

# Avancées et perspectives dans le domaine du stockage électrochimique de l'énergie (batteries)

*Dominique Larcher est professeur de chimie à l'Université de Picardie – Jules Verne où il mène des recherches dans le domaine du stockage électrochimique de l'énergie : réactions d'alliage, synthèses bio-assistées, systèmes électrochimiques aqueux [Laboratoire de réactivité et de chimie des solides (LRCS) – UMR CNRS 7314, Réseau sur le stockage électrochimique de l'énergie (RS2E<sup>1</sup>) – FR CNRS 3459].*

Après un bref rappel sur les batteries où nous positionnerons les systèmes au lithium dans le panorama général (ex : Li vs. Pb) ainsi que vis-à-vis du domaine d'application (mobilité vs. stationnaire), nous rappellerons quelques jalons historiques des batteries Li-ion, leurs avantages et leurs inconvénients. Nous passerons ensuite en revue les différentes options actuellement à l'étude en vue d'améliorer ces systèmes et les systèmes alternatifs en développement. Deux de ces options (les batteries Na-ion et les batteries

dites « tout-solide ») feront l'objet d'une description plus détaillée.

## 1 Un bref aperçu de la situation actuelle

### 1.1. Quelles sont les technologies les plus utilisées (Pb vs. Li) ?

En termes de quantité d'énergie stockée, c'est toujours la batterie au plomb (Lead Acid) qui est la technologie la plus vendue, mais, depuis quelques années, les batteries lithium-ion (Li-ion) sont en très forte progression (**Figure 1**). En termes de marché,

1. [www.energie-rs2e.com/fr](http://www.energie-rs2e.com/fr)

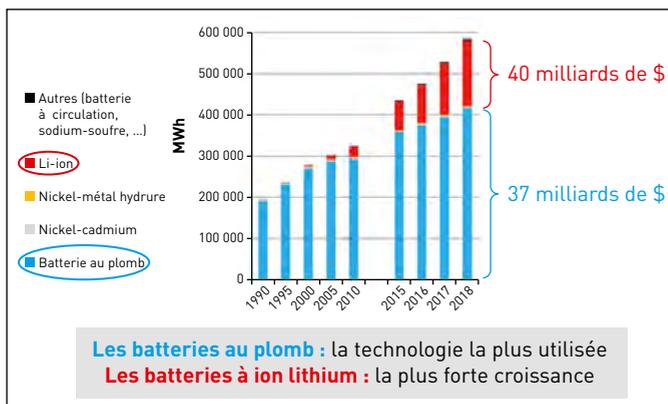


Figure 1

Évolution, depuis 1990, du marché des accumulateurs.

Source : Avicenne Energy, 2019.

les batteries au plomb et les batteries Li-ion représentent chacune, en 2018, à peu près 40 milliards de dollars.

## 1.2. Mobilité vs. stationnaire

Alors que les batteries Li-ion alimentent la quasi-totalité des transports électriques (voitures, trottinettes, vélos, bus...) et de l'électronique portable (téléphones, ordinateurs, tablettes...), le stockage stationnaire<sup>2</sup> de l'énergie se fait essentiellement par pompage hydro-électrique<sup>3</sup> (« *Pumped Storage Hydropower* », PSH). Le stockage électrochimique ne

représente que 1 % de la totalité de l'énergie stationnaire stockée à l'échelle mondiale, toutes technologies de batteries confondues. Cependant, les batteries Li-ion constituent maintenant la technologie prépondérante dans les nouvelles installations de stockage stationnaire d'énergie, hors PSH.

## 2 Histoire, avantages et inconvénients des batteries Li-ion

### 2.1. Fonctionnement d'une batterie lithium-ion (Li-ion)

Le plus souvent, le graphite constitue le matériau actif de l'électrode négative d'une batterie Li-ion, tandis que le matériau actif de l'électrode positive est généralement un oxyde (ex :  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) ou un phosphate (ex :  $\text{LiFePO}_4$ ) d'un métal de transition. Grâce à leurs structures électroniques et cristallines adaptées, les ions  $\text{Li}^+$  peuvent être extraits et insérés dans ces matériaux. Ainsi, les deux

2. Stockage stationnaire : en opposition au stockage dédié aux applications mobiles (transports, électronique portable...).

3. Pompage hydroélectrique : technique qui consiste à convertir l'énergie électrique en alimentant des pompes qui font remonter de l'eau d'un point bas vers un bassin d'accumulation (point haut). L'énergie électrique est ainsi convertie et stockée sous forme mécanique potentielle.

matériaux actifs d'une batterie Li-ion échangent des ions  $\text{Li}^+$ , qui migrent par l'intermédiaire d'un électrolyte<sup>4</sup> liquide anhydre baignant l'ensemble des constituants de la batterie. Cet électrolyte est un solvant liquide organique (et donc inflammable) dans lequel est dissous de l'hexafluorophosphate de lithium ( $\text{LiPF}_6$ ). Cet échange d'ions s'accompagne d'un échange d'électrons entre les deux électrodes, électrons qui sont captés *via* des collecteurs de courant constitués de fines feuilles métalliques d'aluminium (électrode positive) et de cuivre (électrode négative) (Figure 2).

En 2019, le prix Nobel de chimie a été attribué à J. Goodenough, S. Whittingham et A. Yoshino pour avoir proposé et développé le concept de la batterie Li-ion à partir des années 1970.

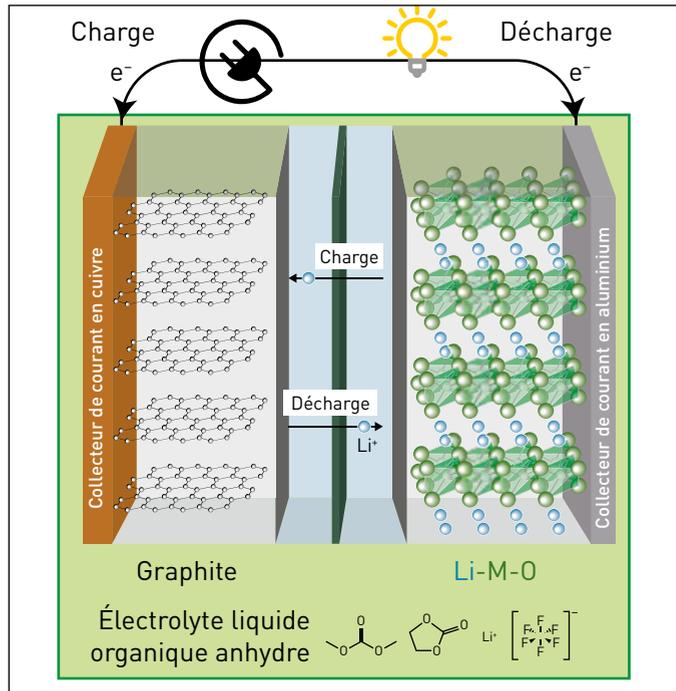


Figure 2

Principe de fonctionnement de la batterie lithium-ion (Li-ion).

### 2.2. Les avantages des batteries lithium-ion

Depuis leur première commercialisation (1991), la densité d'énergie des batteries Li-ion (Wh/kg ou Wh/L) a été multipliée par 3 à 3,5 (Figure 3), ce qui constitue une progression très rapide en regard de l'évolution des autres technologies de batteries. Actuellement, c'est la technologie de batteries commerciales ayant la plus forte densité d'énergie. Parallèlement, le coût des batteries Li-ion (\$/kWh) a été divisé par quinze depuis l'an 2000 et par dix depuis dix ans, baisse drastique qui explique la forte pénétration de cette

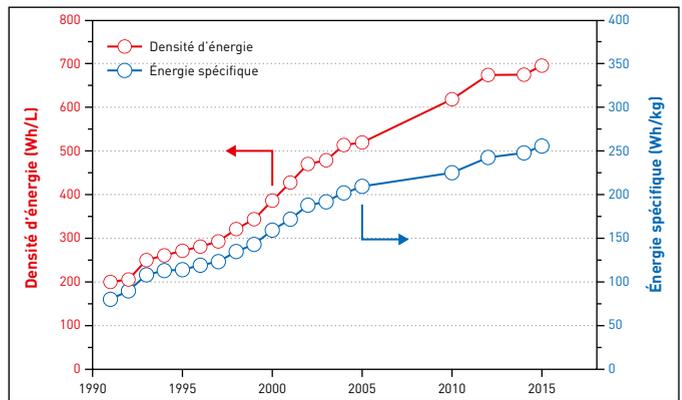


Figure 3

Évolution de la densité d'énergie des batteries Li-ion, exprimée en Wh/kg et Wh/L, depuis leur première commercialisation par Sony en 1991\*.

Source image : d'après Placke T., Kloepsch R., Dühnen S. et coll. (2017). Lithium ion, lithium metal, and alternative rechargeable battery technologies: the odyssey for high energy density. *J Solid State Electrochem*, 21 : 1939-1964.

4. Électrolyte : substance conductrice d'ions.

technologie dans divers marchés. Cette baisse de coût se poursuit toujours et laisse donc entrevoir d'autres possibilités à venir. Ainsi, on estime que le prix d'un pack de batteries Li-ion pourrait atteindre 94 \$/kWh en 2024, et même 62 \$/kWh d'ici 2030, contre environ 180 \$/kWh en 2018<sup>5</sup>.

### 2.3. Inconvénients des batteries lithium-ion

Il reste cependant des problèmes à résoudre :

- l'accès aux métaux : outre le lithium lui-même, qui ne représente qu'environ 3 % de la masse d'une batterie Li-ion mais est au cœur de son fonctionnement, on y trouve beaucoup d'autres métaux, dits de transition. Il s'agit essentiellement du cobalt, du nickel et du manganèse au niveau des matériaux électro-actifs, et du cuivre (collecteur de courant), qui représente à lui seul 13 % de la masse de la batterie finale. Ce dernier point fait d'ailleurs l'objet de recherches spécifiques et sera de nouveau abordé par la suite (cf. Na-ion) ;
- les impacts environnementaux de la fabrication de la batterie : il s'agit de la fabrication des matériaux d'électrodes, qui nécessitent parfois de très hautes températures (ex : > 2 800 °C pour le graphite), ou l'utilisation de métaux de transition (cuivre, cobalt, nickel), dont l'usage pose des problèmes aussi divers que nombreux. Finalement, les procédés de fabrication, de

séchage et d'assemblage des batteries s'avèrent également très énergivores :

- le temps de recharge et la puissance des batteries Li-ion doivent encore être optimisés afin d'étendre leurs domaines d'usage ;
- les risques thermiques et chimiques : les premiers proviennent de l'utilisation d'un électrolyte dont le solvant organique est volatil et combustible, les seconds sont liés à la réactivité de l'ion hexafluorure de phosphore (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>), qui peut être source de gaz très toxiques en cas de dysfonctionnement ou d'utilisation inappropriée de la batterie.

Tous ces aspects étant fortement interconnectés, ils sont assez complexes à résoudre. D'où l'intérêt et la nécessité de proposer et de développer d'autres options et d'autres technologies de stockage. Certaines sont déjà matures et commercialisées, comme les batteries Li-métal polymère (LMP), ou encore les batteries à circulation (« *redox-flow* »), mais d'autres alternatives et voies complémentaires sont aussi à l'étude.

## 3 Quelles sont les chimies et technologies alternatives/complémentaires ?

De nombreuses possibilités existent pour tenter de modifier un (des) composant(s) du système Li-ion actuel (ex : batteries organiques, batteries « tout-solide »), pour concevoir des systèmes alternatifs conceptuellement proches (Na-ion, Métal-ion multivalent) ou très différents (Li-S, Métal-oxygène), ou pour modifier des systèmes

5. <https://about.newenergyfinance.com/blog/behind-scenes-take-lithium-ion-battery-prices/> (consulté le 23 juin 2021).

primaires déjà fiables en vue de les rendre rechargeables (Zn/MnO<sub>2</sub> aqueux). Notons qu'aucune de ces options n'est totalement originale ; il s'agit souvent d'une adaptation évolutive de systèmes anciens ou d'hybridation de plusieurs systèmes existants.

Nous allons maintenant détailler deux de ces exemples, très représentatifs des tendances et des efforts actuels de ce domaine de recherche scientifique.

### 3.1. La technologie des batteries Na-ion

#### 3.1.1. Le fonctionnement des batteries Na-ion

Naïvement, on peut penser qu'il suffit juste de substituer Li par Na pour transformer une batterie Li-ion en une batterie Na-ion. Dans les faits, cela ne fonctionne pas, et ce, pour au moins deux raisons :

- le sodium (Na) ne s'intercale pas entre les feuillets de carbone du graphite de l'électrode négative ;

- l'insertion/désinsertion de Na dans l'électrode positive peut provoquer des transitions structurales limitant fortement la réversibilité de la réaction. Il a donc fallu faire évoluer la technologie tout en lui conservant un mode de fonctionnement classique. Pour cela, le graphite doit être remplacé par un carbone dit « dur » (« *hard carbon* »), qui est un type de carbone à structure désordonnée, tandis que les oxydes lamellaires classiquement utilisés dans les batteries Li-ion sont remplacés par d'autres oxydes lamellaires (Na-Mn-O) ou par des composés polyanioniques

(ex : Na-V-PO<sub>4</sub>-F). Ces changements ont donné naissance à plusieurs technologies actuellement au stade de la pré-commercialisation, comme celles par exemple développées par les sociétés Faradion<sup>6</sup> (Grande-Bretagne) et Tiamat<sup>7</sup> (Amiens, France) (Figure 4).

#### 3.1.2. Les intérêts des batteries Na-ion

L'intérêt des batteries Na-ion ne se limite pas au seul remplacement du lithium par un métal à faible coût et à forte abondance. En effet, l'utilisation du sodium lève l'obligation d'utiliser un collecteur de courant en cuivre et nous permet donc de le remplacer par l'aluminium, un métal beaucoup moins toxique et beaucoup moins dense que le cuivre. Cela procure donc un double avantage, tant au niveau environnemental qu'en termes de densité d'énergie.

6. [www.faradion.co.uk/](http://www.faradion.co.uk/)

7. [www.tiamat-energy.com/](http://www.tiamat-energy.com/)

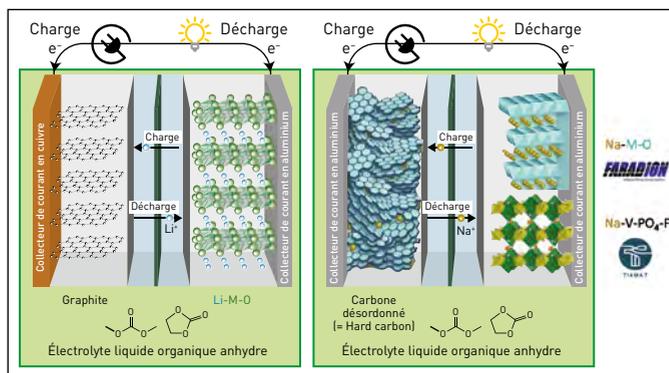


Figure 4

La batterie lithium-ion (Li-ion) (A) comparée à la batterie sodium-ion (Na-ion) (B).

Source : d'après Ya T., Arumugam M. (2017). Progress in High-Voltage Cathode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries ; <https://doi.org/10.1002/aenm.201701785>

Autre conséquence de l'utilisation de deux collecteurs de courant en aluminium : cette configuration permet de transporter les batteries Na-ion totalement déchargées (0 Volt), chose impossible avec les batteries Li-ion, qui doivent être transportées à un potentiel de l'ordre de 2 Volts. Il s'agit donc ici d'un avantage pour la sécurité du transport et du stockage des batteries. Pour finir, notons que les carbones durs utilisés pour l'électrode négative sont préparés à des températures beaucoup plus basses que celles requises pour la synthèse du graphite, et que les sels de sodium anhydres sont beaucoup plus simples à fabriquer que des sels de lithium anhydres.

Au-delà de l'utilisation d'un métal plus facilement accessible et moins onéreux que le lithium, la technologie Na-ion nous fait donc bénéficier de nombreux autres aspects positifs, certes plus indirects, mais non moins importants.

### 3.1.3. Les performances et les limites des batteries Na-ion

La différence de potentiels délivrée par une batterie Na-ion est d'environ 3,7 Volts mais la densité d'énergie demeure pour le moment nettement plus faible (120 Wh/kg) que celle des batteries Li-ion (250 Wh/kg). Par ailleurs, elles souffrent d'une forte auto-décharge, c'est-à-dire d'une forte tendance à se décharger pendant un stockage long à l'état chargé, problème qui peut être limité par l'utilisation d'additifs appropriés.

Mais cette technologie présente aussi de très grands avantages, comme illustrés

ici par la technologie mise en œuvre par la société Tiamat (*Figure 5*) :

- une batterie Na-ion peut être rechargée ou déchargée très rapidement. Ainsi, on peut la recharger à 75 % de sa capacité maximale, en 6 minutes seulement ;
- une batterie Na-ion a une excellente cyclabilité, c'est-à-dire que la quantité d'énergie qu'elle stocke varie très peu avec le nombre de cycles (= bonne durée de vie) ;
- cette bonne cyclabilité est observée à température ambiante, mais également à 55 °C.

Ces caractéristiques électrochimiques exceptionnelles permettent de cibler précisément les domaines d'applications potentiels de cette technologie Na-ion : les véhicules hybrides (récupération d'énergie et aide au démarrage), ainsi que l'application stationnaire pour l'écrêtage et le lissage des fréquences (réseau).

Mais la technologie Na-ion ne répond pas à l'ensemble des limitations de la technologie Li-ion. Ainsi, les risques thermiques et chimiques liés à l'électrolyte liquide organique demeurent, et c'est sur ce point que les batteries dites « tout-solide » peuvent jouer un rôle important.

## 3.2. Les batteries à électrolyte solide, dites batteries « tout-solide »

### 3.2.1. Composition d'une batterie « tout-solide »

Les batteries « tout solide » sont encore loin d'être commercialisées, mais elles font l'objet de nombreuses études

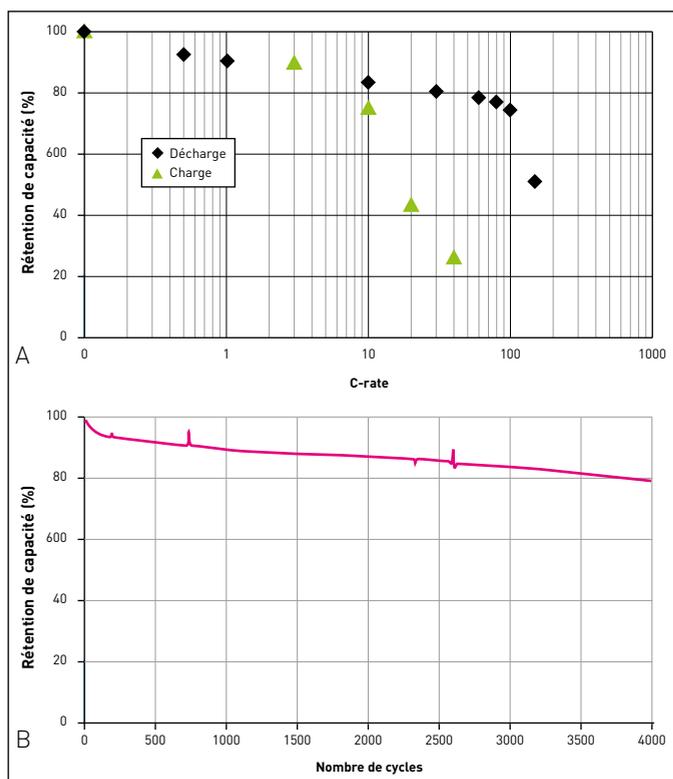


Figure 5

Performances d'une batterie Na-ion (Tiamat) au format cylindrique standard dit 18650 (18 mm de diamètre, 65 mm de hauteur).

A) Évolution de la capacité en fonction du régime appliqué. Un C-rate = 10 correspond à une (dé)charge en 1/10 d'heure, soit en 6 minutes ; B) Évolution de la capacité en fonction du nombre de cycles (à un régime de 1C, soit 1 (dé)charge complète par heure). Tous ces tests sont réalisés à température ambiante.

Source : d'après <https://doi.org/10.1002/smt.201800215>

\* Broux T., Fauth F., Hall N., Chatillon Y., Bianchini M., Bamine T., Leriche J.-B., Suard E., Carlier D., Reynier Y., Simonin L., Masquelier C., Croguennec L. [2019]. *Small Methods*, 3 : 1800215. <https://doi.org/10.1002/smt.201800215>

à l'échelle laboratoire où elles apparaissent très prometteuses<sup>8</sup>. Elles fonctionnent exactement sur le même principe physico-chimique global qu'une batterie Li-ion classique, mais l'électrolyte liquide (organique et inflammable) y

est remplacé par un électrolyte solide (inorganique et non combustible). Bien sûr, un solide ne pourra pas « mouiller » aussi facilement qu'un liquide les éléments internes de la batterie, et cela oblige :

- à compacter l'ensemble de manière à améliorer les contacts ;
- à augmenter la quantité d'électrolyte.

8. Janek J., Zeier W. (2016). A solid future for battery development. *Nat Energy*, 1 : 1614. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.141>

Ces électrolytes solides étant plus denses que leurs équivalents liquides organiques, leur utilisation entraîne donc une faible énergie massique et volumique. La seule option réaliste pour compenser efficacement cette perte d'énergie est d'utiliser du lithium métallique comme électrode négative. Il ne s'agit donc plus ici de batteries Li-ion mais de batteries au Li métal.

### 3.2.2. Les avantages et limites des batteries « tout-solide »

Cette configuration a l'avantage de permettre l'utilisation des matériaux d'électrodes positives initialement exempts de lithium, le lithium étant apporté par l'électrode négative. Nous disposons actuellement d'électrolytes solides presque aussi bons conducteurs que les électrolytes liquides des batteries

Li-ion, mais ils ont aussi des défauts rédhibitoires. D'abord, ils ont souvent tendance à facilement réagir avec l'eau et leur domaine de stabilité électrochimique est souvent très restreint, d'où une forte réactivité avec les matériaux des électrodes (Figure 6). De gros efforts sont donc encore nécessaires pour mettre au point un électrolyte solide stable et très bon conducteur ionique.

### 3.2.3. Le problème des dendrites

Un autre problème crucial à résoudre pour le développement des batteries « tout-solide » est celui des « dendrites » de lithium métallique, qui se forment au cours du cyclage. Sur l'électrode de Li métal, la dissolution et le re-dépôt électrochimiques du lithium ne se font

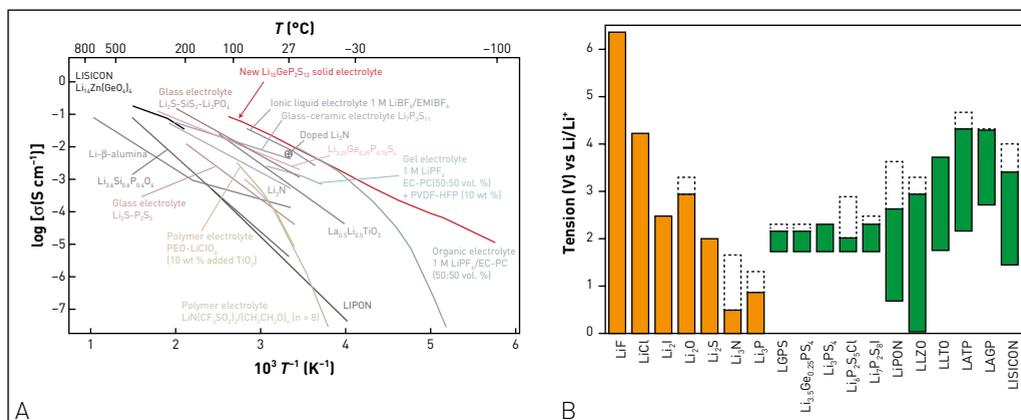


Figure 6

Conductivité ionique (gauche) et fenêtre de stabilité électrochimique (droite) de quelques électrolytes solides\*.

Sources : Kamaya N., Homma K., Yamakawa Y. *et coll.* (2011). A lithium superionic conductor. *Nature Mater*, 10 : 682-686 (2011) ; Yizhou Z., Xingfeng H., Yifei M. (2015). *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7, 42 : 2368-23 693.

\* Kamaya N., Homma K., Yamakawa Y. *et coll.* (2011). A lithium superionic conductor. *Nature Mater*, 10 : 682-686. <https://doi.org/10.1038/nmat3066> ; Yizhou Z., Xingfeng H., Yifei M. (2015). Origin of Outstanding Stability in the Lithium Solid Electrolyte Materials: Insights from Thermodynamic Analyses Based on First-Principles Calculations, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7 : 42, 23685-23693.

<https://doi.org/10.1021/acsami.5b07517>

pas de manière homogène et on observe la croissance de petits filaments de lithium, les dendrites, à l'origine de sérieux problèmes de performances puisqu'elles peuvent conduire à une perte de cohésion et à des courts-circuits. Il est intéressant de remarquer que ce même problème des dendrites a été observé il y a une trentaine d'années dans les premières batteries au lithium commercialisées par Moli Energy (1988), mais avec des effets beaucoup plus néfastes. En effet, ces batteries utilisaient un électrolyte organique liquide et les courts-circuits provoqués par la croissance dendritique incontrôlée ont eu pour conséquence plusieurs départs de feu et explosions de batteries.

Cependant, ce problème de croissance dendritique peut être résolu. Dans la littérature métallurgique classique, beaucoup de raisons sont reportées pour l'expliquer, comme la rugosité de surface, le courant imposé, la présence d'impuretés dans le métal, la vitesse de diffusion du métal dans le métal lui-même, et la pression appliquée sur le métal. Regardons plus en détails ces deux derniers points.

### 3.2.4. Des pistes pour remédier au problème des dendrites

En 2007, T. Richardson propose d'utiliser un alliage lithium-magnésium (Li-Mg) à la place de Li pur<sup>9</sup>. Les micrographies réalisées à l'interface métal/électrolyte au long du cyclage montrent clairement que la dissolution/re-dépôt de Li est beaucoup plus homogène avec

un alliage Li-Mg qu'avec Li pur, même après près de 200 cycles (Figure 7). La croissance dendritique et la décohésion du film métallique sont donc fortement limitées avec ce type d'alliages binaires où la diffusion du lithium est facilitée par l'existence de solutions solides très étendues.

À noter que les micro-batteries au lithium, batteries « tout-solide » très fines développées dès le début des années 1990<sup>10</sup>, peuvent aussi fonctionner avec des anodes à base d'alliages de Li (ex : lithium-indium).

Appliquer une pression perpendiculairement à la surface de l'électrode de lithium, métal très malléable, peut considérablement modifier son état de surface et retarder voire,

10. Steven D.J., James R.A. (1992). A thin film solid state microbattery, *Solid State Ionics*, 53-56 : 628-634. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(92\)90439-V](https://doi.org/10.1016/0167-2738(92)90439-V)

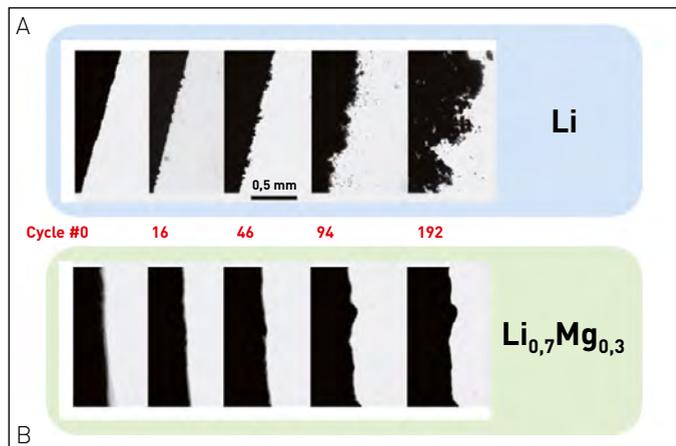


Figure 7

Évolution de la texture de la surface d'un film de Li (A) et de  $Li_{0,7}Mg_{0,3}$  (B) au cours des cycles de dissolution/dépôt électrochimiques de Li [9].

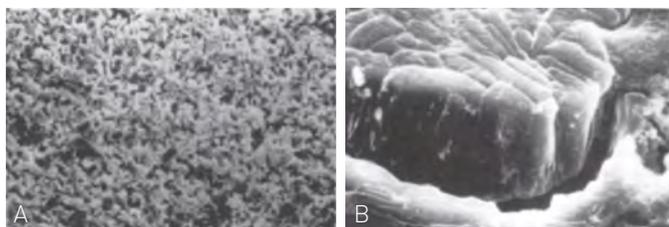
Source : T. J. Richardson, G. Chen, (2007). *Journal of Power Sources*, 174-810.

9. Thomas J.R., Guoying C. (2007). *Journal of Power Sources*, 174 : 810.

empêcher la croissance de dendrites. Cela a été démontré au début des années 1990 par les chercheurs de Moli Energy<sup>11</sup>. La **Figure 8** compare l'état de surface d'une

électrode de lithium cyclée dix fois sous une faible (20 psi) et sous une forte (200 psi) pression. Clairement, la pression a un effet très positif sur la texture du métal et sur son homogénéité. Appliquer une forte pression favorise aussi le contact entre les particules, limite la décohésion de l'électrode, et conduit donc à durée de vie et à une sécurité accrues.

11. Wilkinson D.P., Blom H., Brandt K., Wainwright D. (1991). Effects of physical constraints on Li cyclability, *Journal of Power Sources*, 36 : 517-527. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(91\)80077-B](https://doi.org/10.1016/0378-7753(91)80077-B)



**Figure 8**

Effet de l'application d'une pression sur l'évolution de la texture d'une feuille de Li soumise à dix cycles de dissolution/dépôt électrochimiques (Li/MoS<sub>2</sub>, électrolyte liquide organique, 21 °C). A) P = 20 psi (~1,5 atm) ; B) P = 200 psi (~15 atm).

Source : Wilkinson D.P., Blom H., Brandt K., Wainwright D. (1991). Effects of physical constraints on Li cyclability, *Journal of Power Sources*, 36, 4 : 517-527.

## Conclusion

Le domaine des batteries progresse rapidement : leur coût est en baisse constante et leurs performances augmentent. Mais dans un contexte de nécessité d'une transition énergétique, les batteries ne doivent pas être considérées comme la panacée, ni être mises en opposition avec les autres systèmes de stockage, ni surtout être considérées comme un alibi justifiant encore plus de consommation/gâchis d'énergie. En complément d'une indispensable sobriété énergétique soutenue par un nécessaire effort pédagogique, il nous faut

aussi développer la diversité des systèmes de capture, de stockage et de distribution de l'énergie si l'on souhaite résoudre le problème dans sa globalité. Les options alternatives, en projet, à l'étude ou en développement, sont donc toutes d'intérêt.

Ainsi, la recherche dans le domaine des batteries s'est fortement diversifiée ces dernières années, comme le montrent les deux exemples ici décrits (Na-ion et « tout-solide »). Beaucoup d'options sont en développement, ce qui initie souvent des connexions avec d'autres domaines, d'autres techniques, d'autres approches. Il est donc essentiel de conserver un contact étroit avec les autres secteurs de la recherche et de ne pas négliger les études/publications dites « anciennes », trop souvent négligées alors que leur lecture constitue à la fois une riche mine d'informations... et un gain de temps et d'énergie assurés.