

Les batteries d'accumulateurs ont une durée de vie limitée et l'importance de leur recyclage croît avec le développement de leur utilisation. L'UE a émis récemment un nouveau règlement²⁰ qui renforce les règles de durabilité applicables aux batteries et aux déchets de batteries et réglemente l'ensemble du cycle de vie des batteries – de la production à la réutilisation et au recyclage.

De la chimie métallurgique aux batteries lithium – ion²¹

Le développement des batteries Li-ion est intimement corrélé à celui de la connaissance des matériaux et à l'essor de la chimie du solide. En particulier, les études sur la non-stœchiométrie des solides remettent en cause la description classique des matériaux selon des formules avec des rapports simples entre leurs constituants (exemple Fe_{1-x}O ; $x = 0,05$).

Dans les découvertes qui ont conduit à la constitution de l'électrode positive des accumulateurs Li-ion, deux congrès marquent des évolutions dans les orientations de la recherche sur ces matériaux^{22,19}

– le colloque organisé à Bordeaux en 1964 sur « les composés oxygénés des éléments de transition », avec la participation de chercheurs de différentes spécialités (chimistes minéralistes, chimistes du solide, thermodynamiciens, physiciens...). John Goodenough y a présenté une communication sur la transition structurale et électronique de VO_2 (transition métal / non-métal). Il en ressortait notamment que la structure en bandes des physiciens et la liaison chimique étaient deux approches complémentaires sur la structure atomique et électronique d'un matériau. Cela a été à l'origine de nombreuses études sur la relation structure – propriétés (notamment de conductivité) de tels matériaux solides. Avec un intense développement de la cristallographie, l'étude de matériaux lamellaires, tels certains oxydes ou sulfures (chalcogénures), a montré leur capacité à insérer des espèces chimiques dans les espaces libres qui sont présents dans leur structure, l'existence d'échanges électroniques entre de éléments de la structure et l'ion inséré, et la présence de réactions d'oxydoréduction dans le matériau.

- le congrès « fast ion transport in solids » en 1972 au cours duquel fut suggérée (par Brian C.H. Steele) l'insertion électrochimique du lithium dans TiS_2 marquait le passage de la chimie à l'électrochimie dans le chemin qui conduirait aux batteries Li-ion. Stanley Whittingham (Exxon) fut le premier à publier cette insertion électrochimique en 1976 (et le stockage d'énergie électrique que cela permettait)²³.

Peu après, en 1980, John Goodenough montre la faisabilité de la désintercalation du lithium de LiCoO_2 dans une batterie²⁴. Cette découverte ouvre la voie à la conception de batteries, cela nécessitant une réversibilité intercalation désintercalation (charge / décharge).

L'électrolyte²⁵ est aussi une partie fondamentale d'un accumulateur. Michel Armand montre en 1978 que des polyoxydes d'éthylène (POE) sont stables en présence de lithium et peuvent dissoudre des sels de lithium. Sur la base de ces travaux, les batteries développées par Bolloré (lithium-métal polymère — LMP) ont conduit à la mise sur le marché des voitures de location Bluecar fabriquées par Bolloré.

Cependant, avec une électrode négative de lithium métallique, par suite de la formation de dendrites lors de la recharge, le nombre de cycles était limité. L'intercalation chimique de lithium dans le graphite était connue dès les années 60 (le graphite permet l'intercalation d'un maximum d'un ion Li^+ pour 6 atomes de carbone). L'intercalation électrochimique a été tentée pour remédier à cet inconvénient, sans succès pour cause de délitement du matériau. Au Japon, Akira Yoshino, chercheur chez

Asahi Kasei, a trouvé un carbone satisfaisant et le procédé a évidemment été breveté²⁶. La revente des brevets à Sony a conduit à la commercialisation de ce type de batterie dès 1991 dans les appareils portables de la marque (baladeurs...).

Le prix Nobel de chimie a été attribué en 2019 à John Goodenough, Stanley Whittingham et Akira Yoshino pour le développement des batteries lithium-ion.

La démonstration de la faisabilité de ce type d'accumulateur a provoqué un engouement en recherche fondamentale et de nombreuses études de cristalochimie pour comprendre quelles modifications de structure entraînait l'insertion ionique, quelle taille d'ion une structure était-elle capable d'accepter... L'insertion électrochimique a ainsi permis la préparation de nouveaux matériaux.

Vers d'autres batteries...

L'approvisionnement en sodium étant plus aisé que celui en lithium, des travaux sont menés sur des batteries sodium-ion^{27,28}. En France, une batterie à base de $\text{NaV}(\text{PO}_4)_2\text{F}$ développée par la société TIAMAT, issue des travaux du réseau RS2E²⁹ et du CEA et fabriquée en France, est arrivée récemment au stade de la commercialisation. Une autre orientation vise des batteries « tout solide »³⁰.

Véhicules électriques et transport routier : batterie ou pile à combustible à hydrogène ?³¹

La figure 6 représente un véhicule électrique à batterie (BEV battery electric vehicle) et un véhicule à pile à combustible (PAC) (FCEV - fuel cell electric vehicle).

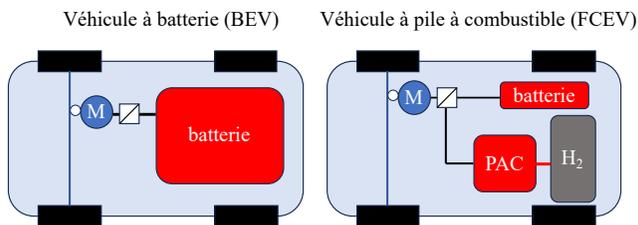


Figure 6 : quelques éléments de deux types de véhicules électriques

Le véhicule à batterie est silencieux, il a un bon rendement énergétique, il récupère l'énergie au freinage et n'émet aucun gaz. Ses limitations sont la modestie de la quantité d'énergie embarquée et le temps de recharge.

Le véhicule à pile à combustible fonctionne avec de l'hydrogène comprimé à 350 ou 700 bars et comporte une batterie de 5 à 10 fois plus petite. Il emporte environ 5 kg d'hydrogène pour 100 kg de réservoir. Ces derniers sont très encombrants et l'autonomie est encore limitée par rapport au carburant diesel. Le ravitaillement peut se faire en quelques minutes, mais cette technologie nécessite des infrastructures sous des pressions élevées (jusqu'à 1 000 bars).

Dans le cas d'un véhicule à batterie, l'utilisation de l'électricité est souvent qualifiée de semi-directe, les étapes entre la source d'énergie électrique (transport, distribution, chargeur, moteur...) étant assez peu nombreuses ; le rendement énergétique correspondant est de l'ordre de 70% (0,61 à 0,76 selon l'étude bibliographique effectuée par l'auteur cité en référence). Dans le cas d'un véhicule à pile à combustible, outre le transport et la distribution, la chaîne comporte deux conversions : dans l'étape d'électrolyse, dont le rendement est de l'ordre de 70%, et dans la pile à combustible dont le rendement est de l'ordre de 60%. Il en résulte un rendement global de l'ordre de 30%

(0,23 à 0,40 selon l'étude citée ci-dessus). La consommation d'électricité d'un véhicule FCEV est de 2 à 3 fois celle d'un véhicule BEV.

Par voie de conséquence, il semble judicieux d'utiliser préférentiellement les systèmes à batterie et de réserver l'utilisation des piles à combustible à des situations dans lesquelles ces dernières ne conviennent pas (gros consommateurs d'énergie, usage intensif incompatible avec la durée de recharge...).

Quelques ordres de grandeur permettent d'orienter les choix. Par exemple, un poids lourd long routier parcourant quotidiennement 650 km et requérant à cet effet une énergie utile de 0,9 à 1,2 MWh, pourra être équipé d'une PAC alimentée par 55 kg d'hydrogène contenus dans 700 kg de réservoir ou de 3 à 5 tonnes de batteries. Plus consommateur d'énergie, un pousseur fluvial consomme de 5 à 20 MWh pour parcourir 100 km, nécessitant soit plus de 50 tonnes de batteries soit 12 tonnes de réservoir avec 600 kg d'hydrogène, cette dernière solution libérant de la charge utile.

Conclusion

Bien que connus dans leurs principes depuis des décennies, les procédés électrochimiques impliquant des accumulateurs ou l'hydrogène ont fait l'objet ces dernières années d'un développement intense. Leur amélioration fait aujourd'hui l'objet d'une course de vitesse pour une meilleure efficacité dans le cadre de la transition écologique et énergétique décidée par les autorités politiques.

RÉFÉRENCES

-
- ¹ <https://sustainabledevelopment.un.org/content/documents/5987our-common-future.pdf>.
 - ² <https://unfccc.int/resource/docs/2015/cop21/eng/109r01.pdf>.
 - ³ Journal Officiel de l'Union Européenne, L 243, 9.7.2021, p 1-17.
 - ⁴ J. RIFKIN, « L'économie hydrogène : après la fin du pétrole, la nouvelle révolution économique », *La Découverte*, 2002, 334p.
 - ⁵ bp Statistical Review of World Energy, 2022 71st edition.
 - ⁶ 2023 Statistical Review of World Energy, 2023 72nd edition.
 - ⁷ https://ec.europa.eu/eurostat/databrowser/explore/all/envir?lang=fr&subtheme=nrg.nrg_quant&display=list&sort=category.
 - ⁸ J. SARRAZIN et M. VERDAGUER, *L'oxydoréduction, concepts et expériences*, Ellipses, 1991, 320p.
 - ⁹ Voir :
 - A. PRINZHOFER, C.S. Tahara CISSÉ et A.B. DIALLO, « Discovery of a large accumulation of natural hydrogen in Bourakebouyou (Mali) », *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 43, Issue 42, 18 October 2018, Pages 19315-19326
 - I. MORETTI, « H₂ : energy vector or source? », *L'Act. Chim.*, 2019, 442, p. 15-16.
 - V. ZGONNIK, « L'hydrogène naturel, une nouvelle source d'énergie renouvelable », *L'Act. Chim.*, 2021, 466, p. 35-37.
 - H. TOULHOAT, « IFPEN et l'hydrogène naturel », *L'Act. Chim.*, 2023, 483, p. 11-12.
 - Lu WANG, Zhijun JIN, Xiao CHEN, Yutong SU and Xiaowei HUANG, « The Origin and Occurrence of Natural Hydrogen », *Energie.s* 2023, 16, 2400. <https://doi.org/10.3390/en16052400>
 - J. PIRONON et P. de DONATO, « Découverte d'un potentiel gisement d'hydrogène colossal en Lorraine », *L'Act. Chim.*, 2023, 488, p. 4-6.
 - ¹⁰ B. VALEUR, « Le sens caché des fausses couleurs de l'hydrogène », *L'Act. Chim.*, 2023, 483, p. 8-10.

- ¹¹ Ana P.R.A. FERREIRA, Raísa C.P. OLIVEIRA, Maria Margarida MATEUS and Diogo M.F. SANTOS, «BA Review of the Use of Electrolytic Cells for Energy and Environmental Applications », *Energies*, 2023, 16(4), 1593 (<https://doi.org/10.3390/en16041593>).
- ¹² S. GERME, F. FOUDA-ONANA et S. ROSINI, « Les systèmes d'électrolyse de l'eau à membrane échangeuse de protons », *L'Act. Chim.*, 2021, 466, p. 20-27.
- ¹³ J. MOUGIN, « Production d'hydrogène par électrolyse de la vapeur d'eau à haute température », *L'Act. Chim.*, 2021, 466, p. 12-19.
- ¹⁴ <https://h2v.net/wp-content/uploads/2022/01/Memo-H2V-n°3-Transporter-lhydrogene.pdf>.
- ¹⁵ <https://s3.production.france-hydrogene.org/uploads/sites/4/2019/02/4.3.pdf>.
- ¹⁶ Voir aussi L. COT, « Les Membranes Artificielles : utopie ou réalité industrielle », *Bull. Acad. Sc. Lettr. Montp.* Vol 44, (2013) p 263-273.
- ¹⁷ M. IQBAL, A. BENMOUNA, M. BECHERIF, S. MEKHILEF, « Survey on Battery Technologies and Modeling Methods for Electric Vehicles », *Batteries*, 2023, 9, 185.
<https://doi.org/10.3390/batteries9030185>
- ¹⁸ J. MONNIER, Junxian ZHAN, F. CUEVAS et M. LATROCHE, « Atouts et défis des batteries Ni-MH », *L'Act. Chim.*, 2021, 464, p. 44-51.
- ¹⁹ C. DELMAS, « De Volta à votre smartphone : une histoire de batteries », *L'Act. Chim.*, 2021, 464, p. 9-15.
- ²⁰ *Journal officiel de l'Union européenne* L191 du 28.7.2023 p. 1-117
- ²¹ P. COLOMBAN, « Les batteries au lithium, une histoire (qui aurait pu être) française ? », *L'Act. Chim.*, 2020, 450, p. 10-11.
- ²² M. POUCHARD, « Quelques moments précieux avec John Goodenough », *L'Act. Chim.*, 2021, 464, p. 4-8.
- ²³ M.S. WITTINGHAM, « Electrical energy storage and intercalation chemistry », *Science*, 1976, **192**, p. 1126-27
- ²⁴ K. MIZUSHIMA, P.C. JONES, P.J. WISEMAN, J.B. GOODENOUGH, « LiCoO₂ (0<x<-1): A new cathode material for batteries of high energy density », *Mat. Res. Bull.*, 1980, **15**, p. 783-789.
- ²⁵ F. ALLOIN et C. IOJOIU, « L'électrolyte, un élément clé des batteries », *L'Act. Chim.*, 2021, 464, p. 16-21.
- ²⁶ A. YOSHINO *et al.*, « Basic patent of the LIB : certain cristalline carbon », 1985, USP4668595 et JP198293.
- ²⁷ D. CARLIER, J-N. CHOTARD, L. CROGUENNEC, C. DELMAS, M. GUIGNARD et C. MASQUELIER, « À la découverte des matériaux d'électrode positive de batteries Na-ion », *L'Act. Chim.*, 2021, 464, p. 22-28.
- ²⁸ L. STIEVANO, M.T. SOUGRATI et L. MAUCONDUIT, « Les batteries au sodium : où en sommes-nous des électrodes négatives ? », *L'Act. Chim.*, 2021, 464, p. 29-35.
- ²⁹ <https://www.energie-rs2e.com/fr>
- ³⁰ P. ROZIER, V. SEZNEC et V. VIALLET, « Les batteries "tout solide" », *L'Act. Chim.*, 2021, 464, p. 52-57.
- ³¹ P. LEDUC, « IFPEN, Véhicules à pile à combustible : applications et enjeux », communication lors des *Tables rondes de l'Arbois et de la Méditerranée* 13^e édition (L'hydrogène : mythes et réalités), Aix-en-Provence, 4 mai 2023 (<https://www.celluleenergie.cnrs.fr/les-tables-rondes-de-larbois-et-de-la-mediterrance-13e-edition/>)