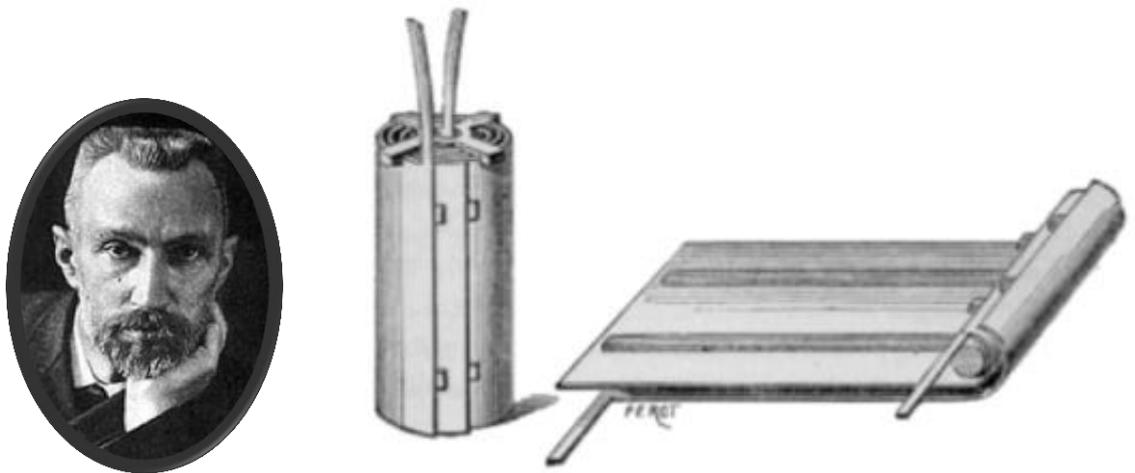


Vers des batteries plus performantes ?

Les accumulateurs électrochimiques sont des systèmes capables d'emmagasiner de l'énergie, fournie et récupérable sous forme électrique. En couplant plusieurs accumulateurs, on forme des batteries, capables éventuellement de stocker des quantités importantes d'énergie.

Historiquement, le premier accumulateur de ce type a été mis au point par Gaston Planté en 1859. Il s'agissait d'un accumulateur au plomb, ancêtre des batteries au plomb qui équipent aujourd'hui nos voitures.



L'accumulateur de **Gaston Planté** était formé de deux feuilles de plomb, séparées par des bandes de caoutchouc, enroulées en spirale, et immergées dans une solution contenant de l'acide sulfurique à environ 10 pour cent.

Fonctionnement

Un accumulateur est formé de deux électrodes, une négative, l'autre positive, séparées par un électrolyte, en général liquide, permettant la circulation de charges ioniques. En charge, on fait passer un courant dans l'accumulateur, qui induit des réactions chimiques aux électrodes : ces réactions assurent la conversion de l'énergie électrique en un processus chimique réversible. A la décharge des réactions chimiques inverses permettent de récupérer une partie (entre 70 et 90%) de cette énergie. Dans le cas de l'accumulateur au plomb, l'électrode négative est formée de plomb, l'électrode positive est formée d'oxyde de plomb. L'électrolyte est une solution concentrée d'acide sulfurique. A la décharge, les deux électrodes se sulfatent (formation de sulfate de plomb, PbSO_4), l'électrolyte est consommé. L'oxygène libéré par l'électrode positive s'unit aux ions H^+ en solution pour former de l'eau. A la charge (réactions inverses), les deux électrodes se désulfatent, l'électrolyte est régénéré (mise en solution d'ions SO_4^{2-}).

Une caractéristique importante des accumulateurs est leur capacité énergétique, c'est-à-dire la quantité d'énergie qu'ils peuvent emmagasiner. Cette capacité se mesure traditionnellement en Watt-heure (Wh), qui est l'énergie produite par une alimentation électrique fournissant une puissance de 1W pendant une heure. On parle de capacité

massique (énergie qu'on peut stocker par unité de masse) ou volumique (énergie qu'on peut stocker par unité de volume). Typiquement, les performances des accumulateurs au plomb sont de 35 Wh/kg et environ 100Wh/l. Que ce soit pour les applications portables (téléphones, ordinateurs) ou pour le véhicule électrique, une meilleure autonomie de l'appareil ou du véhicule, pour une même taille d'accumulateur, requiert une plus grande capacité.

Les nouvelles technologies apparues depuis l'invention de la batterie au plomb ont notamment permis d'améliorer les capacités massiques et volumiques. Les accumulateurs les plus utilisés sont les accumulateurs cadmium-nickel (apparus dans les années 1940, capacité 45-60 Wh/kg), les accumulateurs nickel-métal-hydrure (apparus dans les années 1975, capacité 80 Wh/kg), les accumulateurs au lithium (développés dans les années 1980, capacité 120-180 Wh/kg).

Il existe essentiellement deux types d'accumulateurs au lithium : les premiers qui ont été développés ont une électrode négative en lithium et une électrode positive dans un matériau qui peut insérer du lithium. A la décharge, l'électrode négative relâche du lithium qui va s'insérer dans l'électrode positive; à la charge, le phénomène inverse se produit, avec dépôt de lithium sur l'électrode négative. Malheureusement, ce dépôt de lithium sur lui même a tendance à former des dendrites qui peuvent court-circuiter l'accumulateur, ce qui a fortement limité le développement de ce type de batterie, en particulier pour des raisons de sécurité.

Le deuxième type d'accumulateur au lithium ne présente en principe pas ce type de problème, il s'agit de la technologie lithium-ion ou rocking-chair, dans laquelle les deux électrodes permettent l'insertion du lithium. Dans les batteries commercialisées actuellement, l'électrode négative est en graphite.

Du fait de leurs fortes capacités, les accumulateurs au lithium ont récemment pris le pas sur les autres. Mais des progrès restent à faire dans ce domaine. L'électrode négative notamment, devrait pouvoir être notablement améliorée. La capacité d'insertion du graphite est en effet limitée. D'autres matériaux ont des capacités d'insertion beaucoup plus élevées : le silicium, par exemple, a une capacité théorique maximum dix fois plus élevée, permettant d'espérer un gain d'environ 30% sur la capacité massique de l'accumulateur complet. De nombreuses recherches ont donc été entreprises sur ce matériau, dont l'utilisation est actuellement rendue difficile par les forts changements de volume (300-400%) induits par l'insertion et la désinsertion du lithium.

Au laboratoire, plusieurs travaux ont été consacrés à des recherches sur les batteries : dans les années 1995-2005, des recherches ont été menées sur les croissances dendritiques sur l'électrode négative de lithium (thèses de Claire Brissot et Anna Teyssot), dans le cadre d'une collaboration impliquant six laboratoires universitaires - Bordeaux, Amiens, Marseille, Nantes, St-Etienne, Palaiseau), EDF et Bolloré. Ces travaux ont notamment permis de mettre au point les batteries, à électrode négative en lithium et électrolyte polymère, qui équipent aujourd'hui les Auto-Lib de Bolloré.

Depuis 2008 c'est à une électrode négative en silicium que nous nous intéressons, soit pour en améliorer les propriétés de l'interface silicium/électrolyte, soit pour améliorer la durée de vie du matériau en en modifiant la composition. Des études électrochimiques, de spectroscopie infrarouge in situ, de Résonance de Spin Electronique (RPE), de microscopie optique in situ, de microscopie à Force Atomique (AFM) sont menées sur ce sujet. Elles ont fait l'objet de la thèse de Daniel Alves Dalla Corte ainsi que de la thèse en cours d'Abdelhak Cheriet. Ont collaboré à ce projet à PMC : Jean-Noël Chazalviel, Thierry Gacoin, Catherine Henry de Villeneuve, Khalid Lahlil, François Ozanam,

Michel Rosso, Ionel Solomon, Larbi Touahir. Nous entretenons aussi des collaborations avec Renault, SAFT, L'Institut de Recherche de Chimie Paris (IRCP) et le LPICM.

De nouvelles études sur la croissance dendritique doivent démarrer en 2014 dans le cadre d'une ANR regroupant (en plus de PMC) des laboratoires de Grenoble, Orsay et Marseille, et Bolloré.

Michel Rosso

