

Plus vertes seront nos batteries

Pour remplacer le lithium, trop polluant, les chimistes testent des batteries performantes fonctionnant à l'énergie végétale, au sodium ou grâce à des micro-organismes.



Christopher Johnson, de l'Argonne National Laboratory (Etats-Unis), teste une électrode positive dans laquelle le lithium a été remplacé par du sodium.

A quoi peut servir de fabriquer des voitures électriques, de couvrir le territoire de panneaux photovoltaïques et d'éoliennes si les batteries (voir le lexique p. 80), qui alimentent les premières et pallient l'intermittence des secondes, sont polluantes ? « L'extraction des minéraux nécessaires à leur fabrication comme le lithium, leur purification et même leur recyclage ont un coût environnemental important », dénonce Jean-Marie Tarascon, professeur de chimie à l'université de Picardie-Jules-Verne, à Amiens, titulaire de la chaire de développement durable, environnement et société au Collège de France. Objectif de cet expert mondialement reconnu : « verdir » les batteries en utilisant des matériaux innovants issus

de la biomasse et fabriqués par « chimie verte », c'est-à-dire à température ambiante avec des composés non toxiques et faciles à recycler. Pour ce faire, un Réseau national de recherche et technologie sur les batteries, unique en France, a été créé en juin 2010 avec le soutien du ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche. Il rassemble huit laboratoires publics, dont le Commissariat à l'énergie atomique et le Laboratoire de réactivité et chimie des solides d'Amiens, et des industriels (EDF, Renault, Arkema, Air Liquide...) pour un budget de 3,8 millions d'euros.

Pour comprendre, il faut rappeler la composition d'une batterie lithium-ion « classique », celle qui équipe les téléphones

portables et les écrans tactiles par exemple (voir le schéma p. 80). L'électrode positive est constituée d'oxyde de lithium et de cobalt (LiCoO_2) qui sert de « réservoir » d'ions lithium, tandis que l'électrode négative est formée de carbone dans lequel s'insèrent ces Li^+ . Entre les deux se trouve un électrolyte liquide non aqueux, qui permet la circulation des ions lithium d'une électrode à l'autre. Comment remplacer tous ces composants, en particulier le lithium, dont l'extraction est polluante ? Dans les années 1980, plusieurs groupes de recherche avaient tenté de mettre au point des électrodes en polymères conducteurs, mais les performances des batteries ainsi conçues restaient très limitées : faible densité

d'énergie, perte d'efficacité après quelques charges et décharges. Sous l'impulsion de Philippe Poizot, alors maître de conférences à l'université d'Amiens, les chercheurs de son laboratoire se sont replongés dans leurs livres de chimie. Michel Armand, directeur de recherches honoraire CNRS au Laboratoire de réactivité de chimie des solides (LRCS), y a exhumé de vieilles molécules synthétisées à partir de 1963 : les oxocarbones cycliques. Ces substances dites organiques, composées uniquement de carbone et d'oxygène, sont capables d'accueillir plusieurs ions lithium comme le rhodizonate (C_6O_6) : celui-ci, formé d'un hexagone d'atomes de carbone – chacun d'entre eux étant lié à un oxygène –, peut ●●●

LEXIQUE

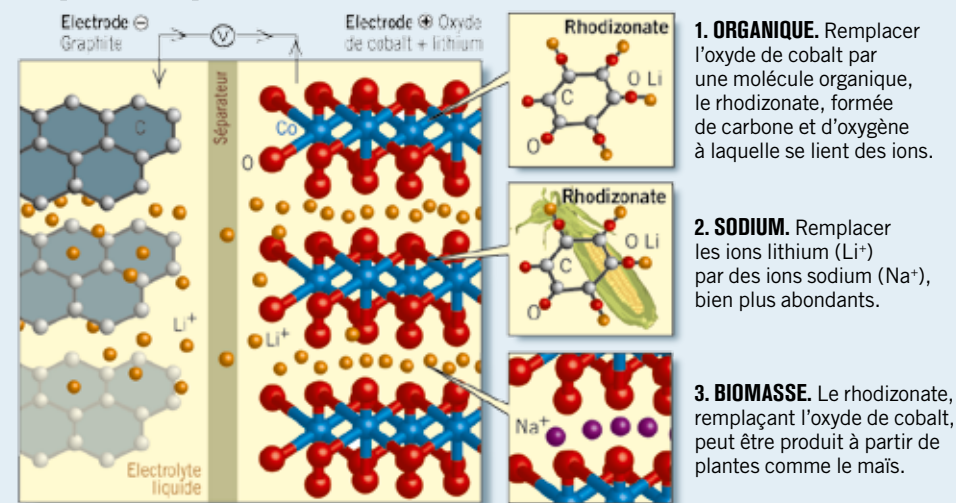
BATTERIE : dispositif électrochimique de stockage de l'électricité. Il comporte deux électrodes entre lesquelles s'échangent des ions (du lithium dans les cas des batteries lithium-ion), tandis que les électrons circulent à l'extérieur. La batterie convertit l'énergie électrique en énergie chimique lors de la charge, et de l'énergie chimique en énergie électrique lors de la décharge.

ÉLECTRODE POSITIVE/NÉGATIVE : les électrodes sont les sièges des réactions électrochimiques de la batterie. L'électrode positive est la cathode lors de la décharge, mais l'anode lors de la charge de la batterie. Inversement, l'électrode négative est l'anode lors de la décharge, mais la cathode lors de la charge. L'oxydation a toujours lieu à l'anode, la réduction à la cathode.

POTENTIEL RÉDOX : il décrit la capacité d'une électrode à oxyder (perdre des électrons) ou réduire (capter des électrons). Un bon oxydant a un potentiel rédox élevé, alors qu'un bon réducteur a un potentiel rédox négatif.

WH/KG (WATTHEURE PAR KILOGRAMME) : unité de densité d'énergie d'une batterie. Elle indique l'énergie que peut fournir un kilogramme de batterie. Cette densité peut aussi s'exprimer en fonction de l'encombrement de la batterie, on parle alors de densité volumique, qui s'exprime en Wh/m³ (wattheures par mètre cube).

3 pistes pour « verdir » les batteries lithium-ion



Les batteries lithium-ion contiennent du lithium, dont l'extraction est nocive pour l'environnement, et souvent de l'oxyde de cobalt, lui aussi polluant. Les laboratoires travaillent sur plusieurs pistes pour remplacer ces matériaux par d'autres plus « propres ».

SYLVIE DRUJAL

●●● recevoir deux ions lithium, ce qui en fait un bon candidat comme électrode positive. Et surtout, la densité d'énergie qu'il permet d'atteindre est de 1100 Wh/kg, deux fois plus que les électrodes actuelles de LiCoO₂ ! Malheureusement, elle possède un défaut rédhibitoire : cette électrode se dissout petit à petit dans l'électrolyte lors des cycles de charge-décharge... Certes, quand cette même molécule capte deux ions lithium supplémentaires, elle est bien plus résistante. Mais son « potentiel rédox », qui indique avec quelle facilité une substance en oxyde une autre, est alors bien trop bas avec 0,7 volt, si bien que ses performances sont plus faibles. « Néanmoins, grâce à cette molécule, nous avons pu construire la toute première batterie lithium-ion entièrement organique et donc éco-compatible », souligne Jean-Marie Tarascon. C'est une « preuve de concept » [une démonstration de faisabilité]. Mais la chimie est très riche : en modifiant cette molécule, nous pouvons faire varier son potentiel. C'est le but actuel de nos recherches : trouver des molécules organiques ayant un bon potentiel rédox et qui ne se solubilisent pas, pour être le matériau de l'électrode

positive. » Il est peu probable néanmoins que ces batteries atteignent les performances des batteries lithium-ion actuelles, surtout en compacité, car les matériaux organiques sont peu denses. Si les recherches aboutissent, elles seront donc probablement cantonnées aux applications stationnaires autorisant de gros volumes, comme le stockage de l'électricité d'une maison ou d'un immeuble. Cependant, fabriquer des batteries organiques ne suffit pas. Les chercheurs veulent aussi que ces matériaux soient réalisés à partir de ressources naturelles. Pour ce faire, ils ont d'ores et déjà franchi un premier pas en fabriquant l'électrode positive de la batterie issue de la biomasse, l'inositol, largement présente dans les plantes, notamment dans les céréales, sous forme d'acide phytique. Ainsi, le jus de macération du maïs en contient 8 %. De leur côté, des chercheurs de l'université Rice, à

Il y a 140 ans, Jules Verne vantait déjà les propriétés du sodium

Houston, aux Etats-Unis, viennent de concevoir une électrode positive à base de purpurine, un colorant naturel extrait de la garance, une plante connue depuis plus de trois mille ans. Cette électrode, préparée à température ambiante, affiche de bonnes performances, mais se dégrade lentement lors des charges et décharges. Obtenir des électrodes à température ambiante afin de consommer moins d'énergie constitue un autre objectif des chercheurs picards. Leurs regards se sont ainsi tournés vers les liquides ioniques, une classe de solvants très stables et non toxiques redécouverte récemment. Cette propriété permet déjà de préparer les électrodes positives des batteries lithium-ion à 200 °C en vingt-quatre heures contre... 700 °C en trois jours pour les procédés industriels actuels. Toutefois, ces liquides ioniques demeurent onéreux. Les biologistes, eux, tentent donc de trouver une autre voie en s'inspirant de la nature. En effet, les coquillages savent fabriquer la nacre à température ambiante, et les diatomées – des algues microscopiques – construisent elles aussi leur coquille de verre à température ambiante alors que nous

sommes contraints d'atteindre des températures de plusieurs centaines de degrés pour parvenir au même résultat. Angela Belcher, chercheuse au Massachusetts Institute of Technology, aux Etats-Unis, travaille ainsi sur des micro-organismes pour leur faire produire des éléments « sur commande », à température et pression ambiantes. « Peut-on les contraindre à se servir d'éléments qu'ils n'utilisent jamais afin qu'ils construisent les structures souhaitées ? », s'interroge la biologiste*. Une première étape a été franchie : la chercheuse est parvenue à modifier génétiquement un virus (non toxique) pour l'obliger à s'entourer de phosphate de fer afin de former une électrode positive. Problème : ce phosphate de fer n'étant pas cristallin mais amorphe, il conduit mal l'électricité. Angela Belcher a alors forcé ce même virus à se lier à des nanotubes de carbone, de long fils très fins composés uniquement de carbone, qui ont la propriété d'être conducteurs. Elle a ainsi obtenu un virus recouvert de phosphate de fer et relié à de nombreux nanotubes de car-

Au MIT (Etats-Unis), des virus modifiés ont fabriqué des électrodes de batteries (invisibles ici car trop petites), déposées sur quatre bandes de platine.

BELCHER/LABORATORY, MIT

bone qui le connectent électriquement. Autrement dit, elle est parvenue à créer une électrode positive fabriquée à température ambiante, avec les mêmes propriétés que celles fabriquées à haute température. Trois ans auparavant, elle avait déjà fabriqué une électrode négative également à l'aide d'un virus. La chercheuse a donc réalisé une première batterie éco-compatible, bien loin cependant de toute utilisation possible à grande échelle.

Pour s'affranchir du lithium, les adeptes de la chimie verte parient sur un candidat apparemment idéal : le sodium, très abondant puisqu'il est l'un des principaux constituants du sel de table. Ses propriétés, proches de celles du lithium, ont même été vantées par Jules Verne, comme en témoigne ce dialogue extrait de *Vingt Mille Lieues sous les mers* (1869-1870), où le capitaine Nemo expose ses principes au professeur Arronax : « Or, c'est ce sodium que j'ex-

trais de l'eau de mer et dont je compose mes éléments. » « Le sodium ? » « Oui, monsieur. Mélangé avec le mercure, il forme un amalgame qui tient lieu du zinc dans les éléments Bunzen. Le mercure ne s'use jamais. Le sodium seul se consomme, et la mer me le fournit elle-même. Je vous dirai, en outre, que les piles au sodium doivent être considérées comme les plus énergiques, et que leur force électromotrice est double de celle des piles au zinc. »

Des chercheurs de l'université des sciences de Tokyo, au Japon, conduits par Shinichi Komaba, sont ainsi parvenus à mettre au point en 2012 un prototype dans lequel les ions sodium s'insèrent dans des couches d'oxyde de fer et de manganèse. Ses performances semblent proches de celles des batteries lithium-ion. Cependant, elles se dégradent après quelques dizaines de cycles de charge et décharge. Si le coût du sodium est bien moindre que celui du lithium, il est en revanche plus lourd, et possède un potentiel rédox moins élevé. Les applications des batteries sodium-ion se trouveraient donc davantage du côté du stockage stationnaire que de celui des batteries pour voitures. Elles pourraient cependant largement concurrencer les batteries sodium-soufre utilisées actuellement pour le stockage massif de l'électricité produite par les éoliennes ou les panneaux photovoltaïques. Ces dernières sont en effet performantes, mais relativement dangereuses car utilisant du sodium métallique qui s'enflamme plus facilement que le lithium. Jean-Marie Tarascon reste confiant : « On devrait savoir d'ici à cinq à dix ans si les batteries sodium-ion sont industrialisables. »

Cécile Michaut

* <http://2doc.net/7zik4>

Des électrodes en papier

Davide Beneventi et Didier Chaussy ne sont pas électrochimistes, mais spécialistes du papier. Et si leur équipe de l'INP-Pagora, une école d'ingénieurs de Grenoble, s'intéresse aux batteries, c'est tout simplement pour trouver de nouveaux débouchés pour leur matériau fétiche. Elle vient de mettre au point avec le Politecnico de Turin (Italie) une batterie lithium-ion dont les deux électrodes sont incluses dans du papier. « L'idée est de fabriquer une batterie de manière plus écologique avec les technologies classiques de l'industrie papetière », expliquent les chercheurs. Nous évitons ainsi l'utilisation de solvants organiques lors de la fabrication des électrodes. Nous mélangeons les composants des électrodes (graphite ou phosphate de fer et de lithium) avec

les fibres de cellulose du papier, traitées mécaniquement afin de les rendre très fibreuses comme de la barbe à papa. Avec seulement 10 % de cellulose, cela se manipule comme du papier classique. » Ces fibres servent de « liant », assurant la cohésion de l'électrode sans nuire à la conductivité électrique. Ces feuilles-électrodes sont séparées par une couche de papier plus épaisse puis séchées à 80 °C sous vide, et enfin mouillées par un électrolyte liquide à base de solvant et de lithium, à l'abri de l'air. Recouvertes de collecteurs de courant métalliques, insérées dans un sachet sous vide, elles sont prêtes à servir. « Nous avons déposé un brevet, et nous sommes en contact avec un industriel du secteur papetier pour réaliser un pilote industriel », indique Davide Beneventi.