

LE LITHIUM, UN ÉLÉMENT CHIMIQUE INDISPENSABLE POUR NOTRE MOBILITÉ ACTUELLE

Éric Bausson

Parties des programmes de physique-chimie associées

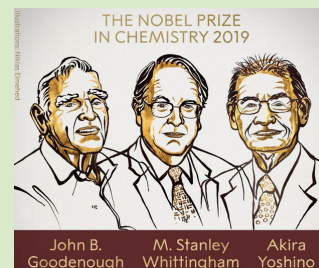
- Programme de la spécialité physique-chimie de terminale générale, partie « Constitution et transformations de la matière »
- 3. A et C - Prévoir l'état final d'un système, siège d'une transformation chimique
- 4. - Élaborer des stratégies en synthèse organique. Programmes de physique-chimie et mathématiques
- Première STI2D et terminale STI2D, partie « Matière et matériaux » – Oxydo-réduction
- Programme de physique-chimie et mathématiques de terminale STL, partie « Constitution de la matière » - Réactions d'oxydo-réduction

Mots-clés : oxydo-réduction – polymères – accumulateur

INTRODUCTION

En 2021, plus des deux tiers de la population mondiale utilisaient au moins un téléphone portable et ce nombre ne cesse de croître au fil des ans. La transition énergétique, comme celle des moteurs thermiques vers le « tout électrique » à l'horizon 2035 en Europe, va engendrer de nouvelles tensions sur le marché des matières premières stratégiques. En effet, cela impose d'en extraire de plus en plus ; c'est le cas du lithium utilisé dans les batteries, ou plus exactement, dans les « accumulateurs électriques » de tous ces objets mobiles.

À partir d'une série de questions, nous allons étudier certains aspects des batteries lithium-ion pour lesquelles trois chercheurs et professeurs (britannique, américain, japonais) ont reçu le prix Nobel de chimie en 2019. En nous appuyant, entre autres, sur les ressources du site Mediachimie, nous approfondirons plus particulièrement ceux liés au secteur de la chimie.



Source : <https://culturesciences.chimie.ens.fr/breves/prix-nobel-de-chimie-2019>

SOUS QUELLES FORMES PEUT-ON EXTRAIRE LE LITHIUM ?

Le lithium – de symbole chimique Li – est le troisième élément chimique du tableau périodique de Mendeleïev. Il est donc situé dans la colonne des alcalins. Ce métal mou réagit avec l'eau (H_2O) et le dioxygène (O_2) ; il ne peut donc pas exister à l'état atomique mais uniquement ionique. Dans la nature, nous le trouvons sous forme d'oxydes (Li_2O , etc.) présents dans des roches dures et dans des saumures (chlorure de lithium $LiCl$, etc.), solutions aqueuses contenant Li^+ .

La France dispose d'un sous-sol capable de fournir des quantités non négligeables de lithium. Tout un écosystème national autour de l'extraction et de la purification est en train de voir le jour, et il pourrait faire de notre pays un des plus grands exportateurs mondiaux. D'ici 2028, à Échassières dans l'Allier, devrait être ouverte la plus grande mine de lithium d'Europe.

Il faudra tout d'abord extraire le granite, roche dure riche en mica lithinifère. La phase de conversion consistera à extraire le lithium du mica lithinifère pour produire de l'hydroxyde de lithium (LiOH) sous forme de poudre. Cela permettrait d'en produire 34 000 tonnes par an, destinées à alimenter les batteries Li-ion (Figure 1) de 700 000 véhicules électriques sur le million de véhicules électriques ou hybrides prévus en France à l'horizon 2027.



Figure 1 – Batteries Li-ion.

Lancé en janvier 2019, un projet collaboratif de recherche et d'innovation – EuGeLi – a pour principaux objectifs d'estimer les réserves de lithium contenues dans les ressources géothermales européennes et de profiter en parallèle de cette source d'énergie renouvelable pour produire de la chaleur et de l'électricité.

Les objectifs techniques d'EuGeLi (Figure 2) ont été atteints en décembre 2021 avec la production des premiers kilogrammes de carbonate de lithium (Li₂CO₃). Les prochaines étapes vont consister à optimiser le modèle économique afin d'évaluer si un schéma compétitif de production de lithium pour les batteries est possible, à échelle industrielle, en complément d'une source d'énergie renouvelable, le tout fabriqué en France et sans émission de CO₂.

Ces deux projets distincts permettraient à la France et à l'Europe d'être beaucoup moins dépendantes des pays producteurs actuels de lithium, aux premiers rangs desquels nous trouvons l'Australie, certains pays d'Amérique du Sud (Chili, Argentine, Brésil) et la Chine. La demande en lithium sera très forte à l'avenir, car d'ici vingt ans, elle devrait être multipliée par 42 d'après les projections effectuées par l'Agence internationale pour l'énergie. Cela en fait donc un matériau stratégique qu'il faut absolument prendre en considération dans les investissements présents et futurs.

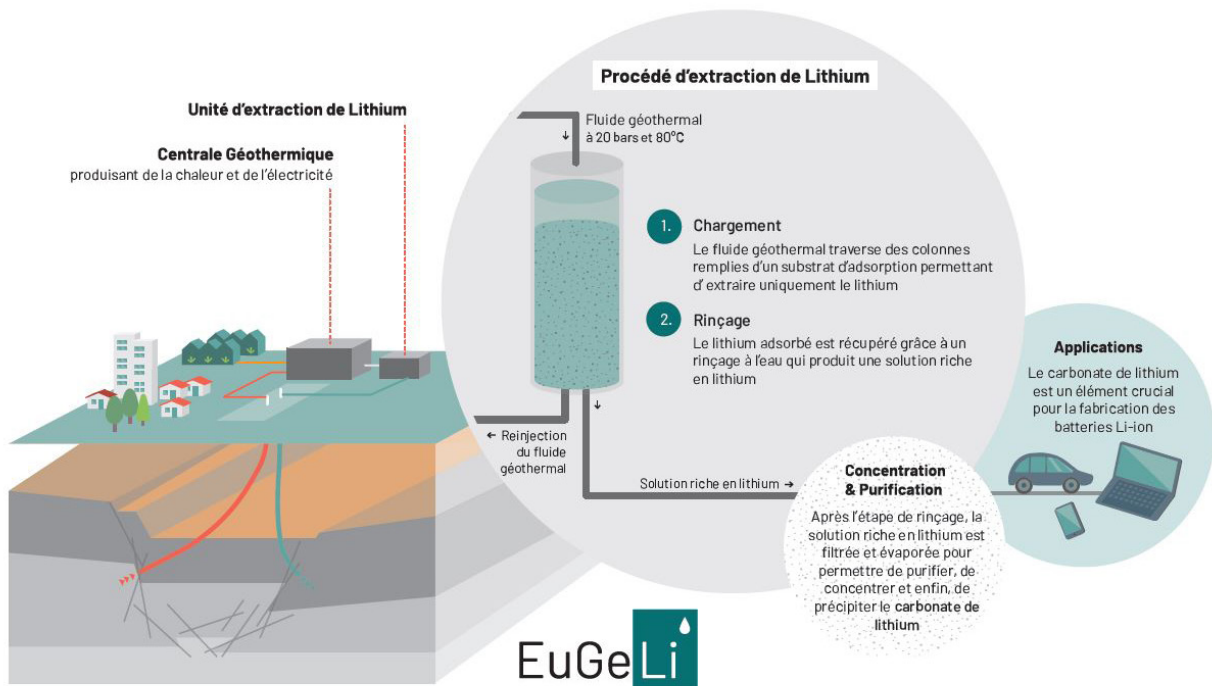


Figure 2 – EuGeLi projet collaboratif de recherche et d'innovation - Objectifs : estimer les réserves de lithium contenues dans les ressources géothermales européennes.

COMMENT FONCTIONNE UNE CELLULE DE BATTERIE ?

Le principe de fonctionnement d'une batterie (Figure 3) est toujours le même.

Chacune des deux électrodes d'une cellule de batterie, la positive et la négative, comporte une feuille métallique, le plus souvent de l'aluminium Al sur la positive et du cuivre Cu sur la négative. Sur chacune d'entre elles sont déposés des matériaux actifs différents, sous forme de poudres dénommées « encres ».

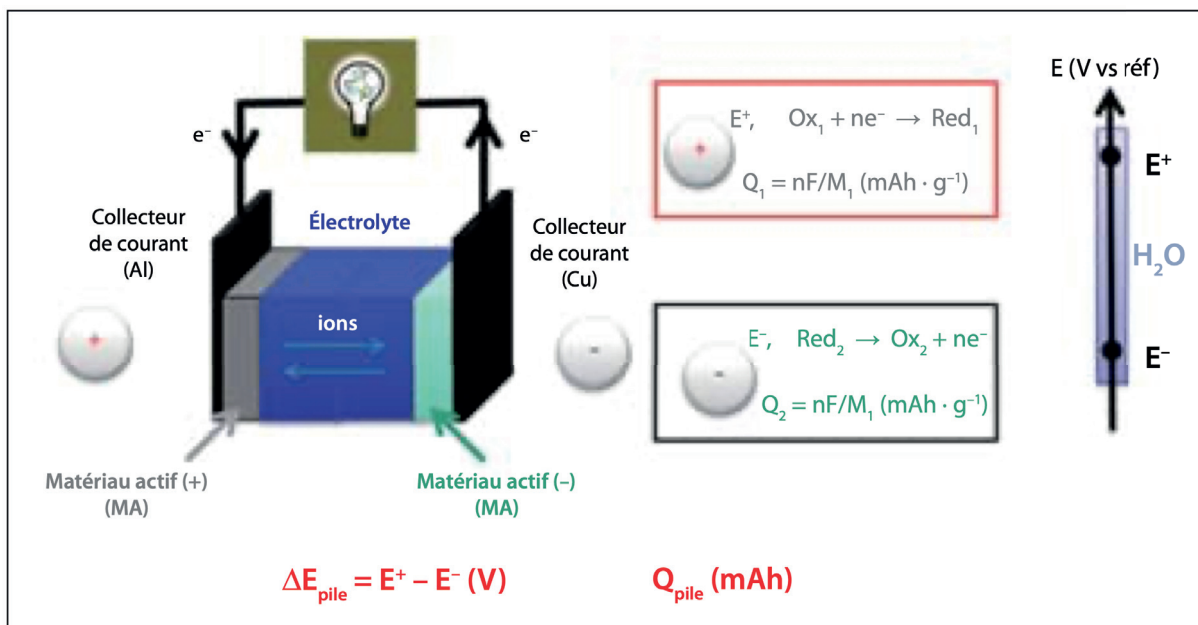


Figure 3 – Principe de fonctionnement d'une batterie. Source : Mediachimie

Le matériau de l'électrode positive a un potentiel d'oxydoréduction positif et celui de l'électrode négative un potentiel négatif. La tension électrique d'une cellule de la batterie est la différence de potentiel entre ces deux matériaux.

Ensuite, en associant ces cellules en série, on augmente la tension électrique, exprimée en volts (V), aux bornes de la batterie. Si elles sont associées en parallèle, alors on élève sa capacité, exprimée en Ampère-heure (Ah). Entre les deux électrodes, nous trouvons un électrolyte (liquide, solide ou gel) dans lequel circulent des ions (cations vers l'électrode négative et anions vers l'électrode positive).

Lors de la décharge de la cellule de la batterie, les électrons circulent dans un circuit extérieur pouvant alimenter, par exemple, un moteur électrique. Cette décharge se produit lorsque la réaction spontanée d'oxydoréduction a lieu. Appuyons-nous sur l'équation de la Figure 4-2, sachant que Ox1 réagit avec Red2 pour former Red1 et Ox2.

Quand la batterie est déchargée, donc lorsqu'au moins un des réactifs (Ox1 et/ou Red2) est limitant, la transformation forcée, réaction inverse de la précédente, permet de régénérer Ox1 et Red2 lorsque la batterie est en charge.

Ceci peut donc se résumer ainsi où a, b, c et d sont des nombres stœchiométriques :

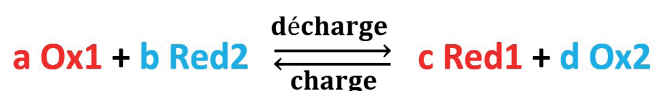


Figure 4-2 – Décharge et charge.

POURQUOI LE LITHIUM A-T-IL ÉTÉ CHOISI DANS CERTAINES BATTERIES ?

Deux propriétés du lithium sont très intéressantes :

- le couple rédox Li⁺/Li dont le potentiel d'oxydoréduction est très bas [- 3,05 V à 25 °C]. Le lithium métallique Li est ainsi très réducteur et il perd donc facilement un électron lors d'une réaction d'oxydation le transformant en Li⁺. Li peut donc figurer au niveau de l'électrode négative (anode), lieu de l'oxydation (Li = Li⁺ + e⁻). C'est bien lui qui fournit les électrons lors de la décharge de la batterie ;

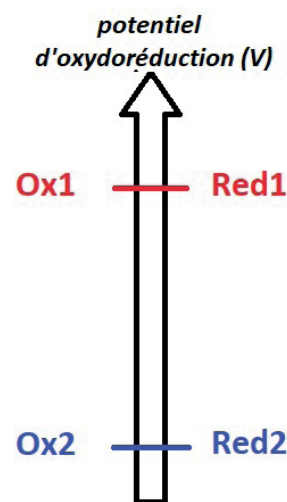


Figure 4-1 – Potentiel d'oxydoréduction.

LE LITHIUM, UN ÉLÉMENT CHIMIQUE INDISPENSABLE POUR NOTRE MOBILITÉ ACTUELLE

- étant deux fois moins dense que l'eau à température ambiante, le lithium est un élément de prédilection dans les batteries, car il n'alourdit pas la structure de celles-ci.

Tout ceci apparaît nettement sur le diagramme de Ragone (Figure 5), montrant la bonne corrélation entre énergie et puissance pour les batteries lithium-ion en comparaison des autres technologies de batteries. Les réactions de combustion des moteurs thermiques ont pour le moment le meilleur ratio puissance/énergie.

QUELLES SONT LES TECHNOLOGIES ACTUELLES DE NOS BATTERIES AU LITHIUM ?

Les technologies des batteries au lithium sont de plus en plus perfectionnées pour pallier les problèmes de sécurité, le plus important d'entre eux étant l'embrassement et l'explosion d'une batterie.

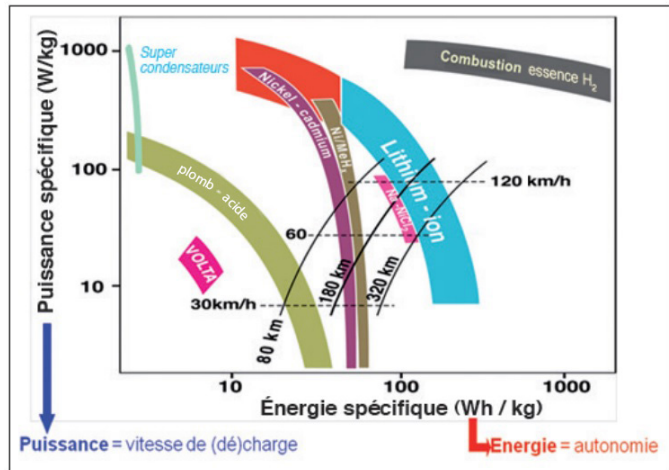
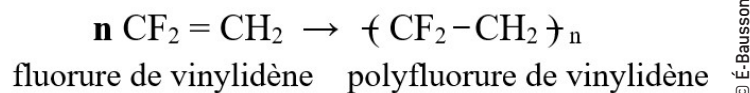


Figure 5 – Diagramme de Ragone : énergie spécifique [Wh/kg] vs. puissance spécifique [W/kg] pour différents systèmes de stockage électrochimiques de l'énergie et systèmes thermiques à combustion interne.
Source : Mediachimie

« La plus simple » d'entre elles est la batterie lithium métal où l'électrode négative est composée de lithium métallique ; il s'agit de l'anode, lieu de l'oxydation ($\text{Li} = \text{Li}^+ + \text{e}^-$). Du côté de la cathode, un autre couple rédox est mis en jeu et il s'y passe une réduction. Mais le lithium métallique étant très réactif avec l'air humide, il ne faut pas qu'il soit en contact avec ce dernier. L'électrolyte, initialement liquide, présentait des risques au cours des cycles charge-décharge, car des dendrites de lithium, excroissances qui se développent lors du dépôt d'une couche fraîche de lithium métallique lors de la charge, risquaient de créer un court-circuit lorsque les deux électrodes étaient en contact direct à cause de ces dendrites. Pour pallier ce risque, l'électrolyte liquide peut être remplacé par un gel polymère, empêchant la formation de dendrites de lithium.

Comme exemple de polymère utilisé dans les batteries au lithium, nous pouvons citer le polyfluorure de vinylidène (P.V.D.F.), obtenu par polymérisation du fluorure de vinylidène.

Le monomère est similaire à l'éthène $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$, car sur un des deux atomes de carbone, deux atomes d'hydrogène sont substitués par deux atomes de fluor.



© E.-Bausson

Le motif qui se répète est donc $\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{-}$.

Le P.V.D.F. est un polymère thermoplastique dont les propriétés essentielles sont une excellente inertie chimique, une très bonne résistance au vieillissement et de bonnes propriétés mécaniques. Il est un des composants essentiels des batteries lithium-ion en sa qualité de séparateur d'espèces chimiques, car si nous les laissons toutes se mélanger, alors il n'y aurait plus de batteries.

Les batteries les plus courantes sont celles dénommées « lithium-ion » où le lithium reste à l'état ionique aussi bien à l'électrode négative (généralement en graphite) qu'à l'électrode positive. L'électrolyte peut être un liquide organique anhydre (sans eau) ou un gel polymère.

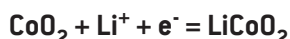
Figure 6, voici le schéma de principe de ces batteries Li-ion.

À l'électrode positive (à droite ci-contre), des oxydes mixtes de lithium avec d'autres éléments chimiques « M » sont utilisés (Li-M-O ci-contre) : le plus souvent du cobalt LiCoO_2 , sinon du manganèse LiMn_2O_4 ou de phosphate et fer II LiFePO_4 . Les deux matériaux actifs, de part et d'autre des électrodes, s'échangent des ions lithium Li^+ . Ces ions lithium allant de la borne positive à la borne négative (ici de droite à gauche) lors

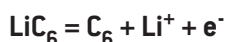
de la charge et dans le sens opposé lors de la décharge. L'électrolyte est ici l'hexafluorophosphate de lithium (LiPF_6) dissous dans un solvant organique constitué de carbonate de diméthyle et de carbonate d'éthylène.

Regardons de plus près ce qui se passe au niveau de chaque électrode d'une batterie lithium-ion lors de sa décharge, en prenant comme matériau actif du côté de la cathode de l'oxyde de cobalt se combinant à Li^+ .

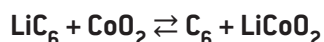
- Du côté de la cathode, lieu de la réduction, l'oxyde de cobalt CoO_2 se combine aux ions lithium Li^+ pour former l'oxyde de lithium et de cobalt LiCoO_2 suivant la demi-équation électronique :



- Du côté de l'anode, lieu de l'oxydation, un composé formé à partir de graphite et de lithium (LiC_6) forme du graphite (C_6) et des ions de lithium Li^+ suivant la demi-équation électronique :



Nous en déduisons l'équation bilan (de gauche à droite : décharge, de droite à gauche : charge) :



La batterie lithium-ion a pour avantage d'avoir une haute densité d'énergie, car elle peut stocker 3 à 4 fois plus d'énergie par unité de masse que les autres technologies de batteries. Elle se recharge très vite et supporte de nombreux cycles décharge/charge.

Cependant, elle présente un risque d'embrasement avec dégagement de gaz toxiques si la température de l'électrolyte dépasse 100°C .

Pour limiter ce risque, mentionné sur les emballages (Figure 7), un système de refroidissement/chauffage a été mis au point. Il est dénommé « BMS », *Battery Management System*, et permet de mesurer en temps réel le potentiel, le courant, la température, l'état de charge et l'état de santé de chaque cellule de la batterie lithium-ion et de couper si nécessaire, le courant électrique.

CONCLUSION

En cinquante ans, de très grandes évolutions technologiques mettant en jeu la physique et la chimie ont permis de diminuer le volume des batteries tout en augmentant la capacité de celles-ci. Les acteurs sont fortement mobilisés dans le secteur de la recherche et du développement et d'ici peu, de nouvelles batteries seront sans doute mises sur le marché dans le but d'augmenter l'autonomie et de baisser le coût des matières premières et de production. L'élément lithium y aura probablement toute sa place en raison de sa faible densité et de son très fort potentiel d'oxydoréduction, faisant de lui un excellent réducteur. Bien entendu, la recherche ne se limite pas à optimiser les batteries au lithium actuelles. De nouvelles pistes sont sans cesse testées comme celle des batteries au sodium (Na) qui permettraient de se passer d'éléments chimiques rares (et chers) comme le cobalt (Co). Une chose est sûre, nous ne pourrions plus nous passer de batteries pour assurer notre mobilité.

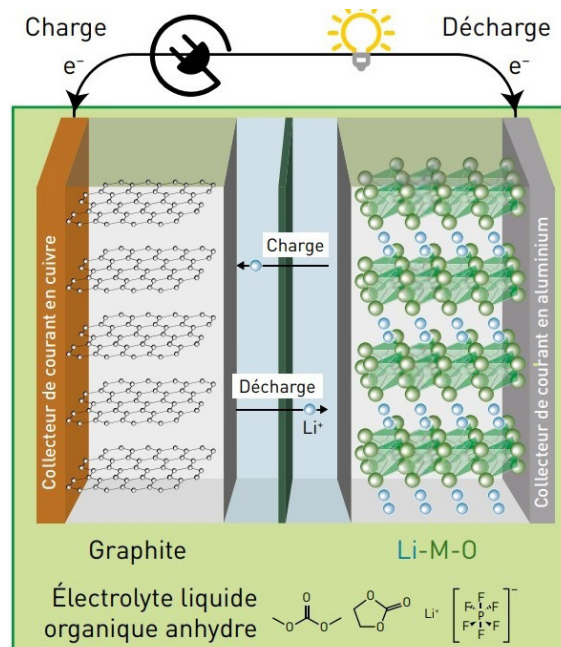


Figure 6 – Schéma de principe d'une batteries Li-ion.

Source : Mediachimie – Colloque Chimie et énergies nouvelles – 2021 – Dominique Larcher

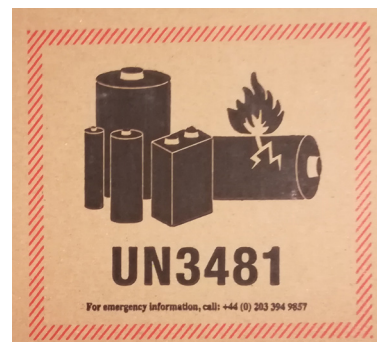


Figure 7 – Les piles et batteries au lithium sont associées à des numéros d'identification ONU. UN 3481: piles ou batteries au lithium ionique emballées avec un équipement ou contenues dans un équipement.

SOURCES PRINCIPALES

D'après le colloque « Chimie et matériaux stratégiques » - novembre 2022

Pour en savoir plus

- Géothermie et batteries : quel rapport ? Mediachimie
- Sur le site du B.R.G.M. : EuGeLi, extraction du lithium à partir de saumure géothermale en Europe
- Conférence Comment définir le périmètre des matériaux stratégiques ?
 - 11/2022 - J.-F. Gaillaud : Mediachimie
- Batterie sodium-ion : Mediachimie
- Au sujet du cobalt, élément chimique critique : Mediachimie

Éric Bausson est professeur de physique-chimie

Comité éditorial : Danièle Olivier, Jean-Claude Bernier, Grégory Syoen