

Le stockage électrochimique de l'énergie : principes, applications et futurs défis

Par Patrice SIMON

Université Paul Sabatier, Laboratoire CIRIMAT UMR CNRS 5085, Toulouse - France, Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Énergie (RS2E), FR CNRS n°3459
simon@chimie.ups-tlse.fr

Le stockage électrochimique de l'énergie - les batteries - est devenu aujourd'hui un enjeu sociétal et économique majeur, dont on attend beaucoup de progrès, que ce soit dans le domaine des applications nomades (électronique portable, automobile) ou stationnaires (stockage des énergies renouvelables qui sont, par nature, intermittentes). Cet article fait un point (synthétique) sur les différentes chimies des accumulateurs aujourd'hui disponibles ainsi que sur les matériaux et les systèmes en cours de développement dans les laboratoires de recherche académique et les laboratoires industriels. Dans ce domaine, la France justifie de réelles compétences, notamment en ayant structuré ses efforts de R&D en créant le Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Énergie (RS2E) afin de faire valoir les nombreux atouts dont elle dispose dans ce secteur très compétitif.

Introduction

Le stockage de l'énergie est un enjeu stratégique majeur à l'échelle mondiale. La réduction de la production de gaz à effet de serre implique, par exemple, de recourir à des énergies renouvelables. En raison de l'intermittence de certaines d'entre elles (éolien, solaire notamment photovoltaïque), le stockage est alors le seul moyen permettant d'opérer un décalage dans le temps entre la production d'électricité (par des panneaux solaires fonctionnant uniquement le jour) et la satisfaction de la demande (éclairage la nuit). Le système le plus utilisé aujourd'hui pour stocker de grandes quantités d'énergie primaire lors de périodes de surproduction est le stockage hydraulique (STEP, station de transfert d'énergie par pompage), en remontant de l'eau par pompage en aval d'un barrage, puis en la déversant dans la retenue de ce dernier. Si d'autres moyens de stockage existent (comme le stockage thermique, la constitution de réserves d'air comprimé, le stockage cinétique par volant d'inertie...), le plus largement répandu - toutes applications confondues - reste incontestablement le stock-

kage électrochimique au moyen de batteries. Ce succès s'explique en partie par l'avantage considérable que ces batteries apportent par rapport à d'autres solutions, celui de la mobilité. La mise au point de générateurs électrochimiques performants revêt donc une importance toute particulière pour des applications portables (ordinateurs, téléphones portables, outillage...), en particulier dans le secteur des transports, avec le développement des véhicules hybrides et tout électriques, ou encore l'électrification croissante des fonctions à bord des avions. Mais la mobilité n'est pas le seul avantage, puisqu'une autre caractéristique de ces systèmes de stockage d'énergie est leur cyclabilité, c'est-à-dire leur capacité de stocker et de décharger de l'énergie réversiblement pendant plusieurs centaines de cycles. Cette cyclabilité, qui s'accompagne de plus d'un rendement énergétique supérieur à 97 %, rend les batteries extrêmement intéressantes dans des applications stationnaires, comme le stockage d'électricité provenant d'énergies primaires renouvelables pour équilibrer l'offre et la demande dans des réseaux électriques locaux (à l'échelle de bâtiments ou d'un quartier).

Les batteries : état de l'art et perspectives

L'histoire des batteries rechargeables commence avec la mise au point de l'accumulateur au plomb (dont la tension unitaire est de 2 volts) par le physicien Gaston Planté, en 1859 (au Conservatoire National des Arts et Métiers, à Paris). Composé, à l'origine, de deux feuilles de plomb plongées dans une solution d'acide sulfurique et chargé à l'aide de piles Daniel, cet accumulateur a rapidement évolué pour pouvoir servir, dès la fin du XIX^e siècle, à de multiples applications (éclairage, stockage de l'énergie produite par une dynamo...), dont des véhicules électriques. Les accumulateurs au plomb atteignent assez rapidement une densité d'énergie de 30 wattheures par kilo (Wh/kg) qui, même si elle est modeste (du fait de la masse molaire élevée du plomb, qui échange 2 moles d'électrons pour 217 g par mole), en fait à l'heure actuelle un des accumulateurs les plus utilisés du fait de son faible coût. Le développement des accumulateurs fonctionnant en milieu alcalin avec, en particulier, la mise au point des électrodes positives en oxyhydroxyde de nickel (NiOOH) a permis de porter cette densité d'énergie à plus de 70 Wh/kg en combinant cette électrode de nickel d'abord avec une électrode négative de cadmium (chimie Ni/Cd), puis en alliage hydrurable MH (chimie Ni/MH). La tension de cellule restait cependant modeste (autour de 1,6 V). Une vraie rupture scientifique est apparue au début des années 1970 avec la commercialisation, vingt ans plus tard, par Sony, de batteries Lithium-ion. Cette chimie combinant des oxydes lamellaires lithiés et une électrode de carbone a permis une rupture technologique dans la course à la densité d'énergie.

Le Tableau 1 ci-contre donne les densités d'énergie théoriques de quelques systèmes de stockage électrochimique, sur la base de leurs données thermodynamiques et chimiques. Ainsi, par exemple, le lithium est un élément léger (7 g/mol), pouvant échanger un électron à un potentiel très bas de -3,04 V avec une ESH (Electrode Standard à Hydrogène). C'est donc un métal très bon candidat pour une électrode négative, mais son potentiel redox est tellement bas que l'eau n'est pas stable dans ces conditions, ce qui implique que l'électrolyte soit à base de solvant organique. Les batteries à ions lithium commercialisées aujourd'hui utilisent des matériaux d'intercalation. Elles ont une tension de cellule de 3,8 V, pour une énergie massique d'environ 200 Wh/kg. L'oxygène (couple O₂/H₂O en milieu aqueux) a un potentiel élevé de 1,2 V vs ESH et peut échanger 2 électrons, pour une masse molaire modeste (de 16 g/mol). C'est donc un bon matériau d'électrode positive. Son association avec une électrode négative en zinc (Zn) (2 moles d'électrons échangés pour 65 g de Zn, avec un potentiel de -0,76 V), pour former le système Zn-air en milieu aqueux, semble prometteuse au niveau de la densité d'énergie théorique, mais les performances réellement atteintes sont plus modestes (voir la Figure 1 de la page suivante) et, de plus, leur recharge se limite à seulement quelques cycles.

Dans le Tableau 1 ci-contre, deux systèmes en milieu non-aqueux se dis-



Portrait de Gaston Planté (1834-1889). Illustration anonyme (vers 1890) publiée dans « Les nouvelles conquêtes de la science. L'électricité » de Louis Figuier (1819-1894)

tingent : le lithium-soufre et le lithium-air. Le lithium-soufre utilise du lithium métallique comme électrode négative et le soufre (S), qui peut se réduire en captant 2 électrons en utilisant un électrolyte non-aqueux. Modeste (2,2 V), la différence de potentiel est compensée par une capacité massique élevée pour le soufre et le lithium (deux matériaux relativement légers), ce qui en fait un candidat prometteur pour la prochaine génération de batteries.

L'association d'une électrode négative de lithium avec une électrode positive où s'opère la réduction de l'oxygène, appelée association Li-air, est aujourd'hui le système de stockage électrochimique qui présente les densités *théoriques* d'énergie les plus élevées : plus de 3,5 KWh/kg.

Tableau 1 : Calculs des densités d'énergie théoriques pour les réactions électrochimiques intervenant dans les accumulateurs Lithium-ion, Zinc-air, Lithium-Soufre et Lithium-air. (a) calcul basé sur le volume de ZnO, (b) : Li et Li₂S, (c) Li et Li₂O₂. Tableau adapté de l'article de P.G. Bruce et al., *Nature Materials*, 11, pp. 19-29, 2012.

Chimie de la batterie	Tension de cellule (V)	Energie massique théorique (Wh/kg)	Energie volumique théorique (Wh/L)
Li-ion $1/2C_6Li + Li_{0.5}CoO_2 \leftrightarrow 3C + LiCoO_2$	3,8	387	1015
Zn air $Zn + \frac{1}{2} O_2 \leftrightarrow ZnO$	1,65	1086	6091 ^a (ZnO)
Li soufre $2Li + S \leftrightarrow Li_2S$	2,2	2567	2199 ^b (Li + Li ₂ S)
Li air $2Li + O_2 \leftrightarrow Li_2O_2$	3,0	3505	3436 ^c (Li+Li ₂ O ₂)

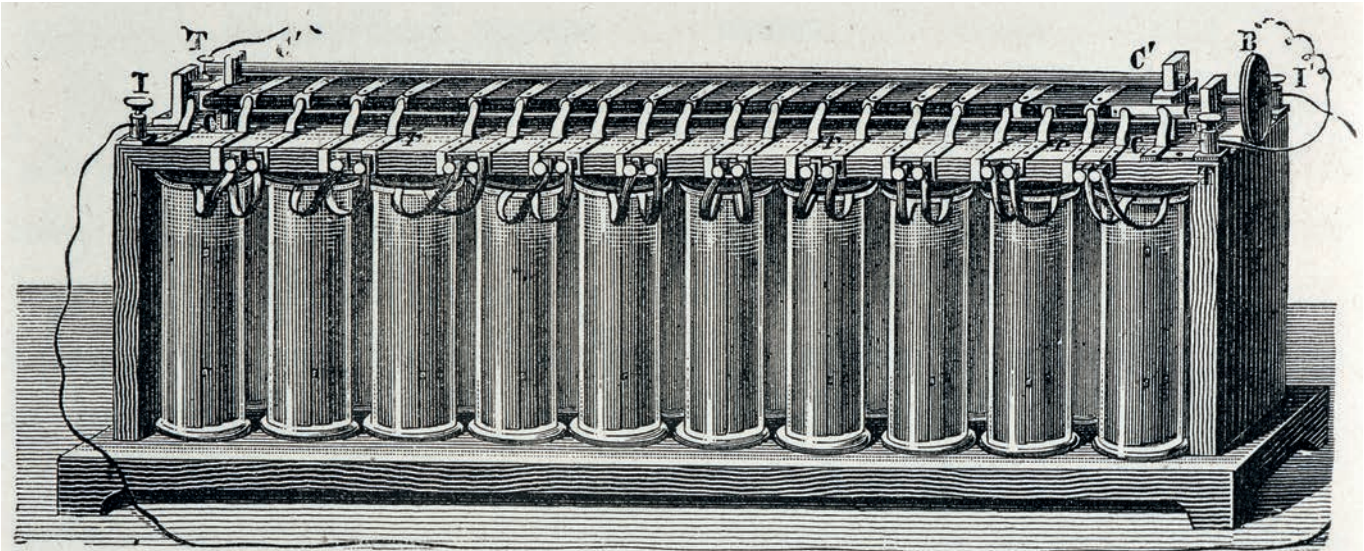


Fig. 90. — Pile secondaire de 20 éléments Planté pouvant se charger en quantité

Dessin de la pile conçue par le physicien Gaston Planté, paru dans l'ouvrage « L'électricité dans la maison » par E. Hospitalier, 1887.

« L'histoire des batteries rechargeables commence avec la mise au point de l'accumulateur au plomb par le physicien Gaston Planté, en 1859. »

Photo © Coll. KHARBINE-TAPABOR.

Les batteries « Li-ion avancé » ont aujourd'hui une densité d'énergie pratique de l'ordre de 200 Wh/kg (voir la Figure 1 de la page suivante), grâce notamment à l'utilisation de nouveaux matériaux comme le silicium à l'électrode négative. En prenant en compte les améliorations potentielles au niveau de la capacité des matériaux, de l'électrolyte et du *packaging*, la densité d'énergie devrait atteindre 300 Wh/kg. Les prototypes de technologie Li-S démontrent aujourd'hui plus de 300 Wh/kg, il reste à améliorer leur cyclabilité. En effet, celle-ci n'est pas encore satisfaisante, mais des pistes existent et des solutions ont été proposées dans des communications récentes. On estime que la batterie Li-S devrait atteindre des performances se situant autour de 500-600 Wh/kg, ce qui donnerait une autonomie de plus de 400 km pour un véhicule électrique de type Nissan Leaf.

Le dernier système, le Li-air, est celui qui présente la plus grande densité d'énergie, avec 500 Wh/kg démontrés au niveau de prototypes et avec des estimations de l'ordre de 900 Wh/kg atteignables. Cependant, à la différence de la chimie Li-S, de nombreux verrous scientifiques bloquent leur développement. De récents résultats publiés dans la littérature n'incitent pas à l'optimisme quant aux chances de succès à court terme de ce système, et il ne semble pas raisonnable d'espérer des produits commerciaux offrant de telles performances et une telle durée de vie en cyclage avant, au mieux, une quinzaine d'années (si tant est que cette technologie devienne mature un jour).

Les batteries pour un stockage massif d'électricité

Tous les systèmes que nous venons de décrire, affichant les densités d'énergie les plus élevées, présentent un intérêt particulier pour la mobilité. Dans les applications stationnaires

comme le stockage de masse d'électricité provenant d'énergies renouvelables ou l'électrification de quartiers d'habitation, les critères de sélection sont complètement différents. En effet, les notions de Wh/kg ou de Wh/L perdent leur intérêt du fait de l'absence de contrainte de masse ou de volume dans ces applications stationnaires. Dès lors, en plus de la sécurité, les critères de choix sont la cyclabilité (durabilité)

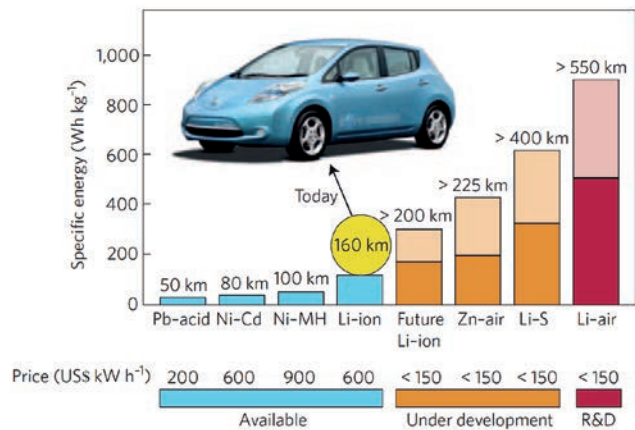


Figure 1 : Densité d'énergie massique de batteries utilisant différentes chimies. La densité d'énergie est exprimée en kilomètres parcourus en mode tout électrique par un véhicule de type Nissan Leaf. Les systèmes en bleu sont ceux actuellement commercialisés, ceux en orange sont en cours de développement. Le Li-air (rouge) n'en est qu'au stade de la recherche. Les zones foncées sont les performances obtenues et les zones claires correspondent à la marge de progression existante. Figure extraite de l'article de P.G. Bruce, S. A.

et le coût. Même si le coût - comme la sécurité - est une contrainte commune à toutes les applications, ce critère est prépondérant. Historiquement, les premières batteries à avoir été utilisées à grande échelle dans des applications stationnaires (comme les batteries de secours) ont été les batteries

au plomb. Elles sont progressivement remplacées par les chimies sodium-soufre (Na-S) qui fonctionnent à température élevée (300° C). Des batteries d'une puissance de plusieurs mégawatts sont actuellement en opération dans le monde, principalement au Japon.

Une autre technologie pour le stockage d'énergie de grande dimension est étudiée depuis plusieurs années : il s'agit des batteries à circulation. Elles stockent l'énergie dans des électrolytes qui contiennent des couples redox solubles : ces électrolytes anodiques et cathodiques sont stockés dans des réservoirs qui peuvent atteindre plusieurs centaines ou plusieurs milliers de litres. Pour décharger la batterie et fournir ainsi de l'énergie à la demande, les électrolytes anodique et cathodique sont pompés et circulent à l'intérieur d'un cœur de cellule dans lequel les réactions d'oxydo-réduction vont libérer l'énergie. Ces systèmes présentent l'avantage majeur de contrôler simplement la quantité d'énergie stockée, puisqu'elle est directement proportionnelle à la taille des réservoirs. En contrepartie, il reste encore quelques interrogations sur leur durabilité (corrosion liée à la nature des électrolytes employés, risque d'un mélange non souhaité des électrolytes...) et sur leur coût. Ce manque de recul s'explique par la difficulté d'obtenir des retours d'expérience sur ces installations de grande taille qui sont difficiles à mettre en place, à la différence des technologies Li-ion dont le développement s'est appuyé sur des applications de masse, en petit format, comme la téléphonie ou les PC portables. Le développement des batteries à circulation est donc en cours, mais il faudra attendre encore quelques années avant de pouvoir tirer des bilans sur les performances des nombreux démonstrateurs en cours d'utilisation.

Remplacer les ions lithium par des ions sodium dont la matière première est dix fois moins chère permet de réaliser des économies substantielles sur le prix du kWh. Mais si cette approche est prometteuse sur le papier, le développement de la batterie Na-ion s'est longtemps heurté à la stratégie qui consistait à se contenter de dupliquer les matériaux à intercalation d'ions Li⁺ pour en faire des matériaux à intercalation d'ions Na⁺. Mais le développement récent de nouveaux matériaux à intercalation d'ion Na⁺ a montré que malgré une diminution de 30 % de la densité d'énergie par rapport au

procédé Li-ion, la batterie Na-ion pouvait jouer un rôle dans des applications stationnaires du fait de son coût réduit. Ces systèmes font aujourd'hui l'objet d'études approfondies dans différents laboratoires dans le monde entier, en particulier au sein du Réseau Français sur le Stockage Electrochimique de l'Énergie (RS2E) (que nous présenterons plus loin).

Les supercondensateurs

Pour terminer ce tour d'horizon du stockage électrochimique de l'énergie, nous parlerons des supercondensateurs, qui sont des systèmes intermédiaires entre les condensateurs classiques et les batteries. Ils peuvent fournir des densités de puissance très élevées (> 10 kW/kg), avec une densité d'énergie modeste (6 Wh/kg), ce qui définit une constante de temps allant de quelques secondes à quelques dizaines de secondes. Ces performances sont liées au mode de stockage de la charge : il ne se produit en effet aucune réaction redox dans ces supercondensateurs, car le stockage est réalisé par électrostatique en adsorbant des ions d'un électrolyte à la surface de carbones poreux de surface très développée (voir la Figure 2 ci-dessous), et donc en chargeant ainsi la double couche électrochimique.

La capacité de cette double couche électrochimique est de l'ordre de 10 à 20 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ (microfarad par cm^2). En remplaçant une électrode plane par un matériau poreux de grande surface spécifique comme du carbone activé (1 000 à 2 000 m^2/g), on atteint des capacités de plus de 100 F/g de carbone. La tension maximum de ces cellules est limitée par la décomposition de l'électrolyte : 2,7 à 3 V en électrolyte non-aqueux. Le stockage des charges en surface explique la grande puissance de ces systèmes par rapport aux batteries. L'absence de variation de volume dans les électrodes au cours des cycles (la charge restant en surface) fait que la cyclabilité des supercondensateurs peut atteindre plusieurs millions de cycles à température ambiante. Enfin, l'utilisation de solvants comme l'acétonitrile permet un fonctionnement entre -40°C et +70°C. Rappelons toutefois que la densité d'énergie est environ 30 fois plus faible que celle des batteries.

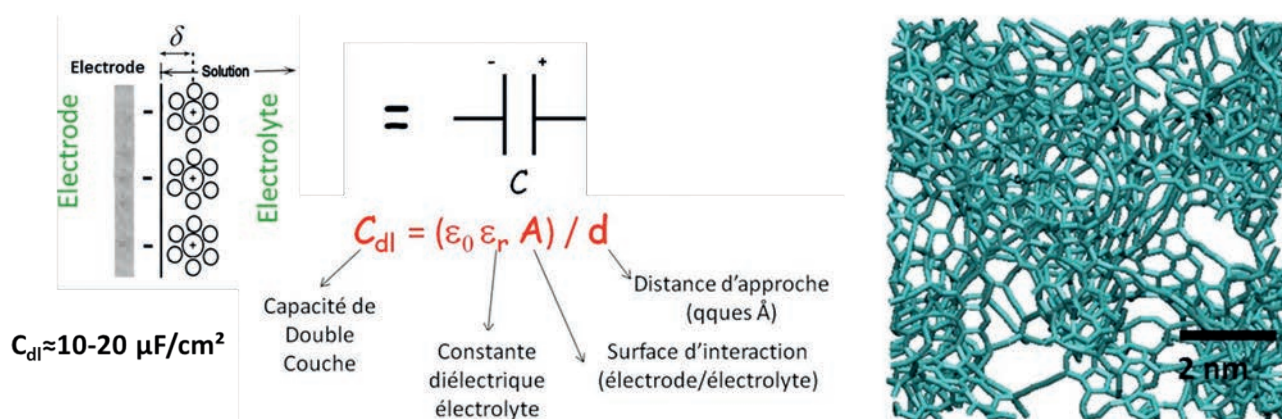


Figure 2 : à gauche, charge de la double couche électrochimique à la surface d'une électrode polarisée négativement ; à droite, structure d'un carbone poreux de surface spécifique > 1000 m²/g.

Les supercondensateurs sont utilisés pour fournir des pics de puissance ou encore pour récupérer l'énergie. On les retrouve en petit format (< 100 F) en électronique de puissance (UPS, tampon de puissance...). Les formats plus importants (> 100 F) sont utilisés dans l'aéronautique (Airbus A380), l'automobile (récupération de l'énergie de freinage), les transports (tramways, bus, bateaux...), les grues portuaires... Ils permettent également, en association avec les batteries, d'augmenter la durée de vie de ces dernières en fournissant les pics de puissance les plus contraignants pour la batterie. Aujourd'hui, le principal défi est d'augmenter la densité d'énergie des supercondensateurs : les travaux en cours sont orientés vers la conception de nouveaux carbones poreux en contrôlant la taille des pores et la mise au point de nouveaux électrolytes à haut potentiel (par exemple, à base de liquides ioniques), ou encore l'utilisation de matériaux redox 2 dimensions nanostructurés possédant des cinétiques réactionnelles exacerbées.

L'amélioration des performances des batteries et des supercondensateurs passe par la synthèse de nouveaux matériaux performants, un meilleur contrôle des interfaces matériau/électrolyte et par le développement d'outils de caractérisation structurale et de modélisation mathématique. C'est ce que le Réseau pour le Stockage Electrochimique de l'Énergie (RS2E) essaie de développer en partenariat avec l'industrie pour créer une filière française du stockage électrochimique de l'énergie.

Le Réseau français sur le Stockage Electrochimique de l'Énergie (RS2E)

Pour favoriser l'innovation et l'émergence de filières nationales du stockage électrochimique de l'énergie, le CNRS et

le ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche ont créé, conjointement avec le CEA, le Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Énergie (RS2E) en 2011 (www.energie-rs2e.com). Le RS2E rassemble les principaux acteurs de la recherche académique (CNRS et Universités), les organismes de recherche scientifique et technologique finalisée (CEA, IFPEN, INERIS) et les acteurs industriels de la filière (voir la Figure 3 ci-dessous). Il a pour vocation d'accélérer le transfert des résultats des travaux de recherche des laboratoires rassemblés dans le Centre de Recherche Amont vers l'industrie (Club d'Industriels) via le Centre de Recherche Technologique et d'Intégration (CEA, IFPEN, INERIS). L'objectif est de réussir, au travers de la structuration de grands projets de R&D, le déploiement industriel du stockage électrochimique de l'énergie dans notre pays, un secteur stratégique et extrêmement compétitif pour le transport propre et le développement des énergies durables.

Les thématiques scientifiques (voir la Figure 4 de la page suivante) ont été étendues au-delà des incontournables batteries Li-ion avancées et du stockage capacitif, et ce, en fonction de l'évolution des recherches et des nouveaux résultats : on retrouve les batteries à circulation (*redox-flow*), les batteries organiques, les procédés Na-ion et Li-Soufre, le tout en étroite collaboration avec les partenaires industriels et académiques. On peut prendre comme exemple la *task-force* Na-ion lancée conjointement par le CRA et le CEA-LITEN en juillet 2013. Le but de ce projet d'envergure est d'implémenter les avancées déjà obtenues dans nos laboratoires dans des dispositifs commerciaux, grâce aux unités de pilotage du CEA. L'objectif final est de pouvoir estimer cette technologie en termes de coûts, de sécurité et de performances, et d'en faire, si possible, un produit français.

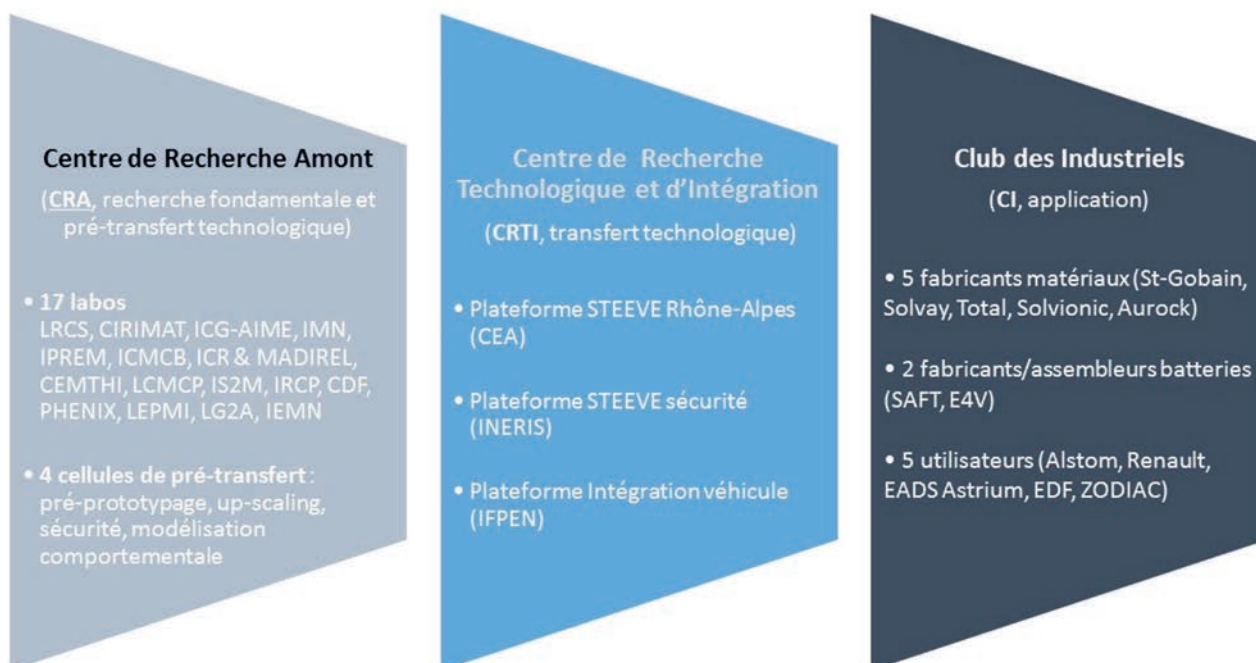


Figure 3 : Composition du Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Énergie (RS2E) (www.energie-rs2e.com).

Conclusions

Le stockage électrochimique de l'énergie est en enjeu stratégique majeur à l'échelle mondiale. Des efforts considérables au niveau recherche et développement sont aujourd'hui réalisés dans nombre de pays pour mettre au point des batteries plus performantes, avec des objectifs multiples qui vont de l'amélioration de l'autonomie des systèmes portables, de celle des véhicules électriques et hybrides, jusqu'aux stockages à grande échelle pour le réseau électrique. Si les batteries Li-ion conventionnelles (pour leur densité d'énergie stockée) et les supercondensateurs (pour leur densité de puissance) permettent aujourd'hui de couvrir la plupart des marchés du stockage d'électricité, de nouveaux systèmes sont en cours de développement, comme les accumulateurs lithium-soufre (Li-S), métal-air ou encore sodium-ion (Na-ion).

La France dispose d'atouts considérables pour prendre le *leadership* dans cette compétition mondiale, en particulier son excellence scientifique reconnue mondialement (qui a été

développée notamment au sein du CNRS, du CEA, de certaines universités et d'organismes, tels que le CEA, l'IFPEN, l'INRETS, qui sont capables d'intégrer technologiquement ces découvertes dans des systèmes innovants) et une base large d'industriels du meilleur niveau, que ce soit dans les domaines des transports, de la production d'énergie, des matériaux de la chimie et de l'électronique.

La collaboration étroite de la recherche publique avec les industriels nationaux doit favoriser l'émergence d'une nouvelle génération de produits. Avec le Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Énergie (RS2E) (www.energie-rs2e.com), qui a été créé en 2011, la France s'est donné les moyens de son ambition, à l'instar de ce qui s'est fait au Japon (en 2009 avec le projet RISING – *R&E Initiative for Scientific Innovation on Next-generation Batteries*) ou, plus récemment, en Allemagne (programme de stockage d'électricité issue du photovoltaïque, 2012) ou au Japon encore (projet RISE).

À nous de relever ce défi !

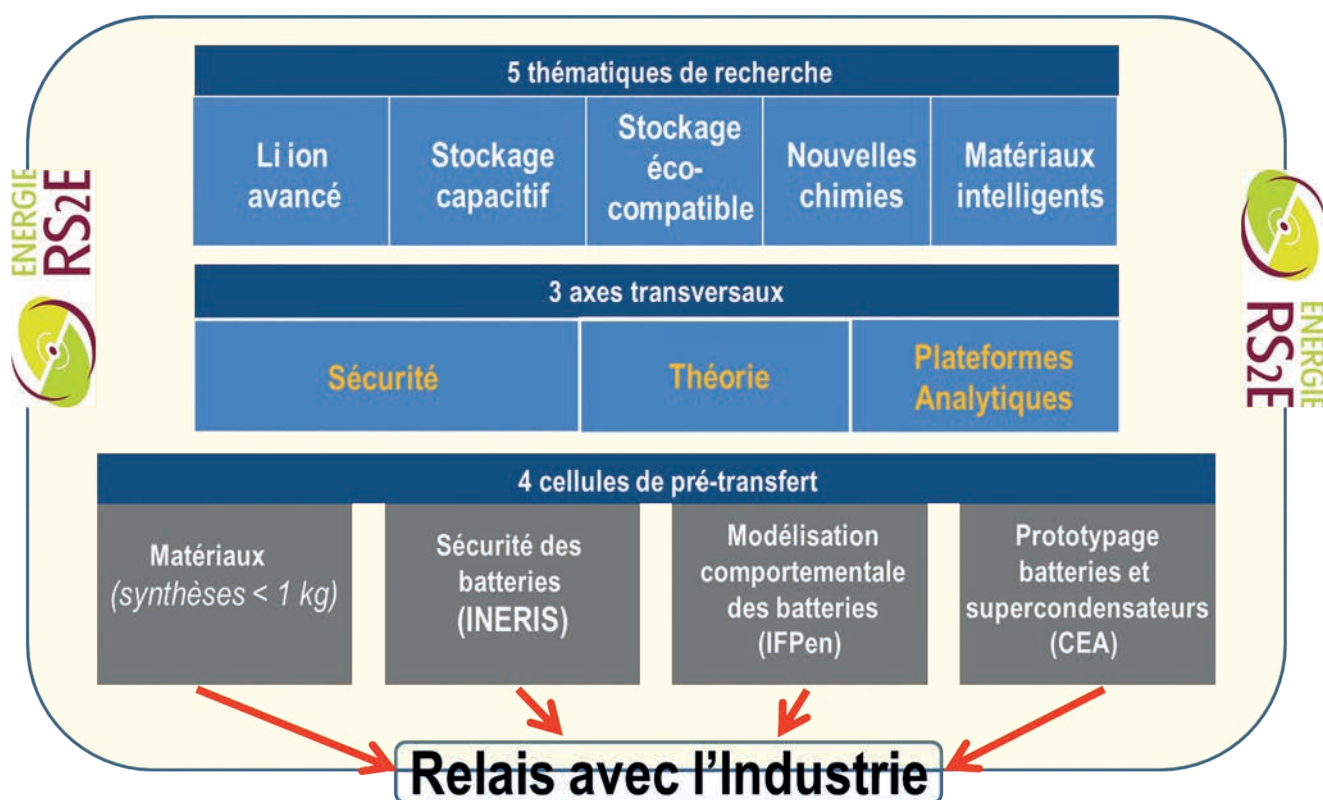


Figure 4 : Thématiques de recherches développées dans le cadre du RS2E (www.energie-rs2e.com).