

## Avancées récentes pour les batteries lithium-ion : à la recherche d'une batterie durable à forte capacité et à charge rapide

Publié le vendredi 28 juin 2013

Voir en ligne : <https://www.france-science.org/Avancees-recentes-pour-les.html>

Aujourd'hui, les batteries lithium-ion sont omniprésentes et prédominent largement dans nos appareils électriques et électroniques mobiles. De nombreux scientifiques cherchent à en améliorer les performances en termes d'autonomie, de durée de vie, de taille, de poids, le tout à un prix permettant une commercialisation de masse. Ainsi, les développements, les expérimentations et les innovations vont bon train dans ce domaine : recherche de nouveaux matériaux constituant l'une ou l'autre électrode, modifications de l'électrolyte, nouvelles architectures, etc. Dans cet article, nous vous proposons d'explorer quelques évolutions récentes qui pourraient à terme changer la donne sur le marché des batteries lithium-ion.

### Principe de la batterie lithium-ion

De façon simplifiée, une batterie lithium-ion est constituée de deux électrodes séparées par une membrane perméable aux ions, baignant dans un électrolyte liquide (contenant donc des ions mobiles). Lorsque la batterie est en charge, les ions lithium se déplacent dans l'électrolyte de la cathode vers l'anode, forçant ainsi une accumulation électrochimique accompagnée d'une différence de potentiel entre les deux électrodes. En situation de décharge, la batterie est connectée à un circuit extérieur, dans lequel un courant électrique - transfert des électrons de l'anode vers la cathode via le circuit extérieur - apparaît du fait de la différence de potentiel, tandis que les ions lithium retournent à la cathode via l'électrolyte. Ce courant électrique induit par la différence de potentiel disparaît avec celle-ci, et un nouveau cycle de chargement de la batterie est alors nécessaire.

### Un axe d'amélioration traditionnel des batteries : la recherche de nouveaux matériaux pour les électrodes

Les matériaux constituant les électrodes jouent un rôle primordial pour la performance des batteries. La recherche de nouveaux matériaux est axée selon deux objectifs principaux : d'une part augmenter la densité de charge électrique de l'anode (pour une capacité de stockage d'énergie plus élevée), et d'autre part accélérer la vitesse de diffusion des ions de l'électrolyte vers l'anode (pour un temps de charge de la batterie plus court).

#### *Des records de performance à l'Université Rice*

Le groupe du chimiste Pulickel M. Ajayan de l'Université Rice, Texas, a développé en mars 2013 de nouvelles cathodes [1], à partir de rubans de dioxyde de vanadium monocristallins (VO<sub>2</sub>) et de couches de graphène, permettant des taux de charge et décharge ultra-rapides (20 secondes), avec une longue durée de vie : même après un millier de cycles, la capacité retenue par les électrodes est à plus de 90% de la capacité initiale. La structure unique VO<sub>2</sub>-graphène obtenue permet de rassembler toutes les propriétés recherchées pour l'électrode d'une batterie lithium-ion puissante. En effet, l'oxyde de vanadium est connu pour être un matériau prometteur pour la fabrication des électrodes des batteries lithium-ion grâce à sa structure et sa forte capacité. Cependant, sa performance cyclique est très faible à cause de sa résistance élevée au transfert de charges. L'utilisation du graphène permet de s'affranchir de ce problème. A notre connaissance, aucune autre cathode de batterie lithium-ion n'avait encore atteint de telles performances.

Plus récemment, c'est le groupe du chimiste James Tour de la même université Université Rice, qui a révélé cette fois une anode aux propriétés remarquables : dans un article publié ce mois-ci dans le journal *ACS Nano* [2], l'équipe présente les performances d'une batterie lithium-ion réalisée avec une anode composée de nanorubans de graphène ("graphene nanoribbons", GNRs) et de dioxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>). L'association de ces

deux composés permet d'atteindre une densité d'ions lithium au sein de l'anode nettement meilleure que pour le cas d'une anode construite à partir de dioxyde d'étain seul. De plus, après 50 cycles de charge-décharge, la capacité de l'anode est encore plus du double de la capacité du graphite couramment utilisé pour les anodes de batteries lithium-ion.

Depuis le développement par le groupe de James Tour en 2009 d'une méthode permettant de décompresser les nanotubes de carbone en nanorubans de graphène, les chercheurs se sont mis à fabriquer des nanorubans de graphène en masse, en avançant de plus en plus vers des applications commerciales, telles que les batteries. Leurs premiers résultats positifs obtenus avec l'anode composée de GNRs et de SnO<sub>2</sub>, constituent un point de départ pour l'exploration de nombreuses autres combinaisons de GNRs et d'un oxyde de métal de transition. Le laboratoire a ainsi l'intention de construire d'autres batteries avec différentes nanoparticules métalliques, afin d'en tester la capacité de stockage et la durée de vie.

### **Plus de compréhension pour plus de performance**

La compréhension des mécanismes par lesquels les ions lithium se déplacent, entrent et sortent du matériau constituant les électrodes des batteries lithium-ion constitue aussi une étape essentielle pour l'amélioration de ces dernières. Or, ces mécanismes ne sont pas toujours suffisamment compris, notamment pour les batteries lithium-ion fabriquées à partir de nouveaux matériaux. De nombreuses études s'intéressent ainsi à l'observation et à la modélisation de ces mécanismes.

#### *Analyse de tranches de batteries*

Des chercheurs des Laboratoires Nationaux Sandia, Nouveau Mexique, et dépendant du Département de l'Énergie, se sont ainsi intéressés au cas du phosphate de fer et lithium (LiFePO<sub>4</sub> ou LFP), l'un des nouveaux matériaux utilisés dans les batteries lithium-ion, car plus sûr et durable que l'oxyde de cobalt et de lithium actuellement utilisé pour les cathodes des Smartphones, ordinateurs et autres appareils électroniques domestiques. Le manque de compréhension des mécanismes d'échange des ions lithium au sein de ce matériau constitue un obstacle à son adoption à grande échelle. Dans un article récent du journal *Nano Letters*, publié en juin 2013, les chercheurs de Sandia ont révélé grâce à l'observation de tranches de batteries avec différentes techniques de microscopie, des mécanismes d'échanges d'ions assez inattendus [3].

Alors que les conjonctures précédentes supposaient que la propagation des particules au sein des électrodes était un phénomène de transformation de phase progressif de toutes les particules en même temps, les observations et mesures de l'équipe ont montré qu'il s'agissait d'un mécanisme "particule par particule". Ainsi la charge et la décharge des électrodes se fait selon un processus "pop-corn" : une particule de l'électrode se décharge complètement en absorbant le lithium, puis la suivante, et ainsi de suite, l'une après l'autre. Il n'y a donc que deux phases : soit la particule a du lithium, soit elle n'en a pas. La limite de la charge et de la décharge de la batterie proviendrait donc du démarrage de la phase de transformation (e.g. la nucléation) et non de la taille des particules comme il a souvent été pensé.

Depuis la présentation de ces résultats lors d'une conférence à San Francisco au mois d'avril 2013 ("Materials Research Society Spring Meeting" [4]), de nombreux chercheurs utilisent ces résultats pour valider des modèles théoriques. L'équipe des Laboratoires Sandia envisage éventuellement de s'associer aux industriels, une entreprise ayant déjà exprimé son intérêt de voir de telles études réalisées pour d'autres types de matériaux plus complexes.

#### *Un algorithme pour évaluer autrement la capacité des batteries*

Deux ingénieurs de l'Université de Californie à San Diego, ont adopté une approche unique pour améliorer les performances des batteries lithium-ion. Partant du principe que l'évaluation de la capacité des batteries via la mesure du courant débité et de la tension à ses bornes n'était pas suffisamment précise, ils ont cherché à établir un algorithme qui rendrait compte de ce qui se passe réellement à l'intérieur de la batterie.

A l'aide de modèles mathématiques, ils sont parvenus à créer un algorithme sophistiqué, permettant de révéler la position des ions à l'intérieur de l'anode d'une part, mais aussi de vérifier l'évolution de l'état de la

batterie avec le temps (baisse de capacité au fur et à mesure des cycles de charge-décharge). Cet algorithme permet de faire fonctionner plus efficacement les batteries, de réduire potentiellement leur coût d'environ 25%, et pourrait permettre de doubler la vitesse de charge par rapport à ce qui se fait actuellement. Les industriels ont d'ailleurs déjà saisi l'opportunité : ainsi l'entreprise d'équipement automobile *Bosch* et le fabricant de batteries *Cobasys* se sont associés à l'ARPA (*Advanced Research Project Agency*) pour apporter à l'étude près de trois millions d'euros de subventions au mois de novembre 2012, afin de permettre aux chercheurs de raffiner et de tester l'algorithme sur les batteries développées par les deux entreprises [5].

### **Une grande première : un électrolyte solide !**

Au Laboratoire National d'Oak Ridge, Tennessee, dépendant du Département de l'Energie, des chercheurs se sont directement intéressés à l'électrolyte. Actuellement, l'électrolyte utilisé dans les batteries lithium-ion est une solution liquide qui pose des problèmes de sécurité du fait de son caractère hautement inflammable. Les risques d'explosion sont d'ailleurs d'autant plus importants que les scientifiques cherchent à accroître la densité énergétique des batteries.

Ces problèmes de sécurité empêchent par exemple l'utilisation d'anodes constituées de métal de lithium pur, à cause du caractère hautement réactif de ce métal. Or, de telles anodes pourraient être de 5 à 10 fois plus performantes que les anodes à base de carbone actuellement utilisées. Afin de remédier à cela, le Dr Chengdu Liang et son équipe ont inauguré un nouveau concept : réaliser des batteries à l'aide d'un électrolyte solide. Leurs résultats ont été publiés en janvier 2013 dans le *Journal ACS* [6].

Ils sont partis d'un matériau solide conventionnel très stable et compatible avec une anode métallique de lithium : le lithium triphosphate. En manipulant ce matériau via un processus chimique appelé nanostructuration, ils ont pu en modifier la structure de façon à la rendre fortement poreuse, ce qui a pour conséquence de conduire les ions mille fois plus vite que dans la forme structurale naturelle du matériau. L'utilisation d'un tel électrolyte solide permettrait ainsi, à la fois de s'affranchir des risques d'explosion, tout en permettant un cycle efficace de charge-décharge. L'équipe précise qu'ils utilisent une réaction en solution à température ambiante, qui est facilement adaptable à une production à grande échelle.

### **Vers la miniaturisation des batteries : impression 3D**

Les systèmes miniaturisés se développent de plus en plus dans le domaine de l'ingénierie pour la médecine ou la communication : implants médicaux, micro-drones, mini-caméras et microphones, etc. Un problème pour ces dispositifs provient de la trop grosse taille de la batterie d'alimentation. Les batteries les plus petites, réalisées par déposition de fins films ou matériaux solides pour constituer les électrodes, sont limitées en capacité de stockage d'énergie et ne seront pas suffisantes pour alimenter les dispositifs miniaturisés de demain.

Pour la première fois, une équipe constituée de chercheurs de l'Institut Wyss, à l'Université Harvard, Massachusetts, et de l'Université d'Illinois à Urbana-Champaign, Illinois, a démontré en juin 2013 qu'il était possible d'imprimer en 3D une mini-batterie de la taille d'un grain de sable, avec une capacité de stockage d'énergie suffisante pour l'alimentation de petits dispositifs électroniques [7]. Les chercheurs sont partis du constat qu'ils pourraient condenser plus d'énergie s'ils pouvaient créer des empilements d'électrodes ultrafines entrelacées. Ils ont ainsi créé une large gamme d'encres fonctionnelles présentant les propriétés chimiques et électriques requises. Ces encres ont été utilisées pour imprimer en trois dimensions des structures précises présentant les propriétés électroniques, optiques, mécaniques ou biologiques recherchées. Pour réaliser l'anode, l'équipe a créé une encre à partir de nanoparticules d'un matériau à base de dioxyde de lithium, et de même pour la cathode, mais avec un autre matériau également à base de dioxyde de lithium. L'imprimante dépose ensuite les encres sur les dents de deux peignes d'or, en créant un empilement fin d'entrelacement d'anodes et cathodes. Le tout est alors incorporé dans un petit container et rempli d'un électrolyte liquide.

Les performances électrochimiques de ces batteries sont comparables aux batteries commerciales en termes de taux de charge et décharge, cycle de vie et densité d'énergie. Cette découverte ouvre ainsi la voie à la miniaturisation de tout dispositif électronique.

## A quoi ressembleront les batteries du futur ?

Nombreuses sont les ambitions pour nos batteries du futur. D'une part, des ambitions de performances bien sûr, avec parmi les objectifs proches la réalisation de véhicules électriques énergétiquement viables. Mais aussi des ambitions d'utilisation "tout terrain" afin de les intégrer facilement un peu partout dans notre quotidien : les chercheurs ont ainsi pensé à des batteries flexibles (par exemple) [8].

Nous pourrions noter parmi les idées révolutionnaires, l'étude de l'équipe du Dr Ajayan, parue au mois de juin 2012, proposant des batteries sous forme de peinture [9] ! Le Dr Ajayan et ses collègues expliquent qu'ils sont parvenus à rendre liquide les constituants des différentes couches de matériaux qui constituent une batterie. Ils ont alors pulvérisé successivement les couches nécessaires de la batterie sur différentes surfaces. Voici venue l'ère des batteries fabricables au pistolet à peinture ! Il reste cependant plusieurs difficultés à surmonter pour que l'innovation soit effective et commercialisable. La découverte autorise de nombreuses perspectives : les maisons pourraient être recouvertes de panneaux solaires dissimulés dans la peinture des murs, qui serviraient à fournir l'énergie nécessaire au fonctionnement des appareils électro-ménagers. Les habitations seraient alors énergétiquement autonomes.

### Sources :

- [1] Article du groupe de Pulickel M. Ajayan, paru dans le journal Nano Letters : "Bottom-up Approach toward Single-Crystalline VO<sub>2</sub>-Graphene Ribbons as Cathodes for Ultrafast Lithium Storage", mars 2013, <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl400001u>
- Présentation des travaux du groupe de Pulickel M. Ajayan sur le site du "Green Car Congress" : <http://www.greencarcongress.com/2013/03/vo2-20130315.html>
- [2] Article du groupe de James Tour, paru dans le journal ACS Nano : "Graphene Nanoribbon and Nanostructured SnO<sub>2</sub> Composite Anodes for Lithium Ion Batteries", juin 2013, <http://phys.org/news/2013-06-unzipped-nanotubes-potential-batteries.html>
- Présentation de l'article sur le site "physorg.com" : <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn4016899>
- [3] Article paru dans le journal Nano Letters : "Intercalation Pathway in Many-Particle LiFePO<sub>4</sub> Electrode Revealed by Nanoscale State-of-Charge Mapping", janvier 2013, <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl3031899>
- Présentation de l'article sur le site des Laboratoires Sandia : [https://share.sandia.gov/news/resources/news\\_releases/popcorn\\_batteries/](https://share.sandia.gov/news/resources/news_releases/popcorn_batteries/)
- [4] Site de la conférence : "Materials Research Society Spring Meeting 2013" : <http://www.mrs.org/spring2013/>
- [5] Article sur le site de l'Université de Californie, San Diego présentant l'étude et la bourse obtenue, octobre 2012 : [http://www.jacobsschool.ucsd.edu/news/news\\_releases/release.sfe?id=1271](http://www.jacobsschool.ucsd.edu/news/news_releases/release.sfe?id=1271)
- [6] Article paru dans le journal American Chemical Society : "Anomalous High Ionic Conductivity of Nanoporous -Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>", janvier 2013, <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja3110895>
- Article sur le site du Laboratoire National d'Oak Ridge, présentant les travaux du Dr Chengdu Liang et de son équipe, janvier 2013, [http://www.ornl.gov/info/press\\_releases/get\\_press\\_release.cfm?ReleaseNumber=mr20130123-00](http://www.ornl.gov/info/press_releases/get_press_release.cfm?ReleaseNumber=mr20130123-00)
- [7] Présentation des travaux sur la batterie imprimable 3D, sur le site "physorg", juin 2013 : <http://phys.org/news/2013-06-3d-tiny-batteries.html>
- [8] Article sur les travaux d'électronique flexible à l'Université de Californie à Los Angeles, "Laser Scribing of High-Performance and Flexible Graphene-Based Electrochemical Capacitors", mars 2012, <http://www.sciencemag.org/content/335/6074/1326>
- Présentation des travaux du groupe de Pulickel M. Ajayan sur l'électronique bidimensionnelle, janvier 2013 : <http://news.science360.gov/obj/story/8da8493d-c9df-47df-b48a-1e5c04ee5b25/novel-technique-points-toward-2-d-devices>
- [9] Article paru dans le journal Nature, Scientific Reports : "Paintable Battery", juin 2012 <http://www.nature.com/srep/2012/120628/srep00481/full/srep00481.html>
- Un exemple d'avancée importante les batteries, avec l'utilisation du transistor à effet tunnel : BE Etats-Unis 319, 11/02/2013 "Vers de meilleures performances des transistors à effet tunnel" : <http://www.bulletins-electroniques.com/actualites/72180.htm>

## Rédacteurs :

- Catherine Marais, Attachée scientifique adjointe, [deputy-phys.mst@consulfrance-houston.org](mailto:deputy-phys.mst@consulfrance-houston.org)
- Retrouvez toutes nos activités sur <http://france-science.org>.