

**enquêtes**
EN COUVERTURE

TECHNOLOGIE

LE ROI LI-ION

Le lithium-ion étend sa domination, poussé par les géants de la batterie qui l'imposent dans tous les secteurs.

PAR MANUEL MORAGUES

Le lithium-ion a des prétentions élevées. Difficile de le nier. Cette technologie de batteries rechargeables ne représente qu'un petit dixième des quelque 400 gigawattheures (GWh) de batteries vendues dans le monde. Les bonnes vieilles batteries au plomb-acide conservent 90 % du marché. Et pourtant, selon le consultant Avicenne Energy, le Li-ion s'arrogue un tiers des 60 milliards de dollars du marché des batteries. Il a accaparé 60 % de la croissance en valeur du secteur au cours des cinq dernières années. Et pour cause : il s'est rendu indispensable aux ordinateurs portables, aux tablettes, aux smartphones et aux autres produits électroniques nomades. Tout comme à la voiture et aux bus électriques. Il gagne aussi les marchés traditionnels de la batterie, se substituant au plomb et aux technologies à base de nickel dans les chariots élévateurs, les alimentations de secours...

Un prix en chute libre

«Le Li-ion s'empare peu à peu des marchés industriels, comme dans l'outillage électrique, qui a basculé sur cette technologie. Et une fois qu'il est en place, il est indétrônable», relève Patrick Bernard, chargé d'un groupe de recherche chez le fabricant de batteries Saft. Dernier exploit en date, son coup de force dans le stockage pour le réseau : le Li-ion s'est octroyé 85 % des systèmes installés en 2015 dans



À taille équivalente, le Li-ion stocke deux à trois fois plus d'énergie que les autres batteries.

le monde pour servir les besoins du réseau électrique. Un comble quand ces applications, qui se moquent de l'encombrement et du poids, devraient privilégier le plus faible coût possible plutôt que de payer chèrement la compacité du Li-ion... Mais cette technologie peut compter sur la force de ses promoteurs. «On est envahi par le Li-ion car de grands industriels ont massivement investi en vue du décollage de la voiture électrique et se retrouvent en surcapacité de production», explique Michaël Salomon, le fondateur du cabinet de consultants Clean Horizon, spécialisé dans le stockage d'énergie.

À CHAQUE USAGE SA CATHODE

LCO (LiCoO₂)

L'historique Cet oxyde lamellaire de lithium-cobalt a lancé le Li-ion. Extrêmement dense en énergie, mais aussi peu stable, il truste les smartphones et tablettes. Il en reste encore un peu dans les PC. 33 % du marché en volume en 2014.

NMC (Li[NixMnyCoz]O₂)

Le successeur De même type que le LCO, mais avec du nickel et du manganèse substitués au cobalt pour réduire le coût. Très performant et versatile, il remplace peu à peu le LCO, sauf dans les téléphones. 23 % du marché en volume en 2014.

NCA (Li[NixMnCoAlz]O₂)

Le spécialiste Le troisième matériau lamellaire a une grande densité d'énergie, mais sa sécurité est réputée moins bonne que celle du NMC. Tesla, qui l'utilise dans ses voitures, en absorbe les trois quarts. 8 % du marché en volume en 2014.

LMO (LiMn₂O₄)

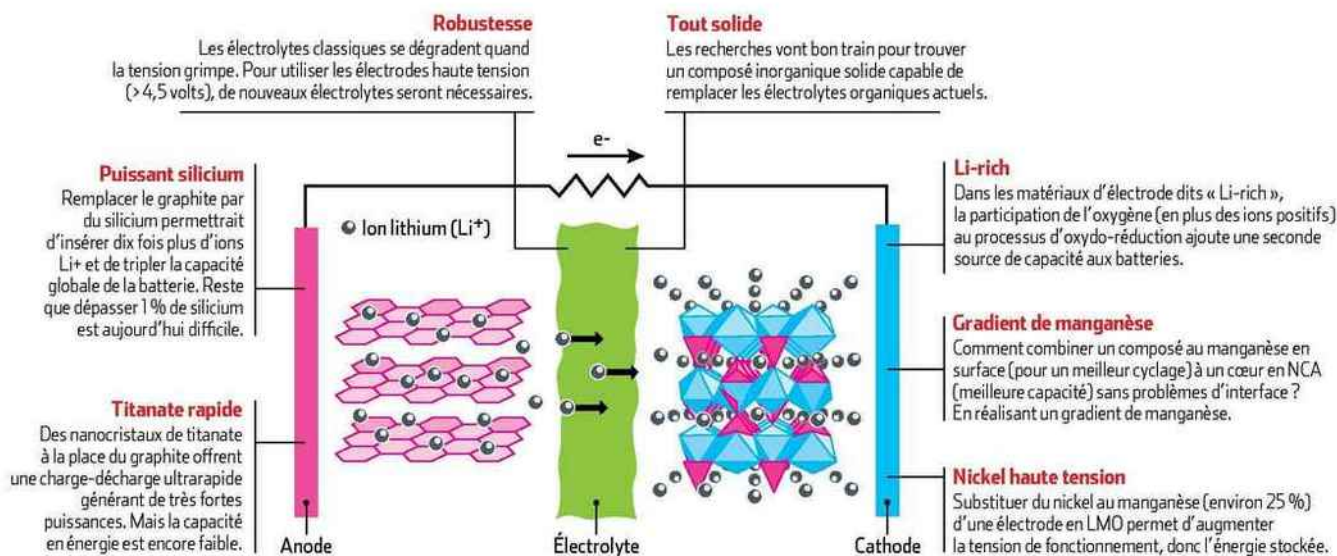
Le routier Moins cher, mais aussi un peu moins énergétique, cet oxyde de manganèse à structure spinelle est le chouchou de l'auto (il équipe la Nissan Leaf). Il est souvent couplé à du NMC pour augmenter sa densité d'énergie. 19 % du marché en volume en 2014.

LFP (LiFePO₄)

Le chinois Le phosphate de fer lithié est la technologie de prédilection des chinois, tel BYD, qui en sont les principaux producteurs et utilisateurs pour les bus et les voitures. C'est la chimie la moins énergétique, mais la plus stable. 17 % du marché en volume en 2014.



UNE CHIMIE QUI DISPOSE DE NOMBREUSES PISTES D'AMÉLIORATION



Un accumulateur Li-ion ne comporte pas de lithium massif, mais des ions Li⁺ qui vont et viennent à travers un électrolyte liquide à base de sels de lithium dans des carbonates organiques. Lors de la décharge, les ions Li⁺ viennent s'insérer dans la cathode. À la charge, ils partent s'intercaler dans l'anode.

INFOGRAPHIE: L'USINE NOUVELLE

Résultat, avec le démarrage poussif de l'auto et l'agressivité commerciale des coréens Samsung SDI et LG, le prix du Li-ion a été divisé par dix en quinze ans, lui ouvrant de nouveaux marchés. Mais ce n'est pas tout. Si le Li-ion s'impose dans les grands projets pour le réseau, c'est aussi « parce que les sociétés qui le produisent - Sony, Panasonic, LG... - inspirent confiance. La "bankabilité" est essentielle dans le stockage d'énergie car la batterie est un actif qui coûte cher », ajoute Michaël Salomon. La baisse des prix permet au Li-ion de révéler son potentiel de rupture. Dans l'évolution plus que centenaire de l'industrie de la batterie, il se pose comme un couronnement. « On parvient aujourd'hui à stocker de l'électricité, ce que l'on ne savait pas faire auparavant », résume Ghislain Lescuyer, le patron de Saft [lire l'entretien page 35]. « Plus fiable, plus léger, plus compact, à plus longue durée de vie, plus intelligent..., le Li-ion cumule les atouts », renchérit Gilles Ramzeyer, le directeur de la division stockage d'énergie chez Forsee Power, un acteur français du secteur.

Le point de départ de cette technologie est idéal. Le lithium est le plus léger et le plus réducteur des métaux, donc le meilleur choix possible en termes de densité d'énergie. Sa réorientation, du métal vers l'ion, est géniale. Opter pour une électrode composée d'ions lithium intercalés dans un matériau a permis de dépasser les problèmes de sécurité des premières batteries de ce type, qui utilisaient une électrode en lithium « massif », métallique. Les efforts des chercheurs sur les matériaux et ceux des industriels sur le design et les process ont fait le reste. Le Li-ion est devenu le roi de

la batterie. Depuis son lancement par Sony en 1992, ses performances ont progressé linéairement, avec une densité d'énergie qui croît de 7 à 8 % par an. Aujourd'hui, le Li-ion concentre jusqu'à 200 wattheures par kilo, soit deux ou trois fois plus que les autres technologies commercialisées. C'est cette densité qui permet d'avoir des smartphones aussi fins. Qui rend possibles la voiture et le bus électriques.

La sécurité en question

« La richesse du Li-ion, c'est aussi sa versatilité. Il s'agit d'une famille de technologies avec différents types de matériaux d'électrodes qu'il est possible de combiner de multiples façons. Cela permet de concevoir des batteries adaptées à des besoins variés », explique Sébastien Patoux, le chef de service composants batteries et piles à combustible au CEA-Liten. Le Li-ion a enfin une propriété qui peut paraître anodine mais qui est source d'intelligence : la valeur de la tension aux bornes d'une batterie reflète la quantité d'électricité qui y est stockée. De quoi piloter la charge et la décharge de façon pointue et fournir des services sophistiqués. « Le Li-ion est un vrai bonheur à intégrer, il permet de concevoir des solutions intelligentes », résume Florence Lambert, la directrice du CEA-Liten.

Que de louanges ! Le roi Li-ion n'aurait-il aucune faille ? Si, bien sûr, et de taille. C'est une chimie très délicate. Une gestion fine de chacun des accumulateurs d'une batterie s'impose pour que sa durée de vie ne s'effondre pas. Pire, un vieillissement trop important, un défaut, une surcharge ou un choc



peuvent aboutir à une surchauffe locale aux conséquences dramatiques : une réaction en chaîne au sein de l'électrolyte (le liquide organique entre les électrodes) dite d'emballlement thermique. Autrement dit, à un violent incendie avec émission de gaz toxiques... PC, téléphones, voitures et Boeing 787 y ont eu droit. La sécurité du Li-ion a fait de grands progrès mais reste un frein à son essor. Les rivaux potentiels tentent de s'engouffrer dans cette brèche : Blue Solutions (Bolloré) vante la sécurité intrinsèque de sa technologie lithium métal polymère, mise à l'épreuve des Autolib'. C'est aussi la sécurité a priori élevée du sodium-ion qui motive les intenses efforts de R&D actuels sur cette technologie.

300 wattheures par kilo d'ici cinq à dix ans

Le prix est l'autre angle d'attaque des concurrents, notamment des multiples technologies de batteries dites à circulation, qui promettent des coûts réduits. Reste qu'aucune n'arrive à la hauteur des meilleures chimies du Li-ion en matière de densité d'énergie. Et ce dernier s'emploie à rester au-dessus de la mêlée. « Nous assistons à une dynamique impressionnante dans la recherche, le monde du Li-ion est en ébullition ! », apprécie Jean-Marie Tarascon, le « pape » français des batteries, professeur au Collège de France et



« Nous assistons à une dynamique impressionnante dans la recherche, le monde du Li-ion est en ébullition ! »

Jean-Marie Tarascon, professeur au Collège de France et directeur du Réseau sur le stockage électrochimique de l'énergie (RS2E)

directeur du réseau de recherche sur les batteries RS2E. « On pourra pousser le Li-ion à 300 wattheures par kilo d'ici cinq à dix ans », estime le chimiste, qui compte dépasser les limites actuelles avec « la nouvelle voie de recherche » des matériaux dits « Li-rich ». Seules les technologies lithium soufre et lithium air semblent avoir le potentiel de dépasser la densité énergétique du Li-ion. Mais le chercheur estime que « des problèmes fondamentaux majeurs demeurent » dans les deux technologies et chiffre en décennies la durée de leur maturation. « Le Li-ion restera indétronable tant en densité d'énergie qu'en maîtrise du système, avance-t-il. Le Li-ion, c'est le plomb du XXI^e siècle ! » ■

CINQ TECHNOLOGIES QUI PRÉTENDENT RIVALISER AVEC LE LI-ION

LITHIUM MÉTAL POLYMÈRE LE LITHIUM TOUT SOLIDE



Au cœur d'Autolib'

Délaissée après des revers initiaux, cette technologie tout solide a été remise en selle par Bolloré qui en est le promoteur exclusif et l'utilise dans ses Autolib'. L'électrode négative est une feuille de lithium métallique. L'électrolyte est un film polymère, et non un liquide organique, ce qui élimine le risque d'emballlement thermique. Un peu moins énergétique que le meilleur Li-ion, le LMP présente l'inconvénient de devoir être chauffé (60 °C) pour fonctionner.

SODIUM-ION LE LI-ION SANS LE LITHIUM



La sécurité pour le stationnaire

Cette technologie en développement est similaire à celle du Li-ion, à ceci près que l'ion sodium remplace l'ion lithium. L'objectif est de profiter du savoir-faire acquis dans la maîtrise du Li-ion pour industrialiser rapidement le Na-ion. Cette chimie est a priori beaucoup plus sécuritaire que le Li-ion et pourrait se révéler moins chère. En revanche, elle restera moins énergétique donc réservée au stationnaire. Le CNRS, le CEA et Saft s'y intéressent.

BATTERIES À CIRCULATION DEUX ÉLECTROLYTES



Réservoir d'énergie low cost

La batterie à circulation (ou à flux circulant) est une technologie en développement, à mi-chemin entre une batterie classique et une pile à combustible (hydrogène). Les éléments actifs sont présents sous forme dissoute dans deux réservoirs électrolytiques. Une pompe les conduit dans une cellule où ont lieu les réactions générant l'électricité. Moins dense en énergie que le Li-ion mais moins chère, la batterie à flux permettrait de stocker de grandes quantités d'énergie.

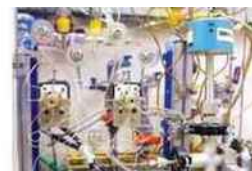
LITHIUM-SOUFRE LE SUCCESSEUR ANNONCÉ



Haute énergie et bas coût

Le lithium-soufre pourrait bien succéder au Li-ion. D'ici quinze à vingt ans, ou bien plus tôt, selon le britannique Oxis, qui a annoncé une commercialisation pour cette année. Cathode en soufre, anode en lithium métal, telle est la recette d'une chimie théoriquement cinq à sept fois plus dense énergétiquement que le Li-ion. Mais il faudra résoudre des problèmes de réactivité avec l'électrolyte et de stress mécanique sur la cathode lié à l'absorption des ions lithium.

LITHIUM-AIR LE GRAAL DU STOCKAGE



Densité d'énergie record... dans cinquante ans

C'est a priori le point ultime du stockage électrochimique. Le lithium-air permettrait en théorie d'approcher l'essence. Soit, en pratique, de faire plus que décupler la densité énergétique du Li-ion. L'idée est d'oxyder le lithium à l'anode par de l'oxygène. Cette technologie a été délaissée faute de réels progrès. Des travaux publiés en 2015 ont relancé l'intérêt des chercheurs, mais de nombreux problèmes fondamentaux persistent.