lithium) est complexe car, dans le cas de la technologie Li-ion, l'électrolyte fonctionne en dehors de sa fenêtre de stabilité thermodynamique. Par chance, la formation de la couche de passivation empêche qu'il se dégrade. La formation et la nature de cette couche dépendent fortement de l'électrode et de l'électrolyte. Difficile à contrôler, la SEI est au cœur des recherches des électrochimistes.

Quoi qu'il en soit, depuis les années 1990, on utilise des électrolytes constitués d'un mélange de carbonates cycliques et linéaires (le plus répandu est un mélange de carbonate d'éthylène et de carbonate d'éthyle et de méthyle) où sont dissous des sels de LiPF₆. Ces électrolytes présentent de bonnes propriétés de dissolution des sels de lithium et de solvation des ions Li⁺, caractéristiques essentielles pour une conduction ionique optimale. De plus, pour des performances optimales en termes de durée de vie de la batterie, ils contiennent une multitude d'additifs dont la composition chimique exacte et les concentrations (généralement inférieures à 3%) relèvent du secret industriel.

Commercialisé En recherche & développement À base d'oxydoréduction par des anions (en recherche & développement)



Tous ces travaux sur les électrodes et l'électrolyte ont ainsi conduit à des batteries Li-ion ayant des densités d'énergie d'environ 240 Wh/kg ou 600 Wh/L (voir la figure page 47). Du fait de ces bonnes performances, les batteries à ions lithium sont vues comme le nerf de la guerre pour le développement rapide de véhicules électriques et, à plus long terme, pour le stockage – et donc l'utilisation massive – des énergies renouvelables.

En termes d'impact sur nos sociétés, l'invention des batteries Li-ion est sans doute comparable à celles du transistor, de la fibre optique ou du GPS, et l'on comprend que la fondation Nobel ait récompensé (en 2019) John Goodenough, Stanley Whittingham et Akira Yoshino (ingénieur de l'entreprise japonaise Asahi Kasei, qui a notamment mis au point le premier prototype de batterie Li-ion vers 1985) pour leurs travaux pionniers.

Mais tous les mérites ne vont pas qu'aux chercheurs. Des entrepreneurs ont su s'engouffrer dans la brèche et ont fortement dynamisé le domaine. Parmi eux, Elon Musk, fondateur de Tesla et de SpaceX, notamment, a joué un rôle essentiel.

Ce personnage bouillonnant d'idées et visionnaire, au parcours atypique, s'est lancé dès 2010 dans l'aventure du stockage de l'énergie. Son ambition était de mettre à la disposition de tous les habitants de la planète de l'énergie propre en grande quantité et à bas coût grâce aux batteries.

Pour atteindre son objectif, il a créé dans le Nevada, aux États-Unis, la première gigafactory, usine géante de fabrication de batteries

Les performances des batteries Li-ion dépendent entre autres du matériau dont est constituée l'électrode positive, la cathode. Les divers matériaux utilisés ou envisagés pour la cathode sont ici comparés en termes de densité d'énergie. Ne sont ici pris en compte que les matériaux d'intercalation, c'est-à-dire des structures où des atomes ou ions de lithium peuvent aisément s'incorporer.

qui peut produire jusqu'à 5 milliards de cellules par an.

Grâce aux économies d'échelle réalisées, le prix du kilowattheure (kWh) stocké a été divisé par dix durant la dernière décennie. L'objectif est de passer sous la barre des 100 euros le kWh stocké d'ici à 2025 et, à plus long terme, au-dessous de 60 euros. Pour ce faire, Tesla mise notamment sur une augmentation de la capacité de ses cellules *via* une augmentation du taux de nickel à la cathode et l'intégration de composites C/Si à l'anode, ou encore sur le développement d'un nouveau procédé industriel de fabrication des électrodes.

Le dynamisme d'Elon Musk a bousculé l'industrie automobile et a permis l'essor actuel des véhicules électriques – à ce jour, plus de 450 modèles et une flotte de plus de 8 millions de véhicules qui dépassera les 150 millions, voire beaucoup plus, en 2040. Des entreprises concurrentes comme CATL, Panasonic ou Volkswagen prévoient la construction de *giga-factories* pour satisfaire la demande mondiale sans cesse croissante.

Pour le « stockage stationnaire » d'énergie (par exemple le stockage massif de l'électricité produite par des fermes d'éoliennes ou de panneaux photovoltaïques), la capacité installée dans le monde devrait passer de 3-4 gigawattheures (GWh) à 1 300 GWh dans les années à venir, ce qui laisse présager une expansion spectaculaire de la production annuelle de batteries.

VERS DES BATTERIES PLUS ÉNERGÉTIQUES ET PLUS PUISSANTES

Il reste cependant à améliorer la technologie Li-ion tant sur le plan de la densité d'énergie que sur ceux de la durée de vie, de la sécurité et de l'empreinte environnementale. Quelles sont les pistes explorées?

Afin d'augmenter la densité d'énergie d'une batterie, donc son autonomie, on peut

PILE OU BATTERIE ?

Les piles et les batteries sont des assemblages en série ou en parallèle de plusieurs éléments : des accumulateurs, ou cellules, électrochimiques. Mais les piles ne sont pas rechargeables, contrairement aux batteries. Il est à noter que l'anglais ne fait pas la distinction, le mot *battery* pouvant désigner soit une batterie, soit une pile, soit même un simple accumulateur électrochimique.

soit augmenter la tension de la cellule, c'est-à-dire la différence de potentiel de travail entre les matériaux actifs de la cathode et de l'anode, soit augmenter la capacité spécifique des deux électrodes.

En dehors des phases lamellaires riches en nickel présentées plus haut, la découverte en 2002 par l'équipe de Jeff Dahn, de l'université Dalhousie, au Canada, et en 2007 par celle de Michael Thackeray, du laboratoire américain d'Argonne, de composés riches en lithium, dont l'archétype est la phase $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,13}\text{Co}_{0,13}\text{Mn}_{0,54}\text{O}_2$, suscite de grands espoirs : ils ont une capacité exacerbée, due au cumul d'activités liées à la fois aux cations (ions positifs) et aux anions (ions négatifs). Mon groupe au Collège de France a prédit ce phénomène en 1999 et l'a démontré expérimentalement pour la première fois en 2013. Ces matériaux remettent ainsi en cause une idée vieille de trente ans qui postulait que l'activité d'un matériau d'électrode était seulement liée aux cations. On peut ainsi obtenir des densités d'énergie très intéressantes, d'environ 350 Wh/kg ou 750 Wh/L.

Malheureusement, l'activité liée aux anions s'accompagne de divers phénomènes qui limitent l'efficacité énergétique et font décroître le potentiel moyen des cellules avec le nombre de cycles de charge. De plus, bien qu'impressionnantes, les densités d'énergie atteintes ne satisfont pas encore les constructeurs automobiles, qui souhaiteraient des densités supérieures à 800 Wh/L pour équiper des véhicules à forte autonomie.

L'ambition d'atteindre cette performance est-elle réaliste ? Il y a de cela une dizaine d'années, on a parié sur la technologie Li-air (où le lithium réagit avec de l'oxygène provenant de l'air), certains spécialistes ayant estimé qu'elle pourrait fournir 5 à 10 fois la densité d'énergie du Li-ion. Même Toyota prévoyait de concurrencer dès 2022 les voitures Tesla avec des batteries de ce type à charge rapide. Mais l'espoir a été de courte durée et on n'en parle plus aujourd'hui.

Actuellement, c'est au tour des batteries au lithium « tout solide », batteries dont l'électrolyte est solide et non liquide, de susciter l'engouement des spécialistes. Cette technologie a été développée initialement en 1986 par James Akridge, de la société américaine Eveready, dans une version à couches minces ; mais le passage à des électrodes massives n'avait jamais pu être réalisé. La mise au point d'un prototype fonctionnel pourrait cependant aboutir grâce à la découverte en 2011, par Ryoji Kanno, de l'institut de technologie de Tokyo, et ses collègues, d'un thiophosphate ($\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$) qui présente une conductivité ionique exceptionnellement élevée, comparable voire supérieure à celle d'un électrolyte liquide. >



C'est aujourd'hui au tour des batteries au lithium dont l'électrolyte est solide, et non liquide, de susciter l'engouement des spécialistes



➤ Cette avancée a poussé les différents acteurs à mobiliser des moyens colossaux pour faire des batteries tout solide une réalité. Leur électrolyte n'étant pas liquide, ces batteries seraient potentiellement plus sûres que celles commercialisées aujourd'hui, mais aussi plus attractives en termes de densité volumique d'énergie (supérieure de 60% à celle du Li-ion classique), notamment parce qu'elles autorisent l'utilisation d'anodes en lithium métallique, au lieu du graphite.

Cependant, de nombreux obstacles demeurent (instabilité des interfaces électrolyte-électrode, croissance de dendrites de lithium à l'anode, etc.). Des progrès considérables ont été réalisés pour lever ces difficultés. Le résultat le plus spectaculaire est à mettre au crédit de Samsung, qui a présenté en 2020 un prototype de cellule tout solide (avec une densité d'énergie d'environ 900 Wh/L) dépourvue de lithium à l'anode au moment de l'assemblage et qui est capable de dépasser 1000 cycles de recharge sans perte notable de capacité.

Bien que le défi des interfaces au sein des batteries tout solide soit loin d'être maîtrisé, des jeunes entreprises telles que QuantumScape et Solid Power n'hésitent plus à annoncer la production dès 2024 de batteries tout solide. Elles rejoignent ainsi Toyota qui, dès 2017, avait affirmé que des batteries tout solide alimenteraient en 2022 ses véhicules électriques. Si cela se réalise, le développement si rapide d'une technologie nouvelle serait une première dans l'histoire des batteries.

COMMENT OBTENIR UNE RECHARGE RAPIDE ?

Outre la capacité, donc l'autonomie, des batteries Li-ion, une demande pressante des utilisateurs est une vitesse élevée de charge. Sur ce plan, la technologie tout solide offre en théorie un avantage (car l'électrolyte solide permet de transporter un plus grand nombre d'ions Li^+), mais qui reste à démontrer en pratique.

La vitesse de charge dépend entre autres de la distance que les ions ont à parcourir au sein des électrodes. Cette distance est d'autant plus courte que les particules dont est constitué le matériau d'électrode sont petites et les électrodes minces, mais cette configuration a l'inconvénient d'augmenter le nombre de réactions parasites et de réduire la densité d'énergie.

À cela s'ajoutent bien d'autres difficultés. L'une d'elles est le risque de formation de dendrites de lithium lors de la charge, comme on l'a évoqué plus haut, et donc d'un emballement thermique. Un réglage fin de la température lors de la charge se révèle essentiel, car une température basse augmente le risque d'emballement, tandis qu'une température élevée



favorise des réactions parasites qui nuisent à la durée de vie de la batterie.

À ces considérations qui montrent la complexité de la charge rapide s'ajoute la problématique du dimensionnement des bornes de recharge en termes de connectique : des fils de cuivre de diamètre supérieur à 2 centimètres sont nécessaires pour transférer une énergie de quelques centaines de kWh en moins de 10 minutes. En bref, une batterie conférant à un véhicule électrique une autonomie de 800 kilomètres et rechargeable en 10 minutes paraît fortement inconcevable.

Cependant, de nombreux travaux sont en cours pour améliorer la charge rapide. Au niveau de la chimie, les chercheurs tentent d'identifier de nouveaux matériaux d'électrodes à conductivités ioniques et électriques plus élevées et d'en optimiser la morphologie ou la structure, en s'aidant des techniques de tomographie à rayons X ou à neutrons. En attendant que ces recherches aboutissent, une solution alternative est de recourir à des recharges partielles (jusqu'à 80%) de la batterie selon des protocoles bien précis, ce qui permet d'atteindre des temps de recharge approchant 25 minutes. C'est ce que font les superchargeurs actuels de Tesla.

Évoquons un autre aspect de la charge des batteries, celle concernant les appareils portables (téléphones, ordinateurs, tablettes, rasoirs électriques, etc.) de nouvelles générations : pour des raisons de commodité, il y a un engouement pour la charge sans fil, par induction électromagnétique. Ce procédé repose sur le transfert sans contact de l'énergie entre deux bobines, l'une émettrice et l'autre réceptrice, dont les fréquences de résonance

Les batteries Li-ion servent aussi à stocker de l'électricité produite à partir de sources intermittentes comme l'énergie photovoltaïque et l'énergie éolienne. Des batteries au sodium (Na-ion) pourraient bientôt les concurrencer dans ces applications.



électromagnétique doivent être bien ajustées pour que les pertes soient minimales. Peut-on appliquer le couplage inductif aux voitures électriques pour des recharges rapides? La question est à l'étude, mais cela implique de résoudre des problèmes de dimensionnement ainsi que d'échauffement des batteries.

VERS PLUS DE COMPATIBILITÉ ÉCOLOGIQUE

Outre l'autonomie et la vitesse de charge des batteries, leur compatibilité avec les préoccupations écologiques actuelles est une question capitale. Leur empreinte environnementale dépend de l'abondance des éléments chimiques dont elles sont constituées, du coût énergétique de leur fabrication, mais aussi des possibilités de les recycler. Les analyses de cycle de vie les plus récentes montrent que pour fabriquer ou pour recycler une batterie Li-ion stockant 1 kWh par cycle, une énergie de 400 kWh, associée à l'émission de 75 kilogrammes de CO₂, est nécessaire.

Ce constat incite à innover au niveau des matériaux et de leurs procédés d'élaboration. Il a aussi incité à revisiter certaines technologies telles que le Li-air, le Li-S (lithium-soufre), le Na-ion (sodium-ion)... De toutes ces options, la dernière, qui s'inspire fortement du Li-ion, est la plus avancée. Des batteries Na-ion seront bientôt commercialisées par plusieurs compagnies comme Faradion (Royaume-Uni), Tiamat (France) ou Hina (Chine), qui a démarré une production de masse (60000 cellules par mois).

En termes de densité d'énergie, la technologie Na-ion (140 Wh/kg) ne pourra pas concurrencer le Li-ion (240 Wh/kg). Elle présente en revanche des puissances intéressantes, pouvant dépasser 40 kilowatts par kilogramme, contre 1,5 kW/kg pour les batteries Li-ion. Elle bénéficie aussi de possibilités de charge rapide. Qui plus est, on peut transporter et stocker les batteries Na-ion même lorsqu'elles sont complètement déchargées (contrairement aux

batteries Li-ion, pour des raisons liées aux réactions avec le métal utilisé à l'interface anode-circuit électrique externe), ce qui facilite les manipulations. Et l'élément clé de ces accumulateurs, à savoir le sodium, est mille fois plus abondant que le lithium, donc moins cher, tout en étant uniformément réparti sur le globe terrestre, alors que le lithium est très localisé. Les batteries Na-ion pourraient donc bien remplacer avantageusement, dans un avenir proche, les batteries Li-ion pour nombre d'applications ne nécessitant pas une très grande autonomie, comme les vélos à assistance électrique, les trottinettes, les scooters, les véhicules hybrides ou les appareils de bricolage, sans oublier bien sûr les applications liées aux réseaux de distribution d'électricité pour lesquelles une faible densité volumique d'énergie n'est pas un handicap.

Pour en revenir à l'empreinte écologique des batteries Li-ion, une voie possible pour la diminuer est d'augmenter la durée de vie de ces dispositifs. Les batteries Li-ion actuelles sont déjà fortement optimisées: elles fonctionnent pendant des mois, voire des années, et certaines devraient fonctionner pendant des décennies.

Ainsi, Jeff Dahn et son équipe ont récemment conduit des tests accélérés sur une période de trois ans sur des cellules Li-ion dont la cathode est en NMC 532 et l'anode en graphite. Ces tests ont montré qu'une batterie Li-ion pourrait alimenter un véhicule électrique sur 3 millions de kilomètres parcourus à 20 °C, soit une durée de vie d'environ 25 ans en supposant une décharge de 100% par jour. Cependant, la durée de vie de ces accumulateurs se réduit à 10 ans quand la température d'opération est de 40 °C.

METTRE AU POINT DES BATTERIES « INTELLIGENTES »

Peut-on étendre la durée de vie des batteries tout en recueillant des informations fiables sur leur état de fonctionnement et d'usure? Tel est le défi que l'on tente de relever avec les batteries dites « intelligentes ». L'idée est de mettre au point des outils de diagnostic dont serait équipée la batterie et qui détecteraient ce qui se passe en son sein, afin de gérer de façon optimale son fonctionnement et les cycles de charge quelles que soient les applications visées.

Au cours du cycle de charge-décharge, les électrodes, en se rétractant ou en se dilatant, peuvent être le siège de craquelures et émettre ainsi des ultrasons. Depuis plusieurs années, on considère la détection de ces émissions acoustiques comme la méthode idéale pour suivre *in situ* les évolutions de la batterie. Cependant, cette méthode reste pour l'instant une curiosité de laboratoire en raison de la lourdeur de son utilisation. >

En termes de densité d'énergie, la technologie sodium-ion ne pourra pas concurrencer celle du lithium-ion

➤ Les approches actuelles s'inspirent du secteur médical, où l'on utilise des fibres optiques pour transmettre et recevoir des informations lors d'une intervention chirurgicale. Par analogie, on envisage d'intégrer au sein des batteries des fibres et des capteurs optiques afin de cartographier les variations de leur température interne, mais aussi de suivre lors des cycles de charge la formation et l'évolution de la SEI, la couche de passivation à l'interface électrode-électrolyte. Enfin, on peut suivre les flux de chaleur générés par la cellule selon les vitesses de charge, ce qui est un atout pour des batteries plus sûres. Un autre objectif est l'identification des espèces chimiques. Les chercheurs tentent d'obtenir ces informations en concevant des fibres optiques adaptées.

Les techniques optiques ou acoustiques de diagnostic permettent d'identifier les phénomènes à l'origine de la dégradation prématurée des batteries actuelles : fractures mécaniques des électrodes, phénomènes de dissolution des dépôts ou changements de morphologie, etc. Mais pour des batteries intelligentes, cette approche du diagnostic est indissociable d'une étape de réparation.

INTÉGRER DES MATÉRIAUX AUTORÉPARANTS

Doter les batteries de systèmes autoréparants constitue ainsi un champ d'expérimentation de plus en plus actif. Inspirées de processus biologiques comme la cicatrisation ou la reconnaissance spécifique anticorps-antigène, de telles fonctions suggèrent le recours à la chimie supramoléculaire.

Dans cet esprit, on peut souligner les travaux pionniers d'Akira Harada, de l'université d'Osaka, au Japon, et ses collègues. Depuis les années 1990, ces chercheurs ont mis à profit l'interaction d'une cyclodextrine, une molécule circulaire, avec une chaîne polymère. L'enfilement de cyclodextrines autour de la chaîne polymère produit des architectures supramoléculaires à maillons glissants, dont les propriétés élastiques sont remarquables et qui, incorporées à un matériau, peuvent « lier » celui-ci et dissiper les contraintes mécaniques qui s'y exercent.

En 2017, avec de tels liants, Sunghun Choi et ses collègues, de l'Institut coréen avancé de science et technologie (Kaist), ont ainsi amélioré considérablement les performances des anodes en silicium, qui subissent des fluctuations de volume de plus de 300% lors de l'insertion et la désinsertion du lithium. Les batteries dotées de telles anodes supportent ainsi plus de 400 cycles de charge.

L'approche couplant diagnostic et autoréparation, que l'Europe a intégrée au cœur de son programme de recherche *Battery 2030+* démarré en 2019, pourrait ainsi aboutir à des



batteries dotées d'une sortie permettant de communiquer avec un système de gestion qui, en fonction du diagnostic reçu, commanderait le traitement adéquat au sein de la batterie. Cette double fonctionnalité diagnostic-autoréparation sera cruciale pour augmenter la durabilité et la fiabilité des batteries, et par ricochet diminuer leur empreinte écologique.

Cette empreinte écologique des batteries dépend par ailleurs étroitement de leur recyclage, une problématique qui devient de plus en plus importante du fait des millions de batteries Li-ion produites annuellement.

AMÉLIORER LE RECYCLAGE

Le recyclage reposait jusqu'à maintenant sur des procédés métallurgiques classiques, mais complexes. Ils font intervenir de nombreuses étapes (pyrolyses, fusions, extractions de composés solubles...) coûteuses en solvants et en énergie. Surtout, ils sont responsables de nombreuses émissions de CO₂, parfois plus importantes que celles liées à la fabrication de la batterie. Les recherches actuelles visent ainsi à mettre au point des procédés innovants, simples et peu coûteux pour permettre le réemploi ou la récupération directe des électrodes ou des matières actives sans aller jusqu'à leur décomposition chimique, voire à repenser la configuration des batteries afin que chaque électrode puisse être recyclée séparément.

Au cours des trente années qui ont suivi sa mise sur le marché, la technologie Li-ion a peu à peu atteint des performances proches de la

Le marché des voitures électriques est en plein essor, mais les performances des batteries existantes restent insuffisantes pour séduire une majorité d'automobilistes. Le développement de batteries se chargeant en quelques minutes semble aujourd'hui illusoire. En revanche, l'augmentation de l'autonomie, c'est-à-dire de l'énergie stockée en une recharge, est un objectif réaliste.



À long terme, les défis les plus importants sont l'augmentation de la durée de vie des batteries, de leur fiabilité et de leur compatibilité écologique

limite théorique que sa chimie pouvait laisser attendre. Devenue sûre, elle est aussi économiquement compétitive. Elle est désormais un élément clé pour réussir la transition énergétique vers un monde plus durable.

UN ÉLÉMENT CLÉ POUR LA TRANSITION ÉNERGÉTIQUE

D'après le Forum économique mondial, les batteries ont déjà entraîné une baisse colossale de 0,4 gigatonne des émissions mondiales de CO₂ dues aux transports; et elles pourraient réduire les émissions de CO₂ de 2,2 gigatonnes supplémentaires d'ici à 2030, soit 30% de la diminution mondiale requise pour atteindre les objectifs de l'accord de Paris sur le climat conclu en 2015.

Que réserve l'avenir? La suprématie de la technologie Li-ion devrait encore perdurer pendant plusieurs décennies et ce d'autant plus qu'elle continue de s'améliorer. Il reste néanmoins des défis à relever, qui sont de deux ordres.

À court terme, la charge rapide des batteries Li-ion est l'objectif le plus pressant. Mais une recharge complète en moins de 10 minutes est intrinsèquement impossible. Il y a en revanche beaucoup d'espoir du côté de l'augmentation de l'autonomie, soit *via* l'amélioration des matériaux, soit *via* les batteries tout solide si les verrous technologiques associés sont levés.

À long terme, les défis les plus importants sont l'augmentation de la durée de vie, de la

fiabilité et de l'écocompatibilité des batteries. Cela impliquera vraisemblablement un déplacement de l'attention que nous portons aujourd'hui aux matériaux vers l'électrochimie des interfaces électrode-électrolyte, dont dépendent les performances en puissance, en sécurité, en fiabilité et en longévité. L'aspect dynamique de ces interfaces exigera des techniques d'analyse et de caractérisation *in situ* innovantes.

Ce défi est aussi l'occasion de développer des batteries intelligentes, intégrant à la fois des techniques de diagnostic interne et des matériaux autoréparants. Les diagnostics ainsi réalisés fourniront d'importantes masses de données, que les outils de l'intelligence artificielle pourront utiliser afin de développer de meilleurs systèmes de gestion de la batterie.

La question de l'apport de l'intelligence artificielle au domaine des batteries reste d'ailleurs ouverte. L'IA sera peut-être utile pour accélérer le développement de nouveaux matériaux, mieux maîtriser les interfaces, prédire la durée de vie de la batterie, voire faciliter l'émergence de nouvelles chimies.

Tous ces aspects quelque peu futuristes sont les piliers du programme européen *Battery 2030+*. Mais pour que l'ambition de cette entreprise devienne une réalité, il faudra une vaste collaboration entre chercheurs de spécialités différentes. Dans ce cas, l'Europe pourrait bien rattraper son retard sur les géants asiatiques qui règnent aujourd'hui sur le monde des batteries et reprendre la main sur un marché financièrement lucratif. ■

BIBLIOGRAPHIE

J.-M. Tarascon, **Les batteries sont-elles la bonne option pour un développement durable ?**, *Comptes Rendus Géoscience*, vol. 352(4-5), pp. 401-414, 2020.

J.-M. Tarascon, **Na-ion versus Li-ion batteries : Complementarity rather than competitiveness**, *Joule*, vol. 4, pp. 1616-1620, 2020.

J. Huang *et al.*, **Operando decoding of chemical and thermal events in commercial Na(Li)-ion cells via optical sensors**, *Nature Energy*, vol. 5, pp. 674-683, 2020.

P. Allemand, **Batteries à charge rapide : les limites de la physique**, *Contrepoints*, 14 août 2020.

S. Randau *et al.*, **Benchmarking the performance of all-solid-state lithium batteries**, *Nature Energy*, vol. 5, pp. 259-270, 2020.