



Nouvelles voies dans les accumulateurs lithium et les électrolytes de batteries



CEA/Artechnique

Composants ultra-minces d'un accumulateur Li-ion avant intégration dans une carte à puce, développés par le LITEN et le LETI au CEA/Grenoble.

Deux nouvelles générations d'accumulateurs lithium

Le CEA propose de nouveaux accumulateurs lithium-ion bas coût à forte sécurité intrinsèque aussi bien pour les fortes capacités que pour les fortes puissances.

Entre 1990 et 1995, principalement sous l'impulsion des constructeurs japonais d'équipements portables (caméscopes, ordinateurs, téléphonie mobile naissante...), deux nouvelles filières de stockage de l'électricité 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** ([encadré 1](#)) ont complètement bouleversé la donne initiale, et pris de surprise la plupart des constructeurs traditionnels ([encadré E](#), *Accumulateurs, piles et batteries: des performances en constante amélioration*, p. 132).

Une donne bouleversée par l'industrie japonaise

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 pour-cent en 1996), fortement demandeur de densités d'énergie élevées sous un faible encombrement. C'est ainsi que le marché des accumulateurs au lithium dépassait 4,5 milliards d'euros en 2000 et que les constructeurs japonais (Sony, Sanyo, Matsushita) et coréens (LG, Samsung) se partagent la part du lion (70 %) d'un marché désormais dominé à plus de 95 % par les industriels

Dans la foulée du développement considérable des accumulateurs au lithium qui a accompagné celui des appareils portables, les chercheurs du CEA développent avec leurs partenaires industriels et universitaires des technologies originales et à bas coût et travaillent sur de nouvelles familles d'électrolytes de batteries.

asiatiques (Japon, Corée et Chine), au détriment des Européens mais également des 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'accumulateurs au lithium, offrant des avantages particuliers par rapport à la filière **lithium-ion** actuellement développée au Japon et plus généralement en Asie. Les travaux menés au CEA/Grenoble se font en partenariat avec des fabricants tels que SAFT, Batscap (groupe Bolloré), Tadiran, et des universitaires parmi lesquels le LEPMI, l'ICMCB et l'IMN⁽¹⁾. Parallèlement, le CEA développe, là aussi avec un industriel, des micro-sources lithium, selon des procédés de la microélectronique, dont une première génération a vu le jour en 2003 ([encadré 2](#)).

Deux solutions innovantes et bon marché

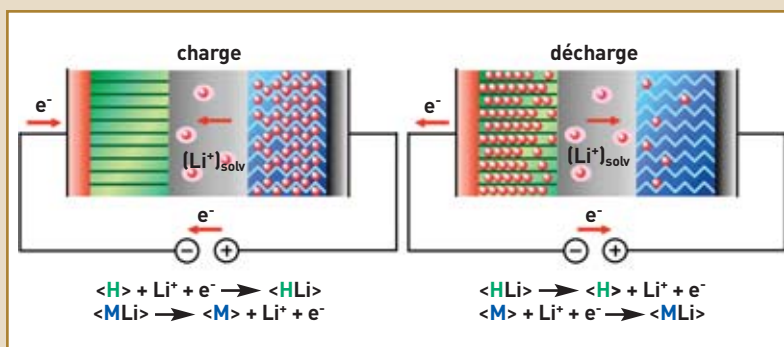
Les accumulateurs lithium-ion actuels, basés sur une technologie de type cobalt/graphite, sont, de loin, ceux qui présentent les meilleures performances en termes de **densité d'énergie** massique et volumique, respectivement 150 à 170 Wh/kg et plus de 400 Wh/l ([tableau](#)).

(1) LEPMI: laboratoire d'électrochimie et de physico-chimie des matériaux et des interfaces; ICMCB: Institut de chimie de la matière condensée de Bordeaux; IMN: Institut des matériaux Jean Rouxel de Nantes.

Principe de fonctionnement d'un accumulateur au lithium

1

En cours d'utilisation, donc lors de la décharge de l'**accumulateur**, le lithium relâché par l'**électrode négative** (matériau d'intercalation hôte <H>) 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 <Mli>). 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 plus de



160 Wh/kg et 400 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.

Cependant, les cahiers des charges en matière de stockage de l'énergie dans une optique de développement durable impliquent *un coût très faible pour la batterie*, au maximum 100 à 200 €/kWh, valeurs très inférieures aux prix actuels des systèmes Li-ion : au minimum 500 €/kWh dans le cas d'accumulateurs chinois.

Le CEA/Grenoble a déposé plusieurs brevets concernant le développement de nouveaux matériaux bas coûts tels que le phosphate de fer et l'oxyde de titane. Il peut ainsi proposer de nouvelles générations d'accumulateurs lithium-ion bas coût à forte sécurité intrinsèque, l'une à *forte densité d'énergie* ou *forte capacité* et l'autre à *forte puissance*.

La filière forte capacité

Pour les applications **photovoltaïques**, les accumulateurs au plomb sont les systèmes utilisés en large majorité en raison de leur faible coût (< 150 €/kWh), les plaçant loin devant les autres technologies (NiCd, NiMH et Li-ion). Leurs performances électriques ne leur permettent cependant pas d'avoir la durée de vie des panneaux solaires associés (> 10 ans). Le Laboratoire des sources d'énergie miniatures (LSEM) du CEA propose d'utiliser la nouvelle technologie LiFePO_4 /graphite dont le coût objectif à court terme est inférieur à 300 €/kWh, présentant quatre avantages par rapport à la technologie au plomb : durée

de vie supérieure, très faible autodécharge, système 5 à 6 fois plus léger et absence de maintenance.

Le coût matière d'un accumulateur Li-ion (environ 80 % du coût de la batterie) est affecté à 25 % par le coût du cobalt et à 25 % par les organes de sécurité rendus notamment nécessaires par la forte réactivité à haute température de ce composé. C'est une réduction de coût supérieure à 30 % qui peut être réalisée dans les nouvelles générations d'accumulateurs grâce à l'utilisation du phosphate de fer, en raison d'une part de son coût objectif (1/3 de celui du cobalt), d'autre part de la suppression des organes de sécurité du fait de sa grande stabilité chimique et électrochimique.

Le principal verrou concernant cette famille de composés est la faible **conductivité électronique**, rendant difficile son utilisation en batterie (encadré 3). En optimisant sa composition et le procédé de fabrication, le CEA/Grenoble a réussi à stabiliser

Le laboratoire commun HEF-CEA : des microbatteries avec les procédés de la microélectronique

2

Le CEA et l'industriel HEF (Hydromécanique et frottement) ont inauguré en avril 2003 un laboratoire commun. Ce laboratoire permet de transposer la technologie microbatterie de HEF au domaine de la microélectronique en développant la miniaturisation et un procédé collectif de fabrication compatible avec les procédés de la microélectronique.

Les premières réalisations de microbatteries sur **wafer silicium** ont atteint les performances attendues de 100 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ sous 2 à 2,5 V. Les développements actuels consistent à fiabiliser la fabrication semi-industrielle avec un taux de rebut le plus faible possible et d'augmenter les performances d'un facteur 2 à 3. Cette technologie permet d'intégrer ce type d'**accumulateur** directement sur un ASIC (circuit intégré "sur mesure"), par exemple afin d'alimenter, dans un proche avenir, les systèmes de sécurisation de cartes à puce.

	Pb	NiCd	NiMH	Li-ion
densité d'énergie massique (Wh/kg)	30	30-50	70-80	150-170
temps de charge (minutes)	300-600	180-300	180-300	90-120

Tableau. Densités d'énergie massique et temps de charge comparées des principales familles d'accumulateurs.



Accumulateur cylindrique Li-ion de puissance développé par le CEA/Grenoble.

les performances du phosphate de fer à température ambiante (165 mAh/g à 23 °C) (figure 1).

Dans cette filière "forte capacité, bas coût", une avancée notable est la réalisation de matériaux haute tension de type **spinel** $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ présentant des performances stabilisées sur déjà plus de 50 cycles et qui permettront de dépasser 240 Wh/kg. Mais ces matériaux nécessitent encore des efforts de R&D

pour pouvoir être intégrés dans des accumulateurs commerciaux capables de tenir 500 cycles.

La filière forte puissance

Pour l'application **véhicule hybride**, les contraintes sur la batterie sont très fortes en termes de coût et de performances en puissance. Actuellement, les systèmes développés vont de la super-capacité, capable de fournir une quantité d'énergie très importante pendant un

E Accumulateurs, piles et batteries : des performances en constante amélioration

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 wattheure (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 charge, 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 wattheure par kilogramme, Wh/kg (ou en wattheure 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 un niveau d'énergie supérieur à 80 % de son énergie nominale, cette valeur étant la valeur la plus souvent demandée pour les applications portables.

Jusqu'à la fin des années quatre-vingt, les deux principales technologies répandues sur le marché étaient les accumulateurs 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 dans une solution 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 électrique 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'argent 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).

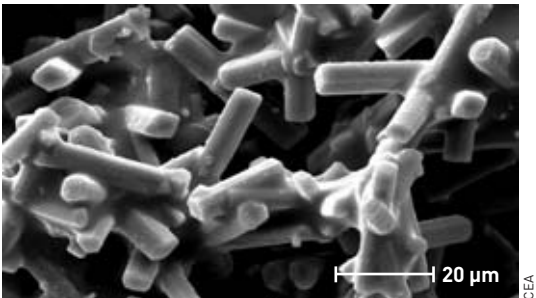
Au début des années quatre-vingt-dix, avec la croissance du marché des équipements portables, deux filières technologiques nouvelles ont émergé : les accumulateurs **nickel-métal hydrure** et les accumulateurs au **lithium** (voir l'encadré *Principe de fonctionnement d'un accumulateur au lithium*, p. 131). La première filière, mettant en jeu une électrode positive à base de nickel et une électrode 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 (filiale **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 (de 160 à plus de 180 Wh/lkg en 2004), 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 plus de 200 Wh/kg sont escomptées vers 2005.

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

Figure 1. Stabilité du composé LiFePO_4 au régime nominal C [charge 1 h/décharge 1 h]. Pertes < 0,002 % par cycle. Les quatre courbes correspondent à quatre compositions et deux conditions différentes de synthèse, dont elles montrent l'impact sur les performances du matériau.

N.B. Un régime de courant de C/n correspond à un courant de charge tel que la capacité nominale notée C (en Ah) de la batterie soit chargée en n heures. Ainsi pour une batterie de 10 Ah, C/10 correspond à un courant de charge de 1 A qui permet de la charger en 10 heures. Pour les charges rapides, 10C équivaut ici à un courant de charge de 100 A, permettant théoriquement de charger la batterie en 1/10 d'heure, soit 6 minutes.



Photographie au microscope électronique à balayage d'une forme de LiFePO_4 obtenue par synthèse hydrothermale.

temps relativement court, au Li-ion classique. Pour l'instant, aucune de ces technologies ne remplit totalement ce cahier des charges, notamment en raison de leur coût. La technologie proposée par le CEA/Grenoble associe plusieurs innovations majeures : introduction du phosphate de fer à l'électrode positive pour réduire les coûts et garantir la sécurité, introduction d'un oxyde de titane à l'électrode négative en remplacement du graphite pour permettre des charges rapides complètes en moins de quelques minutes et développement d'une technologie bipolaire permettant de réduire drastiquement la connectique, frein majeur aux performances des systèmes à tension élevée (figure 2). Les derniers résultats illustrent la stabilité de l'accumulateur soumis à 2000 cycles charge rapide (70 % capacité chargée en 3 minutes) – décharge rapide (2 minutes). Les développements d'accumulateurs de puissance s'appuient également sur une modélisation de leur fonctionnement. Dans ce cadre, le logiciel de calcul (code) Modal a été mis au point et permet, d'ores et déjà, de prédire le comportement des nouvelles générations d'accumulateurs en fonction de paramètres tels que les épaisseurs d'électrodes ou la concentration du sel de l'électrolyte (figure 3). Des prototypes de capacité comprise entre 1 et 5 Ah sont réalisés pour chaque filière technologique. Les applications visées (médical, outillage portable, carte à puce, militaire, spatial...) vont bien au-delà du photovoltaïque et du véhicule hybride. Un premier accumulateur basé sur le couple $\text{LiFePO}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ tolérant une charge de 60 % de sa capacité en 7 minutes a été réalisé par le CEA, qui développe par ailleurs un nouvel électrolyte polymère favorisant les performances en puissance et permettant un gain de 30 % par rapport aux séparateurs commerciaux actuels. L'ensemble de ces développements sur la technologie Li-ion a permis le dépôt d'une dizaine de brevets en un an.

➤ Sébastien Martinet
Direction de la recherche technologique
CEA centre de Grenoble

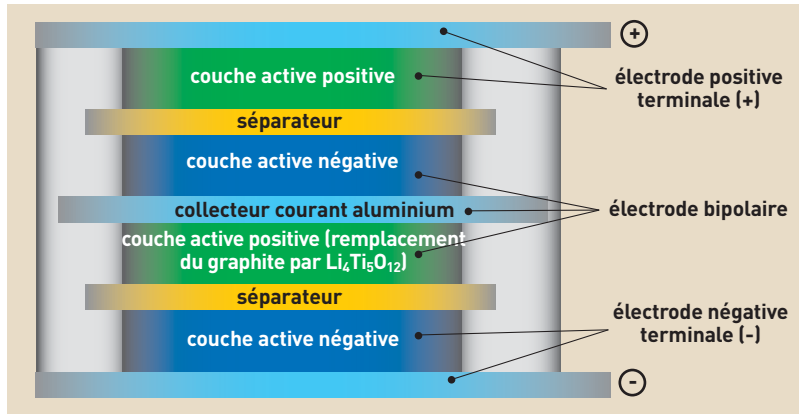
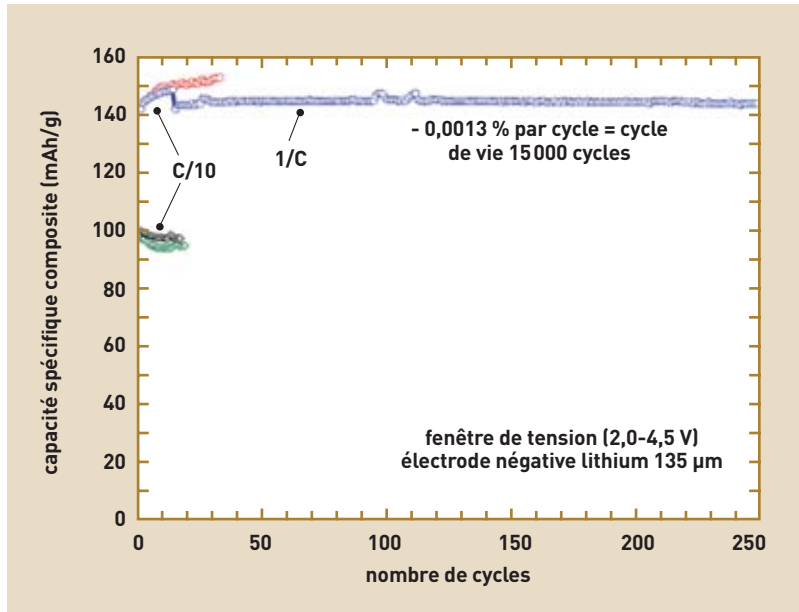


Figure 2. Schéma de principe d'un accumulateur 5 V mettant en œuvre la technologie bipolaire brevetée par le CEA.

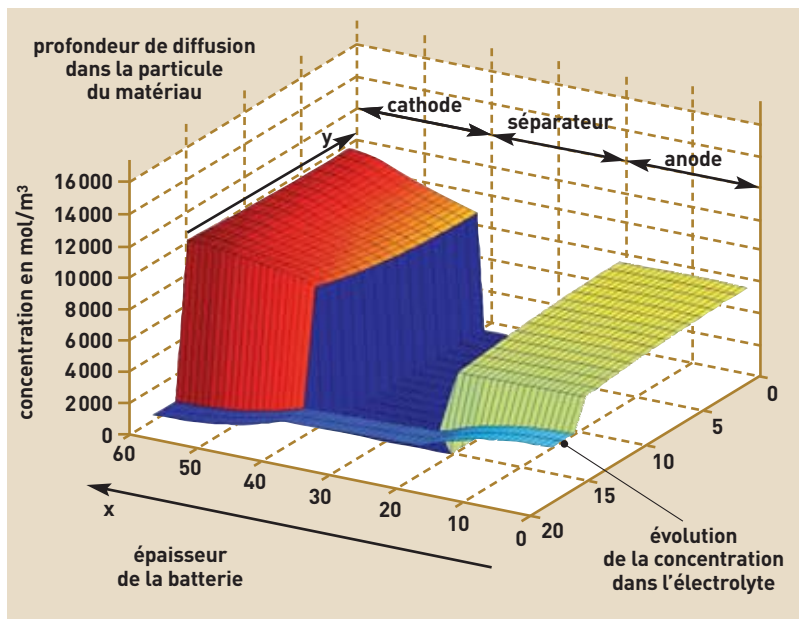


Figure 3. Exemple de sortie graphique du logiciel Modal développé par le CEA/Grenoble, représentant les différents profils de concentration en lithium, à la fois dans l'électrolyte et au sein des matériaux actifs d'électrode (épaisseur de batterie et profondeur de diffusion en μm).



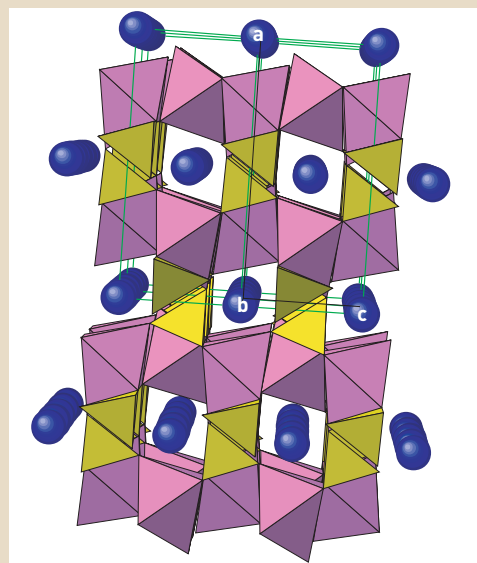
Le LiFePO_4 , un matériau actif d'électrode positive d'avenir

3

Les **accumulateurs** lithium-ion utilisant le couple de matériaux LiCoO_2 /graphite sont commercialisés depuis une douzaine d'années. Désormais, les recherches visent à trouver des substituts à ces composés de manière à obtenir des gains en termes d'énergie embarquée, de puissance, de sûreté et de coût. Les composés d'**électrodes** positives se posant d'ores et déjà en solutions alternatives à l'oxyde de cobalt sont les composés lamellaires $\text{LiNi}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_2$, $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_{(1-2x)}\text{Mn}_x]\text{O}_2$ avec en particulier $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$, les oxydes de structure spinelle LiMn_2O_4 et le phosphate de fer de structure isotype de l'olivine LiFePO_4 . Les composés lamellaires (160-200 mAh/g – 3,8V/Li⁺/Li) répondent principalement à la nécessité d'augmenter l'énergie stockée, la substitution partielle ou totale du cobalt permettant d'en abaisser le coût et les dopages d'en assurer la sûreté. Les composés de type **spinelle** (110-120 mAh/g – 4,0 V/Li⁺/Li) permettent l'élaboration d'accumulateurs de puissance avec un matériau bon marché. Le composé de type phospho-olivine (165 mAh/g – 3,4 V/Li⁺/Li) est un composé bas-coût dont l'énergie spécifique stockée est comparable à celle du LiCoO_2 .

Le CEA s'est investi ces dernières années dans l'optimisation de la synthèse et des conditions de fonctionnement du LiFePO_4 . Ce composé combine en effet plusieurs propriétés intéressantes qui devraient lui ouvrir un vaste champ d'application. Sa structure isotype de l'olivine ($\text{Mg, Fe}\text{SiO}_4$, comprenant des groupements polyanioniques PO_4 , est stable dans les deux compositions extrêmes ($\text{LiFe}^{+2}\text{PO}_4$, $\square\text{Fe}^{+3}\text{PO}_4$) mises en jeu lors du fonctionnement de l'électrode⁽¹⁾. C'est ainsi que la capacité spécifique pratique disponible de ce composé (165 mAh/g) est à peu de choses près la capacité théorique accessible (170 mAh/g), et ceci

électrolytes organiques couramment utilisés dans les accumulateurs Li-ion, contrairement aux autres composés travaillant au voisinage de 4 V. Par ailleurs, dans ce composé l'oxygène est fortement lié au phosphore. Contrairement aux oxydes mixtes de lithium et de nickel, cobalt, manganèse, l'oxygène présent dans le composé (plus particulièrement dans son état désintercalé) n'est



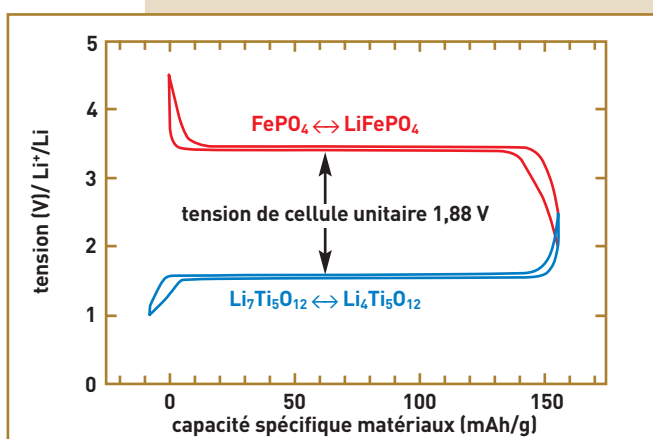
Structure cristallographique de LiFePO_4 (octaèdres rose-violet : FeO_6 ; tétraèdres kaki : PO_4).

donc pas susceptible de réagir avec les solvants organiques constitutifs de l'électrolyte, même sous l'effet d'un échauffement accidentel. Ces deux derniers points font de ce composé un matériau actif d'électrode intrinsèquement sûr.

L'ensemble des caractéristiques (excellente cyclabilité, faible coût, sûreté) dédient donc en premier lieu LiFePO_4 aux accumulateurs pour le **véhicule** électrique ou **hybride**, l'outillage électrique, et aux systèmes stationnaires.

Ce composé étant très peu conducteur électronique, les caractéristiques de fonctionnement du matériau (insertion/désinsertion du lithium) dépendent fortement de sa morphologie et de la nature de la matrice conductrice le maintenant dans l'électrode. Une partie des travaux menés au CEA vise donc la maîtrise de procédés bas coût permettant l'obtention de morphologies déterminées, éventuellement jusqu'à l'échelle nanométrique, et de compositions meilleures conductrices électroniques.

Dans une forme optimisée pour les applications de puissance, il est ainsi possible de lui faire délivrer une charge ou une décharge correspondant à 75 % de sa capacité totale en 6 minutes. Couplé à l'oxyde $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ – dont des grades pour les applications de puissance sont également développés – il constitue un système rechargeable 1,9 V robuste et bon marché, appelé à remplacer les systèmes NiCd et NiMH actuels.



Courbe de tension/état de charge de LiFePO_4 et de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ illustrant leur association possible en un système Li-ion à tension stable de 1,9 V.

de manière entièrement réversible. La réaction électrochimique $\text{LiFePO}_4 \leftrightarrow \square\text{Fe}^{+3}\text{PO}_4 + \text{Li}^+ + e^-$, se déroule selon un processus biphasé à une tension stable autour de 3,43 V/Li⁺/Li. Cette valeur de tension de fonctionnement est située dans le domaine de stabilité électrochimique des

■ (1) □ indique la position d'une lacune ou site vacant en Li.

➤ **Frédéric Le Cras**

Direction de la recherche technologique
CEA centre de Grenoble

Vers de nouveaux électrolytes de batteries

Sécurité et performances élevées sont les principales exigences auxquelles doivent répondre les électrolytes de batteries lithium-ion. Les chercheurs du CEA visent à accroître la première avec les polymères-gels et les secondes grâce aux sels fondus.

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 ou d'éthylène, diméthylcarbonate) constituent le conducteur ionique de la plupart des batteries au lithium cylindriques ou prismatiques (plates) actuellement commercialisées pour l'électronique portable. S'ils 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 des 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 visé à développer des films polymères-gels en vue 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/Grenoble s'intéresse aux matrices du type copolymères PVDF-HFP poreux (polyvinylidène difluorure-hexafluoropropylène) dont les performances sont testées dans des batteries souples et minces. Les développements visent plus particulièrement à augmenter les performances en puissance par rapport aux systèmes à électrolyte liquide.

Les sels fondus

De nombreuses applications imposent d'étendre vers les basses températures la plage de fonctionnement

de la batterie. 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 constitués uniquement d'**anions** et de **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.

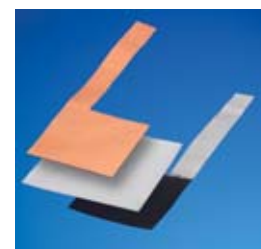
Des sels organiques permettent de diminuer les points de fusion de ces mélanges, jusqu'à des températures de - 90 °C. Compte tenu de l'intérêt des batteries lithium-ion fonctionnant à basse température, ces liquides ioniques ont récemment connu un développement accéléré. De nouveaux électrolytes ont 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⁽³⁾ 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.

> Sébastien Martinet et Hélène Rouault

Direction de la recherche technologique
CEA centre de Grenoble

> Jean-Yves Poinso

Direction des applications militaires
CEA centre de Valduc



Ensemble des éléments d'une batterie lithium-ion polymère : l'électrode négative de graphite sur collecteur cuivre, l'électrode positive (noire) sur collecteur aluminium et, au milieu, la membrane électrolytique. Cette membrane absorbe l'électrolyte et constitue donc un polymère-gel.

(1) Extrusion : procédé de mise en forme consistant à enduire le mélange à base de polymère en solution puis à le sécher en ligne afin de former une membrane microporeuse.

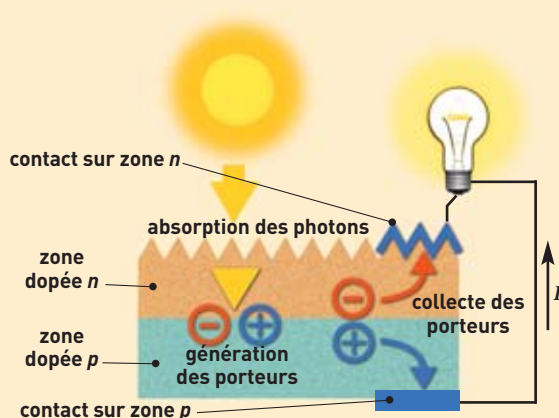
(2) Polaire : comportant un dipôle, c'est-à-dire un ensemble de deux charges électriques très proches, d'amplitude égale et de signe opposé.

(3) Fenêtre électrochimique : domaine de potentiel où l'électrolyte ne montre pas de réactions électrochimiques susceptibles d'entraîner sa dégradation.

D Comment fonctionne une cellule solaire photovoltaïque ?

L'effet photovoltaïque utilisé dans les **cellules solaires** permet de convertir directement l'énergie lumineuse des rayons solaires en électricité par le biais de la production et du transport dans un matériau **semi-conducteur** de charges électriques positives et négatives sous l'effet de la lumière. Ce matériau comporte deux parties, l'une présentant un excès d'**électrons** et l'autre un déficit en électrons, dites

respectivement *dopée de type n* et *dopée de type p*. Lorsque la première est mise en contact avec la seconde, les électrons en excès dans le matériau *n* diffusent dans le matériau *p*. La zone initialement dopée *n* devient chargée positivement, et la zone initialement dopée *p* chargée négativement. Il se crée donc entre elles un champ électrique qui tend à repousser les électrons dans la zone *n* et les trous vers la zone *p*. Une **jonction** (dite *p-n*) a été formée. En ajoutant des contacts métalliques sur les zones *n* et *p*, une **diode** est obtenue. Lorsque la jonction est éclairée, les **photons** d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la **bande interdite** communiquent leur énergie aux atomes, chacun fait passer un électron de la **bande de valence** dans la **bande de conduction** et laisse aussi



un trou capable de se mouvoir, engendrant ainsi une **paire électron-trou**. Si une charge est placée aux bornes de la cellule, les électrons de la zone *n* rejoignent les trous de la zone *p* via la connexion extérieure, donnant naissance à une différence de potentiel : le courant électrique circule (figure). L'effet repose donc à la base sur les propriétés semi-conductrices du matériau et son dopage afin d'en améliorer la **conductivité**. Le **silicium** employé aujourd'hui dans la plupart des cellules a été choisi pour la présence de quatre électrons de **valence** sur sa couche périphérique [colonne IV du tableau de Mendeleïev]. Dans le silicium solide, chaque atome – dit tétravalent – est lié à quatre voisins, et tous les électrons de la couche périphérique participent aux liaisons. Si un atome de silicium est

remplacé par un atome de la colonne V (phosphore par exemple), un de ses cinq électrons de valence ne participe pas aux liaisons ; par agitation thermique, il va très vite passer dans la bande de conduction et ainsi devenir libre de se déplacer dans le cristal, laissant derrière lui un trou fixe lié à l'atome de dopant. Il y a conduction par un électron, et le semi-conducteur dit *dopé de type n*. Si au contraire un atome de silicium est remplacé par

un atome de la colonne III (bore par exemple) à trois électrons de valence, il en manque un pour réaliser toutes les liaisons, et un électron peut rapidement venir combler ce manque et occuper l'orbitale vacante par agitation thermique. Il en résulte un trou dans la bande de valence, qui va contribuer à la conduction, et le semi-conducteur est dit *dopé de type p*. Les atomes tels que le bore ou le phosphore sont donc des dopants du silicium. Les cellules photovoltaïques sont assemblées pour former des **modules**.

N.B. Voir dans *Les cellules photovoltaïques organiques : vers le tout polymère...* le principe des cellules photovoltaïques organiques (encadré, p. 122).

Le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique

Après absorption des **photons** par le **polymère**, des **paires électron-trou** liées (excitons) sont générées, puis dissociées. Compte tenu des limitations propres aux matériaux organiques (durée de vie des excitons, faible mobilité des charges), seule une faible fraction des paires électron-trou générées par les photons contribue effectivement au photocourant. L'une des idées majeures est de distribuer en volume les sites de photogénération pour améliorer la dissociation des excitons. Cette démarche est basée sur l'augmentation de la surface de la **jonction**, grâce à la mise en œuvre d'un réseau interpénétré de type donneur/accepteur (D/A) assurant le transport des trous (P^+) vers l'**anode** (ITO) et le transport des électrons (e^-) vers la **cathode** métallique (en aluminium Al, par exemple). Si le rendement quantique de séparation des charges photo-induites des systèmes associant un polymère **semi-conducteur** (de type PPV ou polythiophène) à un dérivé du fullerène (PCBM) est ainsi proche de l'unité, l'enjeu est désormais de limiter les phénomènes de recombinaison et de piégeage qui limitent le transport et la collection des charges aux électrodes, afin d'augmenter l'efficacité globale des dispositifs qui demeure encore aujourd'hui faible (inférieure à 5%). L'essor de la filière est également très fortement conditionné par la maîtrise et la compréhension des mécanismes de vieillissement des cellules mais aussi par la maîtrise des technologies en couches minces pour la protection des dispositifs vis-à-vis de l'oxygène et de la vapeur d'eau atmosphériques.

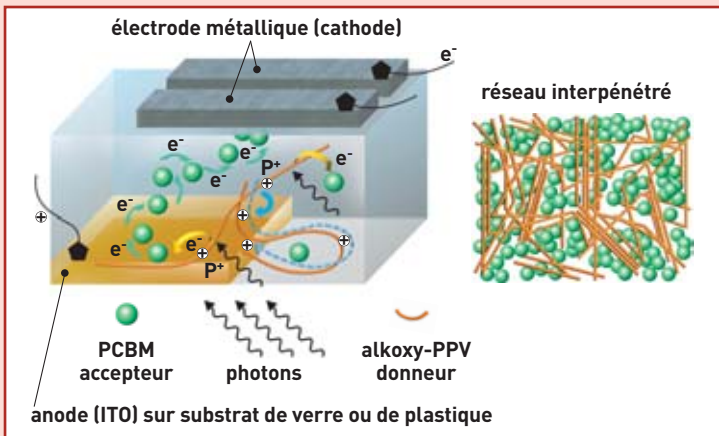


Figure tirée d'une présentation de S. Sariciftci (www.tios.at)

La ligne bleue en pointillés correspond au parcours des trous dans le matériau.