

LE STOCKAGE DE L'ÉLECTRICITÉ : LES BATTERIES

Batteries au lithium : les enjeux scientifiques et technologiques d'un marché d'avenir

Dans le domaine des équipements portables comme dans celui du transport, le monde s'est fortement engagé dans une logique de consommation énergétique croissante, où la source doit être capable de fournir un maximum d'énergie et de puissance pour un minimum de volume et de masse. Déjà – et ce sera encore plus vrai dans les prochaines années – les systèmes de stockage électrochimique de l'énergie, c'est-à-dire les batteries, sont largement sollicités. Parmi eux, les batteries au lithium s'avèrent de bonnes candidates pour devenir les batteries de l'avenir. Les accumulateurs au lithium, aujourd'hui, représentent par exemple près de 10 % du marché des sources d'énergie électrochimique portables.



Bramaz/JERRICAN

La croissance considérable du marché des équipements portables a conduit à l'explosion de celui des batteries.

Une donne bouleversée par l'industrie japonaise

Entre 1990 et 1995, principalement sous l'impulsion des constructeurs japonais d'équipements portables (caméscopes, ordinateurs, téléphonie mobile naissante...), deux filières technologiques nouvelles ont émergé, en rupture par rapport aux technologies traditionnelles. Le développement des accumulateurs *nickel-métal hydrure* dans un premier temps, puis celui des accumulateurs au *lithium* ont complètement bouleversé la donne initiale, et pris de surprise la plupart des constructeurs traditionnels (encadré F, **Accumulateurs, piles et batteries : des performances en constante amélioration**). L'évolution de ces technologies, et essentiellement de la seconde, a de surcroît bénéficié vers le milieu des années quatre-vingt-dix de l'expansion soudaine et considérable du marché de la téléphonie mobile (+ 1 % par mois en 2000, 70 % de taux de pénétration en Europe en 2003 contre quelques pourcent en 1996), fortement demandeur de **densités d'énergie** élevées sous un faible encombrement. C'est ainsi que le marché des accumulateurs au lithium devait dépasser 4,5 milliards d'euro en 2000, et que trois constructeurs japonais (Sony, Sanyo, Matsushita) se partagent la part du lion (70 %) d'un marché désormais dominé à plus de 95 % par le Japon, au détriment des industriels européens mais également américains, pratiquement absents du marché principal que représente l'alimentation en énergie des équipements portables.

Certaines initiatives européennes voient néanmoins le jour, qui visent au développement de filières particulières d'accumula-

teurs au lithium, offrant des avantages particuliers par rapport à la filière *lithium-ion* actuellement développée au Japon.

Optimiser les performances et la compétitivité économique

Pour comprendre les avantages que peuvent présenter les batteries au lithium⁽¹⁾, il faut revenir à leur principe de fonctionnement (encadré). Le lithium, de par ses propriétés physiques, permet à ces batteries de fournir d'importantes densités d'énergie.

Les recherches menées visent plusieurs objectifs, guidés à la fois par les besoins des utilisateurs et par les préoccupations des pouvoirs publics en matière de sûreté et de protection de l'environnement. Ainsi, l'augmentation des performances en termes de densité d'énergie, de **cyclabilité** et de durée de vie continuent à motiver de nombreuses équipes de recherche dans le monde. La destination à un usage grand public de ces batteries implique une utilisation en toutes circonstances, par exemple à basse température durant l'hiver. Elles doivent être d'un prix abordable pour concurrencer les batteries conventionnelles : de l'ordre de 1 euro/Wh pour les équipements portables et de 150 euro/kWh pour l'application véhicule électrique. Il est indispensable que leur sûreté d'utilisation soit garantie et leur retraitement en fin de vie pris en charge, non seulement à cause de la présence du lithium, très réactif à l'air, mais aussi des matériaux toxiques qu'elles peuvent contenir.

(1) Sous le vocable "batteries au lithium" sont évoqués indifféremment les piles et/ou les accumulateurs au lithium.

Différents prototypes d'accumulateurs au lithium. L'accumulateur de type bouton a été fabriqué au CEA/Grenoble tandis que les accumulateurs cylindriques et le spirale l'ont été par Tadiran Batteries Ltd, le partenaire israélien du CEA. Le matériau actif de l'électrode positive (sous forme de poudre) a été développé au CEA.



Totem de Pierre/CEA

Pour aider ses partenaires industriels à relever ces enjeux technologiques, le Commissariat à l'énergie atomique (CEA) explore différents axes de recherche, principalement au travers de projets européens. Pour cela, il s'appuie sur l'ensemble de ses directions opérationnelles (recherche technologique, énergie nucléaire, applications militaires, sciences de la matière) ainsi que sur ses collaborations dans le domaine de la recherche fondamentale (Centre national de la recherche scientifique/École nationale supérieure de chimie de Paris...).



Montage d'un accumulateur au lithium en boîte à gants anhydre sous balayage d'argon au CEA/Grenoble.



Totem de Pierre/CEA

Développer de nouveaux matériaux d'électrode positive

Ainsi, dans le cadre d'un projet européen Joule et en partenariat étroit avec les sociétés Erachem Europe (Belgique) et Tadiran Batteries Ltd (Israël), un effort particulier a été engagé sur le développement de nouveaux matériaux d'électrode positive, afin de synthétiser des matériaux capables d'échanger de grandes quantités de lithium, bon marché, peu toxiques et utilisables dans les systèmes *lithium-ion*. Le choix s'est porté sur des composés à base d'oxydes de manganèse, qui se révèlent effectivement compétitifs et susceptibles de remplacer les oxydes de cobalt, coûteux et toxiques, actuellement employés par les fabricants japonais.

Développer les nouvelles générations d'accumulateurs au lithium

Le CEA a également initié un programme de recherche sur les nouvelles générations d'**électrolytes** destinés à des applications basse température. En effet, les performances des batteries dépendent entre autres de la **conductivité ionique** de l'électrolyte. Or, celle-ci est très faible à basse température pour les électrolytes classiques, constitués par un solvant et des sels de lithium. Le CEA cherche donc à mettre au point une nouvelle famille d'électrolyte liquide ionique bon marché, sans solvant, obtenu à partir de sels fondus à très bas point de fusion. Par ailleurs, l'emploi de **polymère-gel** en tant qu'électrolyte apparaît une solution pertinente pour les batteries au lithium du futur.

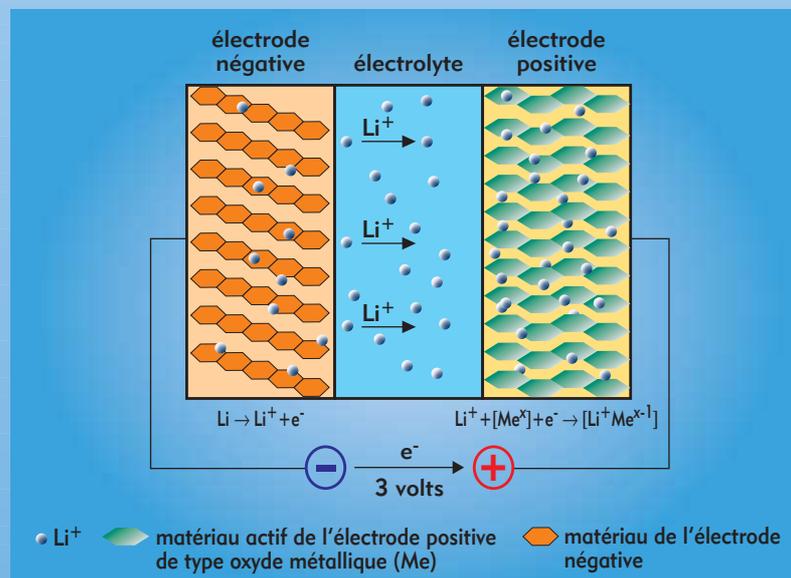
De plus en plus, la source d'énergie dans les équipements portables devra être capable de s'intégrer dans l'espace qui lui aura été réservé. Plus question d'utiliser des formats standard si un gain en densité d'énergie est recherché. Dans ces conditions, il faudra imaginer des procédés de réalisation spécifiques associés à des matériaux souples, comme le polymère-gel, pour élaborer de tels produits. Le CEA met aujourd'hui tout en œuvre pour développer ces procédés, en se dotant d'équipements

Principe de fonctionnement d'un accumulateur au lithium

En cours d'utilisation, donc lors de la décharge de l'accumulateur, le lithium relâché par l'électrode négative sous forme ionique Li^+ migre à travers l'**électrolyte** conducteur ionique et vient s'intercaler dans le réseau cristallin du matériau actif de l'électrode positive (composé d'insertion du lithium de type oxyde métallique). Le passage de chaque ion Li^+ dans le circuit interne de l'accumulateur est exactement compensé par le passage d'un électron dans le circuit externe, générant ainsi un courant électrique. La **densité d'énergie massique** libérée par ces réactions est à la fois proportionnelle à la différence de potentiel entre les deux électrodes et à la quantité de lithium qui se sera intercalé dans le matériau d'insertion. Elle est également inversement proportionnelle à la masse totale du système. Or le lithium est en même temps le plus léger (avec une masse molaire atomique de 6,94 g)

et le plus réducteur des métaux : les systèmes électrochimiques qui l'emploient peuvent atteindre des tensions de 4 V, contre 1,5 V pour les autres systèmes. Il permet ainsi aux batteries au lithium d'offrir les plus importantes densités d'énergie massique et volumique (typiquement 140 Wh/kg et 260 Wh/l), supérieures en moyenne de plus de 50 % à celles des batteries conventionnelles.

Le principe de fonctionnement d'un accumulateur au lithium est le même selon qu'est utilisée une électrode négative de lithium métallique ou à base de carbone. Dans ce deuxième cas, la filière technologique est appelée *lithium-ion*, car le lithium n'est jamais sous forme métallique dans l'accumulateur, et fait "yo-yo" entre les deux composés d'insertion du lithium contenus dans les électrodes positive et négative à chaque charge ou décharge de l'accumulateur.



Accumulateurs, piles et batteries : des performances en constante

Les accumulateurs et les piles sont des systèmes électrochimiques servant à stocker de l'énergie. Ceux-ci restituent sous forme d'énergie électrique, exprimée en **watt-heure (Wh)**, l'énergie chimique générée par des réactions électrochimiques. Ces réactions sont activées au sein d'une cellule élémentaire entre deux **électrodes** baignant dans un **électrolyte** lorsqu'une résistance, un moteur électrique par exemple, est branchée à ses bornes. L'accumulateur est basé sur un système électrochimique réversible. Il est rechargeable par opposition à une **pile** qui ne l'est pas. Le terme batterie est alors utilisé pour caractériser un assemblage de cellules élémentaires (en général rechargeables).

Un accumulateur, quelle que soit la technologie utilisée, est pour l'essentiel défini par trois grandeurs. Sa **densité d'énergie massique** (ou **volumique**), en watt-heure par kilogramme, Wh/kg (ou en watt-heure par litre, Wh/l), correspond à la quantité d'énergie stockée par unité de **masse** (ou de **volume**) d'accumulateur. Sa **densité de puissance massique**, en watt par kilogramme (W/kg), représente la **puissance** (énergie électrique fournie par unité de temps) que peut délivrer l'unité de masse d'accumulateur. Sa **cyclabilité**, exprimée en nombre de cycles⁽¹⁾, caractérise la **durée de vie** de l'accumulateur, c'est-à-dire le nombre de fois où il peut restituer le même niveau d'énergie après chaque nouvelle recharge.

Jusqu'à la fin des années quatre-vingt, les deux principales technologies répandues sur le marché étaient les accumu-

lateurs au *plomb* (pour le démarrage de véhicules, l'alimentation de secours de centraux téléphoniques...) et les accumulateurs *nickel-cadmium* (outillage portable, jouets, éclairage de secours...). La technologie au plomb, connue plus communément sous le nom de batterie au plomb, est également qualifiée de système au *plomb-acide*. En effet, les réactions chimiques mises en jeu impliquent l'oxyde de plomb constituant l'**électrode positive** (improprement appelée cathode) et le plomb de l'**électrode négative** (anode), toutes deux plongées

trique imposé. Les inconvénients relevés sur la technologie au plomb (poids, fragilité, utilisation d'un liquide corrosif) ont conduit au développement d'**accumulateurs alcalins**, de plus grande **capacité** (quantité d'électricité restituée à la décharge) mais développant une **force électromotrice** moindre (différence de potentiel aux bornes du système en circuit ouvert). Leurs électrodes sont soit à base de nickel et de cadmium (accumulateur *nickel-cadmium*), soit à base d'oxyde de nickel et de zinc (accumulateur *zinc-nickel*), soit à base d'oxyde d'ar-



SAFT/Le cocotier bleu

Gamme d'accumulateurs lithium-ion offrant un large éventail de performances comprises entre haute énergie et haute puissance.

dans une solution diluée d'acide sulfurique qui constitue l'électrolyte. Ces réactions tendent à convertir le plomb et l'oxyde de plomb en sulfate de plomb, avec formation d'eau. Pour recharger la batterie, ces réactions doivent être inversées par la circulation d'un courant élec-

gent couplé à du zinc, du cadmium ou du fer (accumulateurs à l'oxyde d'argent). Toutes ces technologies utilisent une solution de potasse comme électrolyte. Les technologies au plomb, comme les accumulateurs alcalins, se caractérisent par une grande fiabilité, mais leurs densités d'énergie massiques restent relativement faibles (**30 Wh/kg** pour le *plomb*, **50 Wh/kg** pour le *nickel-cadmium*).

Au début des années quatre-vingt-dix, avec la croissance du marché des équipements portables, deux filières technologiques nouvelles ont émergé : les accumulateurs *nickel-métal hydrure* et les accumulateurs au *lithium* (voir l'encadré, *Principe de fonctionnement d'un accumulateur au lithium*). La première filière, mettant en jeu une électrode positive à base de nickel et une électrode



SAFT

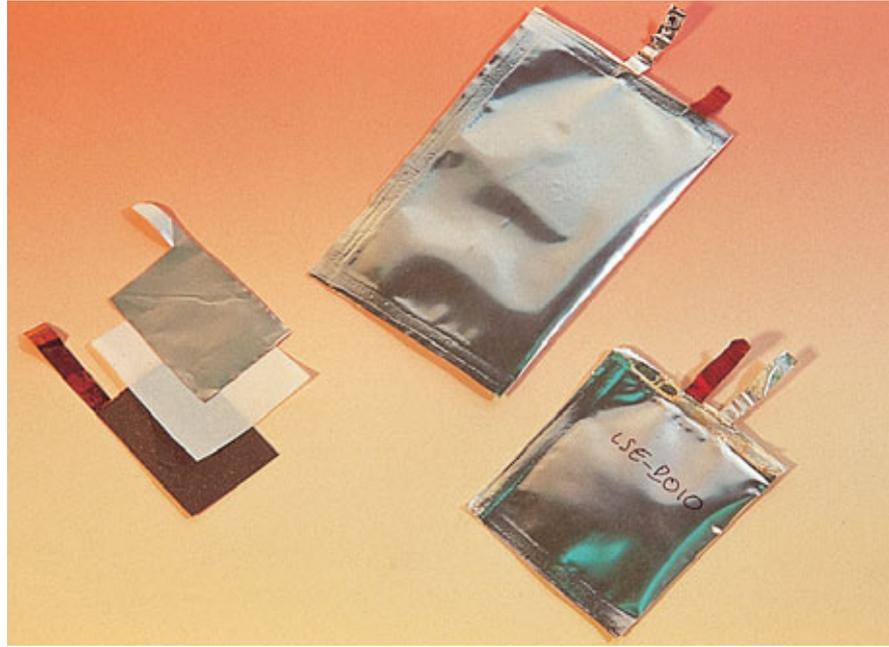
Accumulateurs nickel-métal hydrure, gamme "très haute énergie", pour l'application outillage portable.

amélioration

F

négative constituée d'un alliage absorbant l'hydrogène plongeant dans une solution de potasse concentrée, a permis d'atteindre une densité d'énergie massique de **70 à 80 Wh/kg**. La seconde filière avait déjà fait l'objet de travaux vers la fin des années soixante-dix, dans la perspective de trouver des couples électrochimiques présentant de meilleures performances que les accumulateurs au *plomb* ou au *nickel-cadmium* employés jusque-là. Les premiers modèles ont ainsi été conçus avec une électrode négative à base de lithium métallique (filière *lithium-métal*). Cependant, cette technologie s'est heurtée à des problèmes liés à une mauvaise reconstitution de l'électrode négative de lithium au cours des charges successives. C'est pourquoi, vers le début des années quatre-vingt, des recherches ont été entreprises sur un nouveau type d'électrode négative à base de carbone, utilisé comme composé d'insertion du lithium. La filière *lithium-ion* était née. Les industriels japonais se sont rapidement imposés en tant que leaders dans le domaine. Déjà fabricants d'équipements portables, ils ont considéré la source d'énergie comme faisant partie des composants stratégiques de ces équipements. C'est ainsi que Sony, qui n'était pas à l'origine fabricant d'accumulateurs, a décidé de mobiliser au cours des années quatre-vingt des ressources considérables afin de faire progresser la technologie et de la rendre industrialisable. En février 1992, Sony annonçait à la surprise générale le lancement immédiat de la fabrication industrielle d'accumulateurs *lithium-ion*. Ces premiers accumulateurs offraient des performances limitées (**90 Wh/kg**). Depuis, celles-ci se sont notablement améliorées (**140 à 160 Wh/kg** en 2000), grâce d'une part aux progrès technologiques réalisés (diminution de la part inutile dans le poids et le volume des accumulateurs) et d'autre part à l'optimisation des performances des matériaux. Des densités d'énergie massiques de **190 à 200 Wh/kg** sont escomptées vers 2003.

(1) Un cycle correspond à une charge et une décharge.



Totem de Pierre/CEA

Accumulateur au lithium en couches minces développé au CEA. Fin, flexible, idéal pour alimenter en énergie des cartes à puce à écran intégré, rechargeables, cet accumulateur est constitué d'une couche à base d'oxyde de manganèse (électrode positive), d'un film polymère (électrolyte) et d'un film de lithium (électrode négative).



appropriés, dont une salle anhydre, et en réalisant des prototypes de démonstration en couches minces. Il participe également au travers d'un projet européen Energy avec le constructeur de téléphones portables Philips au développement d'une nouvelle filière européenne d'accumulateurs au lithium, qui alimentera en énergie les outils de communication de demain. Enfin, des développements particuliers sont orientés vers la réalisation de sources d'énergie en couches *très* minces susceptibles d'alimenter, par exemple, des cartes à puce ou des étiquettes "intelligentes" capables de communiquer avec leur environnement. Une démonstration du fonctionnement de telles micro-batteries est prévue en 2002.

Garantir la sûreté d'utilisation : une priorité

La sûreté d'utilisation des batteries au lithium est un point crucial qui conditionne leur exploitation dans le domaine public. Elle reste le souci prioritaire des fabricants. Le CEA a donc entrepris une approche globale du sujet, intégrant à la fois les risques thermique, mécanique et toxicologique. Dans le cadre d'un projet européen, il a, par exemple, participé à la phase de conception d'un assemblage d'accumulateurs pour scooter électrique, en modélisant les effets thermiques et

en proposant une solution de refroidissement pour l'ensemble. Des tests d'emballage thermique sont, par ailleurs, systématiquement menés sur les prototypes élaborés par ses partenaires industriels (Tadiran Batteries Ltd, Bolloré Technologies...).

Traiter ou recycler

Enfin, le CEA, naturellement concerné par la protection de l'environnement, est impliqué, à travers deux projets européens Brite-Euram et Growth, dans la définition et la conception de différentes étapes de procédés de recyclage visant à valoriser les matériaux issus de batteries au lithium usagées. Ainsi, un procédé innovant, qui a donné lieu à un brevet, est développé pour récupérer les oxydes de manganèse et les réutiliser comme matériau actif d'électrode positive.

Des alternatives aux filières actuelles

Fort de son savoir-faire acquis dans le domaine des accumulateurs au lithium depuis 1991, le CEA, dans le cadre du programme Nouvelles technologies de l'énergie récemment mis en place, soutient activement les efforts de ses partenaires industriels européens au travers d'actions contractuelles visant à répondre à leur besoin de constituer des alternatives crédibles aux filières actuelles. Le CEA apporte ses compétences dans les domaines de la recherche de matériaux nouveaux, de la mise au point de procédés (synthèse de matériaux, recyclage...), de l'expertise électrochimique et de la réalisation d'objets de démonstration.

Hélène Rouault et Didier Bloch
Direction de la recherche technologique
CEA/Grenoble

Les promesses des nouvelles électrodes positives pour accumulateurs au lithium

Le manganèse, un candidat de choix

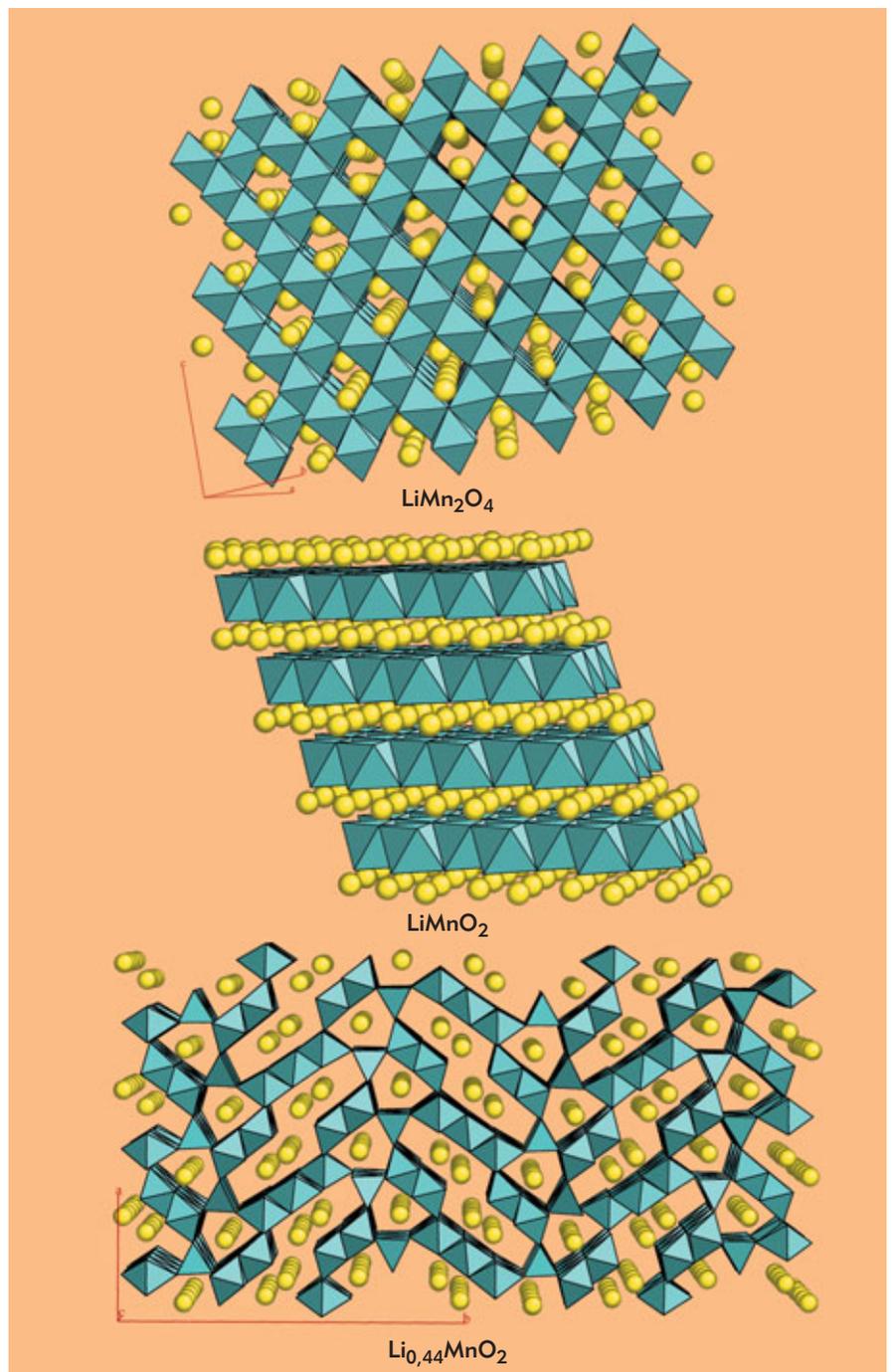
L'oxyde de manganèse est employé depuis des décennies comme matériau d'**électrode positive** dans les **piles salines et alcalines**⁽¹⁾ de tension 1,5 volt (V) (de type Leclanché). Au début des années quatre-vingt, il a été incorporé dans les premières piles au lithium de 3 V, encore aujourd'hui largement utilisées dans les calculatrices, les appareils photographiques et de nombreuses autres applications grand public. L'abondance relative du manganèse – donc son coût peu élevé – et sa faible toxicité par rapport aux autres composés entrant actuellement dans la fabrication d'accumulateurs au lithium (cobalt, nickel, vanadium...) en font un candidat de choix pour ce marché en pleine croissance. Partant de ce constat, le CEA a, depuis 1992, choisi de conduire des travaux sur ce sujet.

Une grande variété de structures pour les oxydes de manganèse

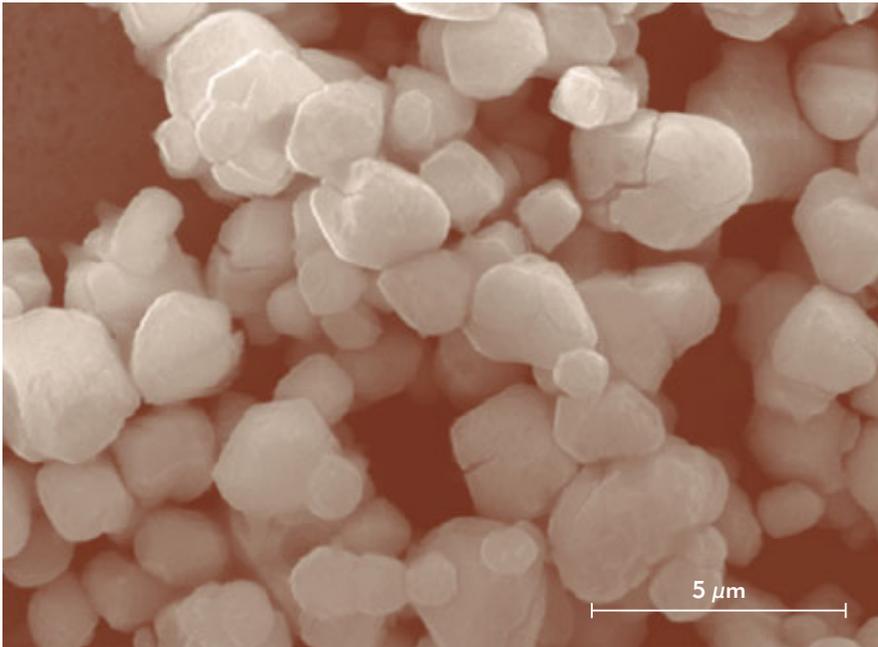
Les oxydes de manganèse XMnO_2 existent naturellement sous forme de différentes variétés cristallographiques. D'autres, plus nombreuses encore, peuvent être obtenues en laboratoire par divers procédés physico-chimiques. Leur structure découle d'un empi-

lement régulier d'octaèdres MnO_6 . Selon les cas, ceux-ci délimitent des tunnels (ou canaux) ou des plans dans lesquels le lithium est susceptible d'entrer et de ressortir de façon réversible. De ce fait, la réversibilité de

(1) La pile au dioxyde de manganèse MnO_2 (électrode positive)-zinc (électrode négative) a été inventée vers 1870 par l'ingénieur français Georges Leclanché.



Structures de divers oxydes de manganèse étudiés pour leur capacité à échanger de façon réversible les ions lithium représentés par des sphères jaunes. Les polyèdres verts correspondent aux assemblages MnO_6 et MnO_5 . Différentes familles structurales de MnO_2 sont illustrées : à canaux concourants pour le composé LiMn_2O_4 de structure spinelle, à plans pour le composé LiMnO_2 de structure lamellaire et à canaux parallèles pour le composé $\text{Li}_{0,44}\text{MnO}_2$, obtenu par échange d'ions à partir de $\text{Na}_{0,44}\text{MnO}_2$.



Photographie en microscopie électronique à balayage d'une poudre de $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ (composé de structure *spinelle* LiMn_2O_4 réduit chimiquement).

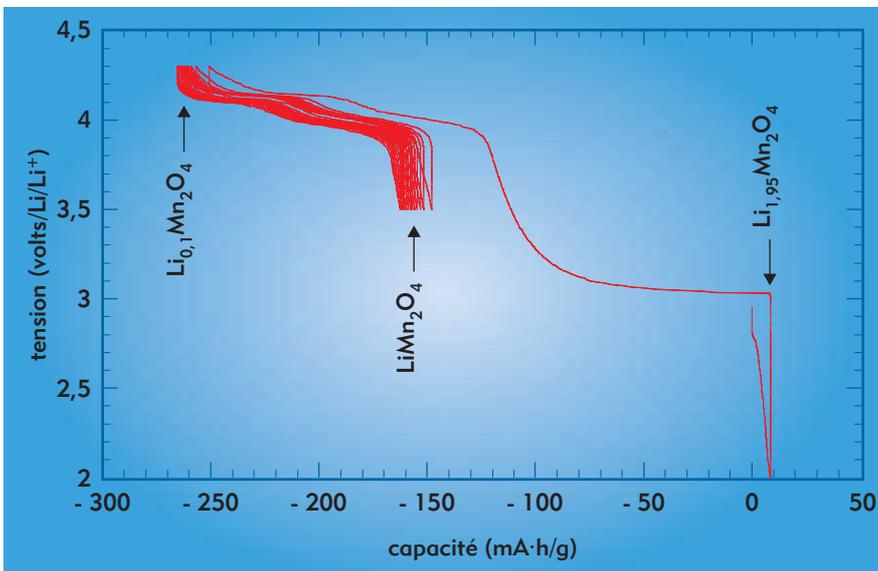


Figure 1. Courbe de charge et décharge du composé de structure *spinelle* LiMn_2O_4 surlithié étudié dans un accumulateur à électrode négative en lithium. Pour obtenir ce matériau, du LiMn_2O_4 est converti chimiquement en un mélange biphasé à 90 % de $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ et 10 % de LiMn_2O_4 ; la composition globale est donc $\text{Li}_{1,95}\text{Mn}_2\text{O}_4$. Une première charge, au cours de laquelle le lithium est extrait de l'électrode positive, fait apparaître l'étape électrochimique biphasée à 3 V, puis les deux étapes monophasées d'extraction du lithium de LiMn_2O_4 autour de 4 V. Les cycles suivants ne mettent en jeu que les étapes monophasées.

l'insertion est principalement liée à la stabilité du "squelette" MnO_2 au cours des cycles de charge-décharge que va subir l'accumulateur.

Pour le moment, les matériaux ayant fait l'objet de recherches intensives dans les laboratoires du monde entier, vu leurs caractéristiques intéressantes, sont les composés LiMn_2O_4 et ses variantes, $\text{Li}_{0,33}\text{MnO}_2$ et LiMnO_2 . Plus récemment, des études prometteuses sur des oxydes comme le $\text{Li}_{0,44}\text{MnO}_2$ et des phases issues de bronzes de sodium ont été engagées. Le CEA, en col-

(2) La capacité spécifique des matériaux d'électrode correspond à la charge électrique (quantité d'électricité) mise en jeu au sein de ces matériaux lors des réactions d'oxydation ou de réduction (échange d'ions lithium entre les électrodes négative et positive). Elle est exprimée en milliampère-heure par gramme (mA·h/g) ou en ampère-heure par kilogramme (A·h/kg).



laboration avec ses partenaires Erachem Europe et Tadiran Batteries Ltd, a, jusqu'à présent, particulièrement concentré ses efforts sur les deux premiers types de composés. Dans l'optique de l'intégration de ces produits dans des accumulateurs *lithium-ion*, des travaux fructueux ont permis d'obtenir ces matériaux dans une configuration surlithiée, c'est-à-dire avec une composition voisine de LiMn_2O_4 , tout en préservant leurs performances. Aujourd'hui, les freins qui subsistent à l'utilisation des oxydes de manganèse sont d'une part leur réactivité chimique aux températures de fonctionnement élevées (typiquement 55 °C dans les microordinateurs portables) vis-à-vis de l'**électrolyte** et d'autre part la vitesse de diffusion du lithium moindre que dans l'oxyde de cobalt LiCoO_2 , actuellement utilisé comme constituant de l'électrode positive, limitant ainsi les régimes de charge et de décharge de l'accumulateur.

Dans le domaine de l'utilisation portable des accumulateurs, l'évolution de la microélectronique devrait permettre prochainement de faire fonctionner des composants avec des tensions d'alimentation inférieures à 2 V. Les matériaux de demain devront donc avant tout être capables d'échanger une grande quantité de lithium et de délivrer une tension comprise entre 2 et 3 V. Certaines formes d'oxydes de manganèse présentent de telles caractéristiques avec des capacités⁽²⁾ de l'ordre de 200 mA·h/g sur plusieurs cycles (figure 1). Les études à venir auront alors pour but d'obtenir un composé de ce type, stable sur plusieurs centaines de cycles en conditions réelles de fonctionnement. ●

Frédéric Le Cras

Direction de la recherche technologique
CEA/Grenoble

Vers de nouveaux électrolytes de batteries

Dans les batteries, le conducteur ionique ou **électrolyte**, qui sépare les électrodes, est un élément clé. D'une part, son état, liquide ou solide, affecte la sûreté du système et d'autre part, sa **conductivité** détermine la gamme de température de fonctionnement. Le CEA est impliqué dans la mise au point de nouveaux électrolytes. Les polymères-gels visent à conférer aux batteries *lithium-ion polymères* une sécurité accrue et les sels fondus à maintenir les performances des batteries à basse température.

Les polymères-gels

Les électrolytes liquides à base de carbonates (carbonate de propylène, carbonate d'éthylène, diméthylcarbonate) constituent le conducteur ionique de la plupart des batteries au lithium cylindriques ou prismatiques (plates) actuellement commercialisées pour l'électronique portable. Ces électrolytes présentent une bonne conductivité, de l'ordre de 1 mS/cm à la température ambiante, et permettent un fonctionnement entre - 20 et 60 °C. Ils n'offrent cependant pas des conditions de sécurité et de performances optimales. De leur côté, les **polymères** secs comme le polyoxyéthylène, principalement étudiés pour des applications de transport (véhicule électrique), bien que plus sûrs de par l'absence de liquide, ont des niveaux de conductivité beaucoup trop faibles pour une utilisation à température ambiante.

Depuis quelques années, des travaux ont donc visé à développer des films polymères-gels avec pour objectifs d'obtenir une sécurité accrue, des **densités d'énergie volumique** plus importantes et une plus grande flexibilité

sur la forme avec un coût de fabrication réduit. Ces avantages sont liés au fait que le polymère-gel assure la cohésion entre les films des électrodes positives et négatives et permet ainsi de remplacer l'emballage métallique rigide conventionnel par un emballage souple et étanche. Ces membranes électrolytiques sont constituées d'une matrice polymère qui confère la stabilité mécanique et dans laquelle l'électrolyte liquide est emprisonné. Le pourcentage massique de liquide varie entre 50 et 70 % de façon à obtenir une **conductivité ionique** proche de celle du liquide tout en maintenant une bonne stabilité mécanique pour des films de quelques dizaines de micromètres d'épaisseur ($1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$). La matrice est soluble ou fusible pour être compatible avec des procédés classiques de mise en œuvre des polymères comme la coulée ou l'extrusion⁽¹⁾. Le CEA s'intéresse aux matrices du type polyacrylonitrile, aux copolymères PVDF-HFP poreux (polyvinylidène difluorure-hexafluoropropylène) dont les performances sont testées dans des batteries souples et minces.

Les sels fondus

De nombreuses applications imposent d'étendre la gamme de fonctionnement de la batterie vers les basses températures. Ceci implique de réduire la **résistance interne** et donc d'augmenter la conductivité ionique de l'électrolyte. Outre les électrolytes composés d'un sel de lithium dissocié dans un solvant organique polaire⁽²⁾ comme les carbonates décrits plus haut, le CEA s'intéresse aux liquides ioniques qui sont constitués uniquement d'ions de charge électrique négative

(anions) et d'ions de charge électrique positive (cations). Les liquides ioniques les plus connus sont les sels fondus. Par exemple, le sel de cuisine NaCl fond à environ 800 °C et le liquide obtenu ne contient que des ions Na^+ et Cl^- . Une de leurs caractéristiques essentielles, liée à leur structure, est leur conductivité ionique importante. Leur principale limite est leur température de fusion, généralement élevée. Des sels fondus à plus basse température sont utilisés pour des applications spécifiques : c'est le cas du chloro-aluminate de sodium, NaAlCl_4 , qui fond à 153 °C (Na^+ , AlCl_4^-) et dont la conductivité est de 0,5 S/cm à 160 °C.

Des sels organiques permettent de diminuer les points de fusion de ces mélanges, jusqu'à des températures de - 90 °C. Compte tenu de l'intérêt des batteries *lithium-ion* fonctionnant à basse température, ces liquides ioniques ont récemment connu un développement accéléré. Des nouveaux électrolytes ont été proposés, notamment ayant pour cation EMI^+ (éthyl-méthyl imidazolium) ou BMI^+ (butyl-méthyl imidazolium) et pour anion BF_4^- ou PF_6^- . Leurs principaux avantages résident en une grande stabilité chimique, en particulier vis-à-vis de l'air et de l'eau, une stabilité thermique entre - 90 et 400 °C selon l'électrolyte, une fenêtre électrochimique, c'est-à-dire un domaine de potentiel où l'électrolyte ne montre pas de réactions électrochi-

(1) Procédé de mise en forme consistant à pousser le mélange à base de polymère à l'état fondu à travers un outil appelé filière.

(2) Comportant un dipôle, c'est-à-dire un ensemble de deux charges électriques très proches, d'amplitude égale et de signe opposé.

Ensemble des éléments d'une batterie lithium-ion polymère : aux extrémités, les collecteurs de courant (grilles en cuivre et en aluminium), l'électrode négative (en vert), l'électrode positive (en noir) et, au milieu, la membrane électrolytique. Cette membrane absorbe l'électrolyte et constitue donc un polymère-gel.



Boîtes à gants utilisées pour l'étude des sels fondus au CEA/Le Ripault.



CEA/DAM

miques susceptibles d'entraîner sa dégradation, de l'ordre de 5 V, une aptitude à être gélifié par des polymères (PVDF par exemple) et une faible pression de vapeur. Leur conductivité peut atteindre 25 mS/cm à température ambiante. Cependant, pour être employés dans des batteries *lithium-ion*, il est nécessaire de trouver un sel de lithium qui soit fortement soluble dans ces électrolytes. Cette difficulté semble avoir été surmontée par une société américaine (Covalent Associates) qui a annoncé la commercialisation prochaine d'électrolytes à forte conductivité. L'autre obstacle au développement de ces sels est leur coût élevé. Aussi de nouveaux modes de synthèse en milieu aqueux, moins onéreux, sont-ils actuellement étudiés. ●

Patrice Topart et Jean-Yves Poinso
Direction des applications militaires
CEA/Le Ripault

Les batteries au lithium et leur sûreté d'utilisation

Une approche globale pour davantage de sécurité

Les batteries au lithium sont aujourd'hui de plus en plus présentes dans notre environnement. Elles alimentent déjà de nombreux équipements portables et intéressent chaque jour de nouveaux champs d'application (électroménager, bricolage...) sans compter l'application véhicule électrique qui reste un domaine attractif. Toutefois, leur sécurité d'utilisation demeure le souci prioritaire des fabricants, car ces produits peuvent être le siège d'incidents tels qu'un court-circuit interne, un échauffement anormal ou une dérive du courant et de la tension, à l'origine de risques *thermique*, *mécanique* (éclatement de l'enveloppe) et *toxicologique* (inhalation de gaz toxiques). En effet, en cas de comportement anormal de la batterie, des processus physico-chimiques de dégradation initiés au sein du système électrochimique sont susceptibles de conduire à la formation de gaz, augmentant ainsi la pression interne de la batterie. L'enveloppe risque alors d'éclater, mettant brutalement au contact de l'air les composés qui aussitôt s'enflamment, certains d'entre eux pouvant être toxiques, selon le type de batterie.

Aujourd'hui, la plupart des produits commerciaux offrent des garanties de sécurité de haut niveau. Par exemple, certains sont équi-

pés d'une résistance thermique bloquant tous les processus de **conduction** lors d'un échauffement anormal de la batterie. Les enveloppes métalliques sont préformées pour privilégier une déchirure, plutôt qu'un éclatement, tandis qu'un espace libre est systématiquement intégré dans le boîtier pour prévenir les risques d'explosion. Un événement de sécurité est également prévu pour libérer les gaz trop comprimés. Plusieurs technologies utilisent un **électrolyte** qui **polymérise** en cas de surchauffe, figeant tout phénomène de dégradation irréversible.

Toutefois, même si les nouvelles parades procurent chaque jour encore plus de sécurité et même si tous les produits diffusés dans le domaine public sont soumis systématiquement à une série de tests draconiens, le risque "zéro" n'existe pas. C'est pourquoi une approche globale du sujet a été entreprise au CEA pour mener un programme expérimental où collaborent à la fois des équipes spécialisées en matériaux, en électrochimie et en thermohydraulique. Différents aspects sont ainsi abordés : thermique, mécanique et toxicologique.

Aspect thermique

Il y a quatre ans, des essais d'emballage thermique volontaire ont été effectués au CEA/Grenoble sur des prototypes de forte

capacité (100 Wh), mettant à jour des comportements parfois très réactifs comme un abondant dégagement de fumées et des puissances de flammes importantes, mais sans projection de matière. Les températures de flammes relevées atteignaient 600 °C tandis que le feu pouvait durer dix minutes. L'énergie libérée a été estimée à 20 kW.

Actuellement, la technologie a évolué et les quantités de lithium utilisées dans les batteries ont diminué, modifiant incontestablement leur comportement thermique. Le Laboratoire d'études thermohydrauliques des systèmes à Grenoble a ainsi conçu et réalisé un dispositif original d'expérimentation FeuLi pour analyser ces comportements en cas de surchauffe.

En complément de cet équipement, surtout destiné à des éléments relativement volumineux, d'autres essais sont prévus sur des composants plus petits par le Laboratoire des procédés innovants de conditionnement au CEA/Valrhô-Marcoule. En effet, l'incinération est une voie envisagée pour retraiter les piles et les batteries au lithium usagées. Toutefois, le procédé doit être mis en œuvre dans des conditions de sûreté maximales. C'est pourquoi des essais en température seront entrepris. Ils consisteront à tester le comportement de batteries soumises à une agression thermique simulée par un chauffage progressif sur plaque ou par un chauffage plus

La boucle FeULi installée au CEA/Grenoble étudie l'emballage thermique d'un ou de plusieurs accumulateurs au lithium dans une chambre haute température (à gauche) d'un volume de l'ordre de 40 litres. Les mesures transitoires des thermocouples implantés dans un récupérateur en cuivre d'une masse d'environ 140 kg situé au-dessus de la chambre de réactions permettent de mieux connaître le seuil d'emballage et la puissance instantanée produite. Les gaz générés sont analysés et lavés avant rejet.



CEA



Figure 1. La presse aux limites, dispositif servant à déterminer des lois de comportement d'un échantillon (de hauteur inférieure ou égale à 15 mm et de diamètre inférieur ou égal à 10 mm) soumis à une pression correspondant à une masse de 3,5 tonnes ainsi qu'à une température de 500 °C au maximum. La pression des gaz générés est mesurée, puis ceux-ci sont analysés par spectrométrie de masse et/ou spectrophotométrie d'absorption infrarouge.

violent à l'aide d'un chalumeau. Ces expériences seront menées avec un laboratoire de la Direction des applications militaires au CEA/Le Ripault qui dispose de moyens bien adaptés (pilotage à distance et dispositifs d'analyse des produits dégagés).

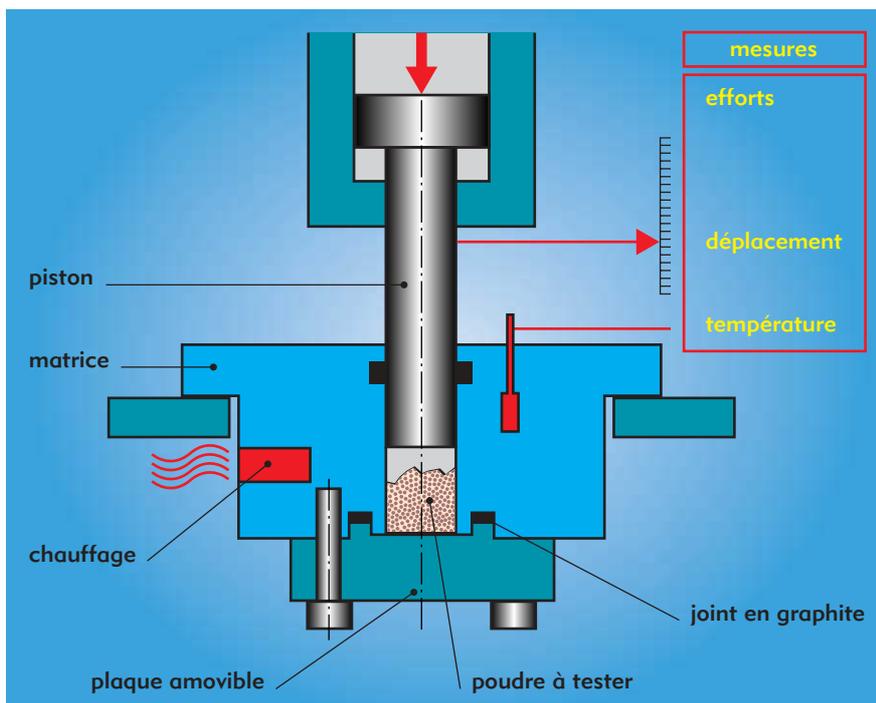
Aspect mécanique

Pour anticiper les risques inhérents à l'éclatement accidentel de l'enveloppe d'une batterie, mais aussi pour évaluer sa réactivité au cours d'une opération d'ouverture (broyage par exemple), qui est une

phase inévitable dans un procédé de recyclage, une connaissance du comportement mécanique du produit est indispensable. C'est pourquoi le CEA mènera une campagne de tests systématiques soumettant les batteries à diverses sollicitations mécaniques (perçage, poinçonnage, tronçonnage...) dans des dispositifs tels que la presse aux limites (figure 1).

Aspect toxicologique

Il est possible que les matières (ou leurs sous-produits) entrant dans la composition de certains types de batteries et de piles au lithium soient irritantes ou corrosives. Leur libération peut être occasionnée par l'ouverture de l'enveloppe lors d'agressions thermiques ou mécaniques accidentelles ou au cours des opérations de recyclage. Les essais qui seront menés pour étudier les aspects thermique et mécanique seront donc équipés d'analyseurs spécifiques permettant de recueillir le maximum d'informations sur les produits susceptibles de se former en cas de dégradation de l'enveloppe d'une batterie.



Bernard Duret

Direction de l'énergie nucléaire
CEA/Grenoble

Christophe Lafon

Direction de l'énergie nucléaire
CEA/Valrhô-Marcoule

et **Hélène Rouault**

Direction de la recherche technologique
CEA/Grenoble

Le traitement et le recyclage des batteries au lithium

La législation française a récemment transposé une directive européenne de 1991 concernant la collecte et l'élimination ou la valorisation des **piles et accumulateurs** contenant des métaux lourds⁽¹⁾. Elle est déjà applicable pour tous les modèles d'accumulateurs à la date de publication du décret, soit le 16 mai 1999. Depuis janvier 2001, elle se rapporte aussi à tous les types de piles, avec ou sans matières toxiques, comme cela se pratique déjà aux Pays-Bas depuis 1995, en Belgique depuis 1996, en Allemagne et en Suède depuis 1998.

En France, ces exigences s'appliquent donc dès maintenant aux accumulateurs au lithium, d'autant plus que ceux-ci renferment des produits toxiques tels que des sels à base de fluor. Par contre, pour les piles au lithium, la loi a pris effet le 1^{er} janvier 2001. En attendant leur traitement, le stockage des piles usagées constitue une situation de risque non négligeable, car le lithium métallique résiduel possède une forte réactivité vis-à-vis de l'air et de l'humidité à température ambiante. Des organismes professionnels incitatifs ont alors été créés pour soutenir les sociétés industrielles engagées à répondre aux exigences de la loi (figure 1).

Les voies possibles de traitement

En France, les exigences de la loi sont mises en œuvre dans deux directions : la destruction des **batteries** hors d'usage ou la valorisation de certains matériaux qui les composent après des opérations préliminaires de tri et d'ouverture des boîtiers (figure 2).

La destruction

La destruction des batteries au lithium est réalisée en France par la filiale Citron SA de la société suisse Citron AG et par la filiale Valdi de la société française Tredi SA. Elles sont toutes deux spécialisées dans la récupération de métaux, tels que le zinc, le cadmium et le plomb, à partir de piles et d'accumulateurs. Le procédé est basé sur un traitement thermique des piles sous atmosphère réductrice (appelé pyrolyse).

Les batteries au lithium sont introduites dans la charge de ces pyrolyseurs, constituée principalement par des piles zinc-carbone et aluminium-manganèse. Le risque de réaction

(1) Métaux dont la densité est supérieure à 4,5 : parmi eux, le zinc (7,14), le cadmium (8,6), le plomb (11,35)...



Alain Buu/GAMMA

violente engendré par ces batteries est évité en triant au préalable les gros éléments de batteries au lithium et en limitant la proportion de batteries au lithium dans le flux total.

La valorisation

La valorisation se met également en place dans divers pays. La pratique est différente pour les batteries *lithium-métal* et pour la génération plus récente des batteries *lithium-ion* (encadré F, **Accumulateurs, piles et batteries : des performances en constante amélioration**).

Les **batteries lithium-métal** sont traitées seulement dans deux installations : l'une au Canada et l'autre aux États-Unis, toutes deux près de la côte ouest du Pacifique et appartenant respectivement aux sociétés américaines Toxco Inc. et BDC Inc. Elles sont pourvues d'équipements sous argon liquide ou en casemate fortement ventilée pour limiter les risques d'une réaction très violente du lithium aussi bien avec l'air qu'avec l'eau. En Europe, ces modèles de batteries ne sont pas traités. Leur transport est sévèrement réglementé. Leur stock actuel se rapporte à

Après collecte, les piles et les accumulateurs usagés sont triés puis leurs boîtiers sont ouverts. Leur traitement peut suivre deux voies : leur destruction par pyrolyse ou la récupération de matériaux valorisables entrant dans leur composition.

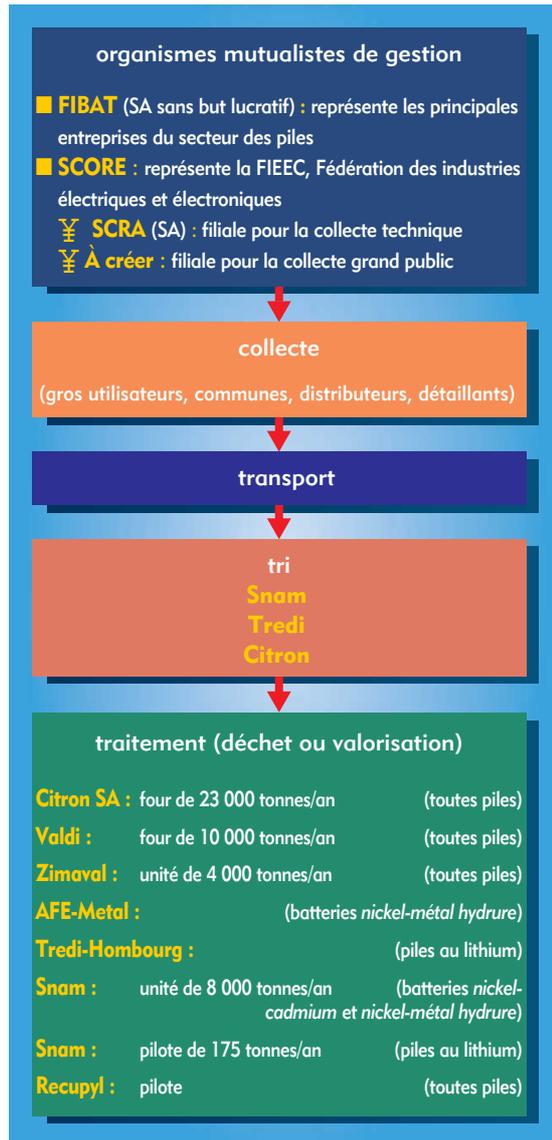


des batteries non rechargeables issues d'usages militaires ou industriels.

Les **batteries lithium-ion** contiennent beaucoup moins de lithium que les systèmes précédents. Les entreprises Snam, en France, et AEA Technology Batteries, au Royaume-Uni, ont présenté des communications sur les procédés développés en vue de récupérer certains matériaux : le cobalt, notamment, majoritairement employé à ce jour comme constituant de l'**électrode positive** sous forme d'oxyde LiCoO_2 . En particulier, AEA Technology Batteries propose de séparer le cobalt du lithium en réalisant une dissolution sélective de ce dernier par réduction de la poudre de LiCoO_2 (procédé breveté). Ce procédé permet également de récupérer les fluorures de lithium et les solvants organiques qui composent l'**électrolyte** avec le haut degré de pureté nécessaire pour une réutilisation dans la fabrication de nouvelles batteries au lithium.

Ces batteries *lithium-ion* sont commercialisées essentiellement dans le grand public (du fait d'une meilleure sûreté d'utilisation que les précédentes, notamment) sous une grande variété de modèles et de constituants ; de plus,

Figure 1. Organisation en France des professionnels impliqués dans le traitement des piles et des accumulateurs.

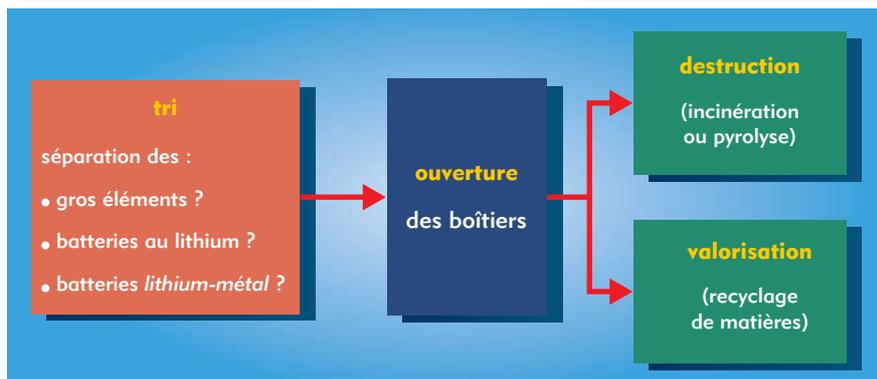


celles avec un électrolyte liquide tendent à être supplantées par une nouvelle génération avec un électrolyte polymère (ce qui permet d'améliorer encore la sûreté d'utilisation).

Développer de nouveaux procédés

Le traitement ou le recyclage des batteries au lithium a certes bien démarré en France. Cependant, il n'existe pas aujourd'hui de procédé capable de détruire en toute sécurité les batteries lithium-métal en Europe (les gros modèles et, en grande quantité, les petits modèles). La résorption des stocks actuels ne pourra se faire que lorsque les principales étapes en vue de la stabilisation de leur réactivité auront été surmontées : l'ouverture des boîtiers, notamment. Par ailleurs, l'extension importante de l'utilisation des batteries lithium-ion pose la question de l'adaptation des technologies actuelles de pyrolyse.

Figure 2. Voies du traitement des piles et des accumulateurs.



Concernant la récupération de nouveaux matériaux valorisables à partir des batteries lithium-ion, la vision des techniques séparatives à mettre en œuvre est rendue complexe par la grande variété de modèles (et de compositions) des batteries commercialisées et par les évolutions importantes à prévoir encore en matière de conception. Or, cette grande variété conduit à une difficulté supplémentaire à surmonter. Deux alternatives le permettraient : soit une technique séparative qui serait appropriée au mélange de toutes les substances issues d'une collecte non différenciée, soit un tri préalable spécifique à une technique séparative adaptée à une composition homogène de matériaux. Seule une collaboration avec les fabricants de batteries et les industriels engagés dans les technologies de tri permettra le développement de cette dernière voie.

Face à ce constat, le CEA propose d'associer ses compétences et son expérience acquise dans le traitement des déchets pour participer au développement de ces objectifs. Dans une première étape, le traitement des batteries au lithium est ainsi examiné sous l'aspect destruction, en sécurité, par voie thermique de tous les modèles du type lithium-ion à usage grand public.

Enfin, au travers de deux projets européens Brite-Euram et Growth, le CEA intervient directement sur la conception et la mise en place de certaines étapes des procédés : broyage et inertage du lithium, valorisation des matériaux actifs de l'électrode positive. Par exemple, le CEA s'est engagé auprès de la société grenobloise Recupyl à développer un procédé innovant permettant de récupérer les oxydes de manganèse des batteries au lithium usagées pour les utiliser à nouveau comme matériau actif d'électrode positive.

Serge Richard, Brigitte Lorrain, Roger Boën
Direction de l'énergie nucléaire
CEA/Valrhô-Marcoule

Hélène Rouault
Direction de la recherche technologique
CEA/Grenoble