



## **Le stockage électrochimie de l'énergie : enjeux, et futurs défis**

Patrice Simon

Membre de l'Académie des technologies

Université Paul Sabatier, Laboratoire CIRIMAT UMR CNRS 5085, Toulouse – France

Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), FR CNRS n°3459

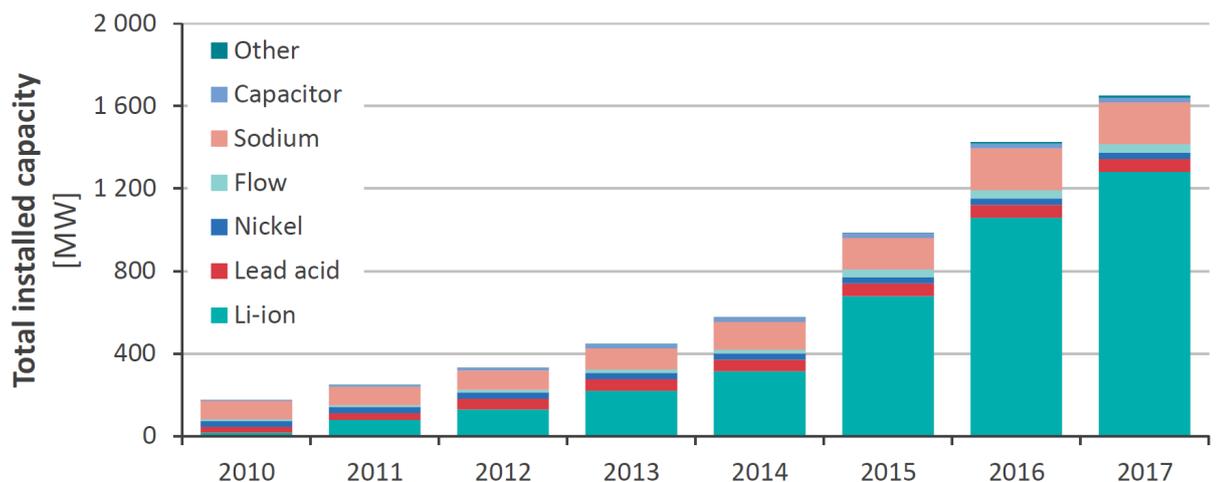
[simon@chimie.ups-tlse.fr](mailto:simon@chimie.ups-tlse.fr)

### **1. Introduction :**

La lutte contre le réchauffement climatique est devenue un enjeu stratégique majeur. L'organisation de la COP21 à Paris en 2016 a marqué un tournant important avec des prises de décisions historiques sur les objectifs de diminution des émissions de gaz à effet de serre et au premier plan de ceux du CO<sub>2</sub>. Même si depuis on assiste à quelques attermoissements inévitables, la prise de conscience est là comme le montrent les multiples initiatives citoyennes qui fleurissent dans le monde. C'est un bouleversement majeur qui attend nos sociétés dans les prochaines décennies. En effet, diminuer nos émissions de CO<sub>2</sub> implique de réduire la consommation d'énergie fossiles (pétrole, charbon et gaz) avec les conséquences que cela va avoir sur notre mode de vie. Cela nécessite aussi de trouver des solutions alternatives de production d'énergie ; on pense alors aux énergies renouvelables comme l'éolien ou le solaire qui sont disponibles en quantités illimitées. Outre le fait que cela demande du temps pour améliorer ces technologies et les implémenter progressivement dans le schéma de production d'énergie actuel, les énergies renouvelables souffrent cependant d'un défaut majeur : elles sont intermittentes par nature. La production d'énergie par les éoliennes est soumise aux caprices du vent et ne peut pas assurer avec certitude l'alimentation en énergie de foyers ou d'industries ; l'électricité produite durant la journée par des panneaux photovoltaïques ne peut pas être directement utilisée pour éclairer la nuit. Une autre stratégie pour diminuer l'émission de polluants dans l'atmosphère et la consommation d'énergie fossile est de remplacer progressivement les véhicules à moteurs thermiques (voitures, bus) par des véhicules à moteur hybride ou tout électrique. Ces quelques exemples font ressortir la problématique majeure du stockage de l'énergie associé au

développement de ces technologies, le stockage étant le seul moyen pour décaler dans le temps la production de la demande d'énergie ou pour assurer une autonomie pour la mobilité.

Pour donner quelques chiffres, la capacité totale de stockage dans le monde représentait environ 160 GW en 2017<sup>1</sup> (équivalent à 1.500 GWh), soit seulement 1% de la consommation mondiale annuelle. Aujourd'hui, plus de 98% de cette capacité de stockage de l'énergie est assurée par une seule technologie : les Stations de Transfert d'Énergie par Pompage (STEP), aussi appelée stockage hydraulique, consistant à pomper l'eau pour la remonter dans des réserves supérieures. Toujours en 2017, le stockage stationnaire par batteries représentait 1,6 GW, soit 1%, de la capacité de stockage, comme le montre la Figure 1 ci-dessous. Même si ce pourcentage reste faible en 2017, on voit qu'il est en forte augmentation depuis les années 2000. Le graphique montre en outre que la technologie Li-ion progresse le plus fortement pour cette application. L'augmentation de la contribution des batteries dans le stockage stationnaire devrait croître de façon exponentielle dans les années à venir du fait i) de l'amélioration des performances des batteries et ii) de la diminution de leurs coûts, en particulier pour la technologie Li-ion.

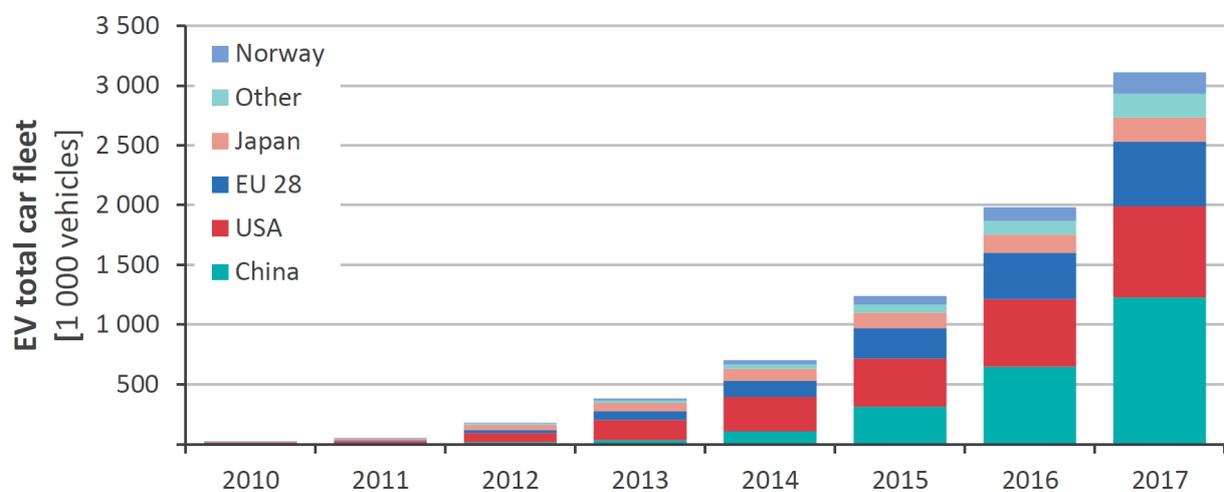


**Figure 1 :** Capacité cumulée installée de systèmes de stockage électrochimique de l'énergie pour le stockage stationnaire (réseau). Source <sup>1</sup>.

Cependant, le secteur qui pousse fortement le développement et la production des batteries est sans conteste celui de la mobilité électrique. La Figure 2 montre la production de voitures électriques (traction purement électrique) dans le monde. S'il existe plusieurs technologies disponibles pour stocker l'énergie électrique, allant du stockage mécanique (STEP,

<sup>1</sup> "Li-ion batteries for mobility and stationary storage applications, Scenarios for costs and market growth," I. Tsiropoulos, D. Tarvydas, N. Lebedeva, EU report 2018; doi: 0.2760/87175

volant d’inertie, air comprimé), au stockage thermique (chauffe-eau, centrales à concentration) en passant par le stockage chimique (hydrogène et concept du « power to gas »), les batteries restent la technologie de choix pour alimenter les moteurs électriques. Les piles à combustibles ne peuvent être complètement exclues de cette application de mobilité électrique. En effet, même si aujourd’hui le coût de production, le transport et distribution d’hydrogène et le rendement énergétique rendent aujourd’hui difficile leur déploiement en masse pour le véhicule individuel, les piles à combustible pourraient être une alternative dans le domaine des transports en commun type trains et bus.



*Figure 2 : Flotte de véhicules électriques déployée dans différentes zones du globe depuis 2010. EU28 représente les marchés de Finlande, France, Allemagne, Pays-Bas, Portugal, Suède et UK. D’après<sup>2</sup>*

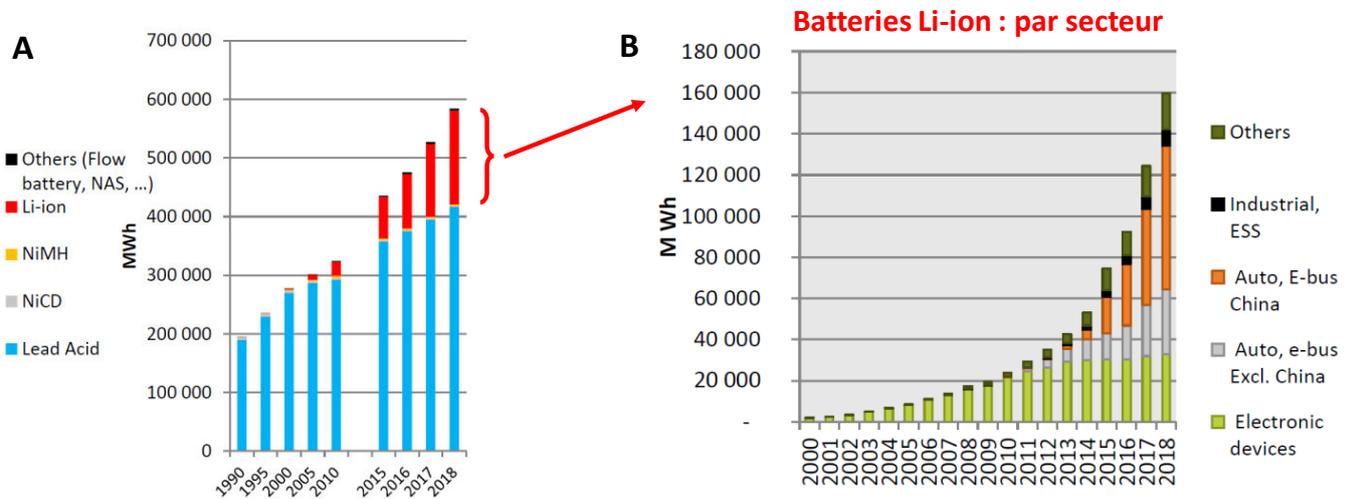
## 2. Le stockage électrochimique de l’énergie : les batteries

### 2.1 Quelques chiffres

La Figure 3A montre l’évolution de la capacité de stockage (en MWh) depuis 1995 en fonction des technologies de batteries. Le secteur est en croissance constante depuis 1990 avec une capacité de stockage installée d’environ 600 GWh en 2018. Un premier enseignement est que le marché de la technologie plomb-acide représentait toujours environ 70% du volume en 2018, grâce notamment au marché du véhicule thermique (75% du marché des batteries au plomb) ; il

<sup>2</sup> “Li-ion batteries for mobility and stationary storage applications, Scenarios for costs and market growth,” I. Tsiropoulos, D. Tarvydas, N. Lebedeva, EU report 2018; doi: 0.2760/87175

est également en constante progression. Une autre information est la croissance rapide des batteries Li-ion, dont la capacité installée augmente de façon spectaculaire depuis 2010.



**Figure 3 :** A) Evolution de la capacité (en MWh) de stockage électrochimique de l'énergie installées depuis 1990 en fonction de la technologie. B) Variation de la capacité installée de batteries Li-ion (en MWh) au cours du temps, en fonction des applications. D'après<sup>3</sup>.

Comme le montre la Figure 3B, les applications portables (ordinateurs, téléphonie, outillage...) qui utilisent des batteries de quelques dizaines de Wh représente 20% du volume des batteries Li-ion. Le marché des batteries Li-ion est dédié à plus de 65% à la mobilité électrique, avec le développement de batteries pour les véhicules et bus électriques, dans lesquels on trouve les batteries de l'ordre de la centaine de kWh. On reste donc bien loin des valeurs de l'ordre du MWh des installations pour le stockage de masse de l'énergie, comme par exemple le stockage de l'électricité produit par des énergies renouvelables, ce qui explique en partie la faible contribution des batteries dans ce domaine (8%). Cependant, les choses sont en train d'évoluer très rapidement et on assiste aujourd'hui à une redistribution des cartes y compris dans le stockage stationnaire de masse.

## 2.2 Les principales technologies d'accumulateurs

<sup>3</sup> C? Pillot, "The rechargeable battery market and main trends for 2018-2030", Avicenne Energy, in Stockage Batteries, May 28<sup>th</sup>, 2019.

Un accumulateur comporte deux électrodes séparées par un isolant électrique poreux, imprégnés d'électrolyte. Chaque électrode se compose d'un collecteur de courant recouvert d'un film de matériaux actifs, qui sont des couples rédox opérant à des potentiels différents. Le court-circuit électrique réalisé en connectant l'accumulateur à un équipement à alimenter provoque la réaction spontanée d'oxydation du couple rédox à l'électrode négative (libération d'électrons) et leur transfert puis consommation par réaction de réduction du couple rédox de l'électrode positive. L'échange d'une mole d'électrons correspond à une quantité d'électricité d'1 Faraday (1F), soit 26,8 Ah.

Si l'histoire du stockage électrochimique démarre avec Volta en 1801 avec la découverte de la pile Zn/Cu, c'est Gaston Planté qui a mis au point le premier accumulateur en 1859, en utilisant une électrode négative de Pb (couple rédox  $\text{PbSO}_4/\text{Pb}$ ) et une électrode positive de  $\text{PbO}_2$  (couple  $\text{PbO}_2 / \text{PbSO}_4$ ) séparées par du papier kraft, le tout baignant dans une solution d'acide sulfurique. La réaction globale est donnée dans le Tableau 1. Cet accumulateur était initialement rechargé à l'aide de piles Daniell, avant la découverte de la dynamo. La masse molaire élevée du plomb ( $207 \text{ g.mole}^{-1}$ ) explique les performances modestes en termes de densité d'énergie ( $40 \text{ Wh.kg}^{-1}$ ) qui font des systèmes plomb-acide le moins performant de tous les accumulateurs. Leur faible coût, associé à une certaine robustesse, explique pourquoi l'accumulateur au plomb reste le plus utilisé en volume (Figure 3A), même si la technologie Li-ion devrait progressivement les remplacer y compris dans les marchés des véhicules thermiques et hybrides.

Les technologies alcalines, c'est-à-dire fonctionnant en électrolyte alcalin, sont basées sur l'utilisation du couple rédox  $\text{NiOOH} / \text{Ni(OH)}_2$  du nickel. Cette électrode de nickel ne subit qu'une variation volumique très faible pendant la charge et la décharge, ce qui explique sa grande stabilité en cyclage. L'association avec une électrode négative en alliage hydrurable MH a donné lieu à la technologie Ni-MH, où M est un alliage (type  $\text{LaNi}_5$  par exemple). La densité d'énergie des accumulateurs Ni-MH atteint  $70\text{-}80 \text{ Wh.kg}^{-1}$  ce qui représente un doublement par rapport à celle du plomb, qui a surtout permis le développement des véhicules hybrides (avec Toyota en particulier).

La vraie rupture a eu lieu en 1991, quand Sony a commercialisé les premières batteries Li-ion. La découverte de la chimie Li-ion a valu à ses auteurs John B. Goodenough, Stanley M.

Wittingham et Akira Yoshino de recevoir le prix Nobel de Chimie en 2019<sup>4</sup>. Le couple  $\text{Li}^+/\text{Li}$  a un couple rédox très négatif, 3V en dessous de la réduction de l'eau (couple  $\text{H}^+/\text{H}_2$ ). Par conséquent, les électrolytes aqueux ne peuvent être utilisés. Les électrolytes de batterie Li-ion sont donc à base de solvant organiques (carbonates) dans lesquels est dissous un sel de Li ( $\text{Li}^+, \text{PF}_6^-$ ). Le lithium métal ne peut être utilisé directement comme anode dans une batterie lithium fonctionnant avec un électrolyte liquide. En effet, si la réaction d'oxydation de Li en  $\text{Li}^+$  durant la décharge ne pose pas de problème, il n'en va pas de même pour la réduction de  $\text{Li}^+$  en Li métal durant la charge : le lithium métal formé se dépose sous forme de fils (dendrites) qui vont croître perpendiculairement à la surface de l'électrode, traverser le séparateur et faire un court-circuit interne avec l'électrode positive. Le lithium métal ne peut fonctionner qu'avec des électrolytes solides (polymère par exemple), comme nous l'aborderons plus loin, donnant naissance à la technologie Li tout-solide. Pendant la décharge d'un accumulateur Li-ion, des ions  $\text{Li}^+$  sont libérés à l'électrode négative par oxydation de Li et des ions  $\text{Li}^+$  sont intercalés à l'électrode positive. Chacune des électrodes va jouer le rôle de matériau hôte pour les ions  $\text{Li}^+$ , accompagnant l'intercalation ou la dé-intercalation des ions  $\text{Li}^+$  en changeant de degré d'oxydation et en libérant ou consommant des électrons. Dans ces accumulateurs, le lithium n'est présent que sous forme d'ions  $\text{Li}^+$ . L'électrode négative est en carbone graphite C et l'électrode positive est par exemple un oxyde de cobalt lithié  $\text{LiCoO}_2$ . En charge, le graphite va intercaler des ions  $\text{Li}^+$  (maximum 1  $\text{Li}^+$  pour 6 C) et des ions  $\text{Li}^+$  sont libérés de l'électrode positive (maximum 0,5  $\text{Li}^+$ ) ; le Co et le C changent de degré d'oxydation. Les réactions inverses se produisent en décharge. Les capacités d'intercalations sont limitées par la stabilité structurale des matériaux et les degrés d'oxydation disponibles, soit au maximum 1  $\text{Li}^+$  (1 mole d'électron, soit 1 F) pour 6 carbones et 0,5  $\text{Li}^+$  par  $\text{LiCoO}_2$ . Un point important est que l'électrolyte n'est pas thermodynamiquement stable au potentiel de fonctionnement de l'électrode négative. Sa stabilité n'est assurée que par la formation d'une couche passive à la surface du carbone graphite, appelée SEI pour Solid Electrolyte Interphase, qui va protéger l'électrolyte de la réduction une fois formée mais laisser passer les ions  $\text{Li}^+$  pour assurer les réactions. C'est cette SEI qui est en partie responsable de la formation de dendrites sur le Li métal. Elle explique aussi pourquoi les accumulateurs sont chargés à l'achat, car la formation de la SEI au premier cycle de charge est faite par le fabricant. Enfin, l'électrode de graphite

---

<sup>4</sup> [https://www.lemonde.fr/les-decodeurs/article/2019/10/15/qui-sont-les-laureats-des-prix-nobel-2019-et-qu-ont-ils-accompli\\_6015602\\_4355770.html](https://www.lemonde.fr/les-decodeurs/article/2019/10/15/qui-sont-les-laureats-des-prix-nobel-2019-et-qu-ont-ils-accompli_6015602_4355770.html)

travaillant à un potentiel rédox proche du Li métal, la recharge des batteries Li-ion ne peut être faite en quelques minutes car dans ce cas, des dendrites de lithium métal peuvent se former. La densité d'énergie massique des batteries Li-ion atteint aujourd'hui  $250 \text{ Wh.kg}^{-1}$  au niveau de la cellule. Des systèmes à  $300 \text{ Wh.kg}^{-1}$  ont été rapportés par différents constructeurs, dont CATL<sup>5</sup>.

### Les batteries pour la mobilité électrique

La figure 4 et le tableau 1 montrent la diversité de la chimie des accumulateurs Li-ion. Le nom des batteries Li-ion est en général donné par la chimie de l'électrode positive, et le paragraphe suivant présente ces différentes technologies. Les systèmes les plus énergétiques utilisent les oxydes lamellaires à base de Co, mentionnés ci-dessus. Partant de  $\text{LiCoO}_2$ , les défis technologiques ont été de diminuer la teneur en Co, élément actif mais dont le coût et les conditions d'extraction posent problème. Un autre intérêt de diminuer la teneur en Co est d'augmenter la stabilité du matériau, sujet à un risque d'emballement thermique lié à l'instabilité du composé à l'état chargé. La substitution partielle du  $\text{Ni}^{3+}$  au  $\text{Co}^{3+}$  a été utilisée pour diminuer le coût lié à l'élément actif et pour l'augmentation de stabilité ; deux options différentes ont suivies. Une première option a consisté en la substitution partielle d'ions  $\text{Al}^{3+}$  (non actif) aux  $\text{Co}^{3+}$  et  $\text{Ni}^{3+}$  stabilisant le réseau en limitant, entre autres, la capacité accessible et empêchant d'atteindre les forts états de charge (famille des lamellaires type NCA). Les travaux effectués ont permis d'optimiser la composition de cette famille de lamellaire aboutissant à  $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  qui présente la densité d'énergie la plus élevée, de l'ordre de  $250 \text{ Wh.kg}^{-1}$ .

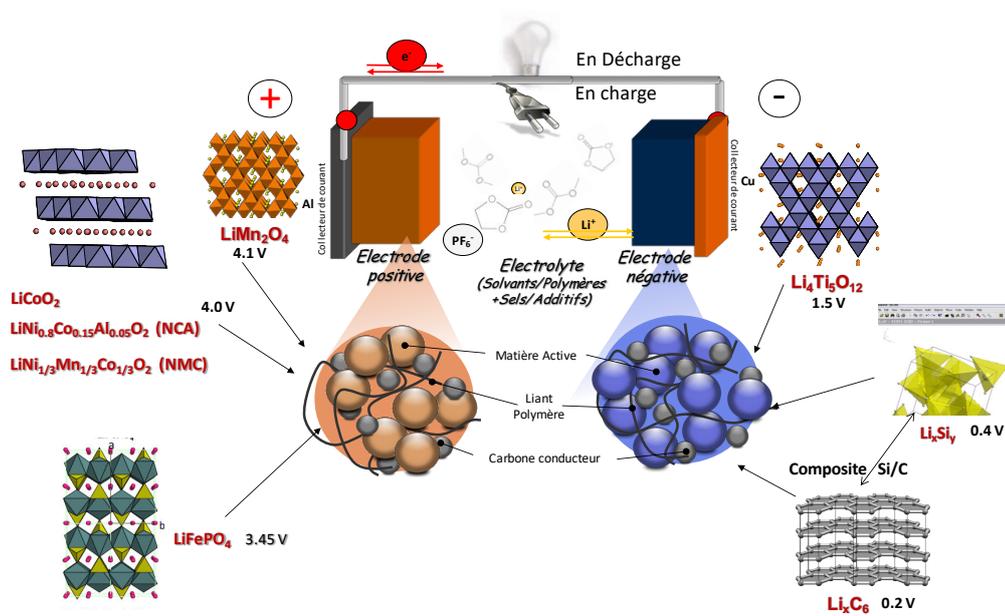
Une deuxième voie consiste en l'utilisation de l'ion  $\text{Mn}^{4+}$  électrochimiquement inactif qui va lui aussi stabiliser le réseau mais sans entraîner une forte diminution de capacité. On parle alors de la famille des lamellaires NMC. Pour assurer l'électroneutralité du composé, l'ajout de  $\text{Mn}^{4+}$  s'accompagne de la présence de  $\text{Ni}^{2+}$ . Aux couples redox  $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$  et  $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{3+}$  vient alors s'ajouter le couple  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$  qui compense parfaitement l'absence d'activité de  $\text{Mn}^{4+}$ . Une grande partie des efforts de recherches ces dernières années a été consacrée à l'optimisation des compositions respectives en Ni, Mn et Co passant de  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$  (NMC 111) à  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  (NMC 622) actuellement utilisé et en visant dans un futur proche la composition  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$  (NMC 811).

---

<sup>5</sup> <https://insideevs.com/news/343690/catl-breaks-into-300-wh-kg-energy-density-on-battery-cell-level/>

Dans les deux voies suivies, cependant, les ions  $\text{Ni}^{IV}$  générés pendant la charge sont instables et peuvent réagir avec l'électrolyte, conduisant à des nombres de cycles limités. Pour limiter ce phénomène des traitements notamment en surface des particules de matériaux actifs sont nécessaires et rendent plus complexe l'élaboration des composés. A l'heure actuelle, l'optimisation des lamellaires à la fois des familles NCA et NMC a permis d'atteindre les densités d'énergie les plus élevées expliquant leur utilisation dans les accumulateurs pour les applications dans les véhicules électriques et le stockage stationnaire.

Le  $\text{LiFePO}_4$  est un autre type de matériau d'électrode positive, qui a donné naissance à la chimie dite LFP (Figure 4 et Tableau 1). Cette phase polyanionique, qui n'est plus 2-D lamellaire mais 3-D, utilise le couple rédox  $\text{LiFePO}_4 / \text{FePO}_4$  qui intercale réversiblement les ions  $\text{Li}^+$  à un potentiel de 3,5 V par rapport au couple  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Ce potentiel plus faible que les NMC ou NCA explique la plus faible tension de la batterie LFP : 3,3 V contre 3,7 V pour les chimies à base d'oxydes lamellaires. La densité d'énergie du LFP est donc plus faible mais cette chimie a une puissance plus élevée grâce à la structure cristallographique du LFP qui permet une diffusion rapide des ions  $\text{Li}^+$ . Elle présente aussi des avantages en termes de sécurité puisqu'elle ne contient pas de Co, ce qui limite les risques d'emballement thermique. Les applications de ce type de batteries Li-ion sont donc principalement pour les bus électriques où le besoin en puissance est important, et le stockage stationnaire.



**Figure 4 :** Représentation schématique d'une batterie Li-ion avec les principaux matériaux d'électrode positive et négative que l'on retrouve dans des accumulateurs commerciaux. Source <sup>6</sup>.

<sup>6</sup> Encyclopedia Universalis, « Stockage de l'énergie électrique ». P. Simon et al., 2020.

A l'électrode négative, le carbone graphite reste aujourd'hui l'électrode la plus utilisée et les alternatives sont moins nombreuses. Le titanate de lithium  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO) de structure spinelle  $\text{AB}_2\text{O}_4$  est utilisé pour des applications de puissance. Dans ces matériaux, la réaction d'intercalation du Li se fait à un potentiel élevé de 1,5 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Les accumulateurs assemblés avec une électrode de type NMC ont donc une tension de 2,7 V en moyenne, diminuant ainsi la densité d'énergie autour de 60-90  $\text{Wh.kg}^{-1}$  (Tableau 1) Mais la chimie LTO/NMC a pour elle d'autres avantages, et en premier lieu la puissance. Elle peut être déchargée à fort courant, du fait de la rapidité de diffusion des ions  $\text{Li}^+$  dans la structure, également liée à la très faible variation de volume entre les deux phases (moins de 0,2%). Le potentiel élevé de la réaction d'intercalation permet également des vitesses de charge élevées (une dizaine de minutes) puisque le risque de dépôt de Li métal est très faible. Ce sont des batteries faites pour des applications de puissance (recharge partielle aux arrêts) dans les transports, stabilisation du réseau électrique...). Un autre exemple de matériau d'électrode négative est le silicium (Si). Différemment de tous les matériaux précédemment cités, les anodes en Si ne fonctionnent pas sur le principe de l'intercalation d'ions  $\text{Li}^+$ . Lors de la charge, le  $\text{Li}^+$  est réduit en Li métal et forme un alliage métallique avec le Si, de type  $\text{Li}_x\text{Si}$ . L'intérêt est double : i) le Li est réduit sans dendrite du fait de la formation de l'alliage, et ii) la capacité théorique est de 4,000  $\text{mAh.g}^{-1}$  (10 fois plus élevée que le carbone graphite) car le Si peut s'allier avec 4 Li. Seul problème : cette réaction d'alliage s'accompagne d'une très forte variation de volume (+350%) par rapport au Si seul, ce qui fait que l'électrode n'est pas mécaniquement stable et se dégrade dès le deuxième cycle. Aujourd'hui, seulement quelques % de Si sont ajoutées aux électrodes de carbone graphite, ce qui limite l'expansion volumique et augmente significativement la capacité. Cette stratégie, associée à des formulations spécifiques de liants et d'électrolytes et d'incorporation des particules de taille contrôlée de Si dans la matrice carbonée, permet aujourd'hui de dépasser les 250  $\text{Wh.kg}^{-1}$  en association avec des chimies d'électrodes positives de type NCA. Comme mentionné plus haut, la société CATL a d'ores et déjà dépassé les 300  $\text{Wh.kg}^{-1}$  (même si on ne connaît pas précisément l'impact sur les performances en puissance).

L'intensification de la production de batteries Li-ion attendue dans les prochaines années s'accompagne du développement de la filière du recyclage de ces batteries pour récupérer le lithium et diminuer la pression sur l'exploitation des ressources mais aussi les autres composants (électrode positive, sels fluorés...). Cette activité, déjà présente (sociétés Umicore en Belgique,

ou SNAM en France pour ne citer qu'eux), est en train de se développer fortement en réponse aux besoins des fabricants de batteries, exploitant ainsi le concept de « mine urbaine ». Des travaux de recherches sont également réalisés pour améliorer le rendement et le coût énergétique des procédés pyro- ou hydro-métallurgiques utilisés.

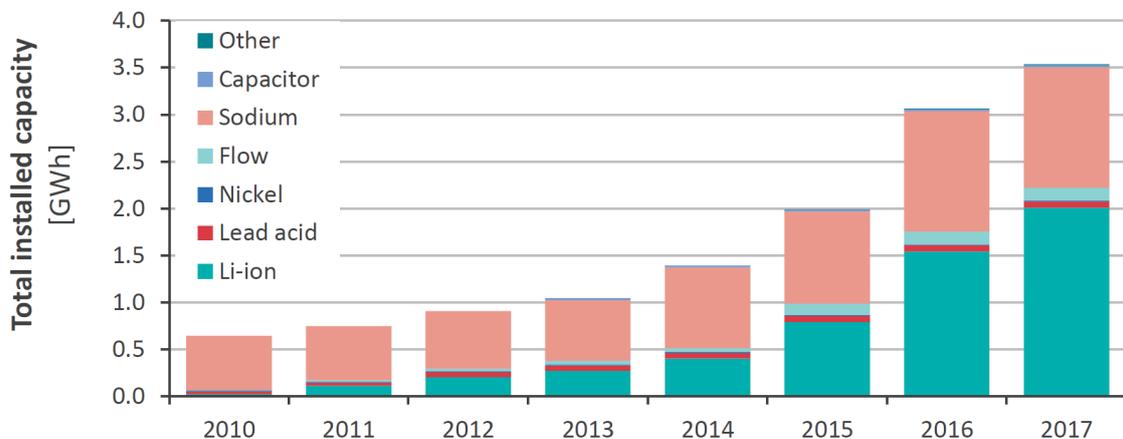
Chimie de la batterie	Tension de cellule (V)	Energie massique (Wh/kg)	Energie volumique (Wh/L)	N <sup>bre</sup> de cycles	Applications
<b>Pb-acide (Plomb)</b> $Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \leftrightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O$	2	30-40	60-75 Wh/l	~ 70	Démarrage, secours
<b>Ni-MH (Nickel Métal Hydrure)</b> $NiOOH + MH \leftrightarrow Ni(OH)_2 + M$	1,2	70-80	150-250	~ 00	Electronique portable
<b>Li-ion LCO (LiCoO<sub>2</sub> // C)</b> $1/2C_6Li + Li_{0,5}CoO_2 \leftrightarrow 3C + LiCoO_2$	3,7	240	650	~1000	Electronique portable
<b>Li-ion NMC (NMC // C)</b> $1/2C_6Li + Li_{0,5}Ni_{(1-y-z)}Mn_yCo_zO_2 \leftrightarrow 3C + LiNi_{(1-y-z)}Mn_yCo_zO_2$	3,7	240	650	~1000	Véhicules électriques, stockage stationnaire
<b>Li-ion NCA (NCA // C)</b> $1/2C_6Li + Li_{0,5}Ni_{0,8}Al_{0,05}Co_{0,15}O_2 \leftrightarrow 3C + LiNi_{0,8}Al_{0,05}Co_{0,15}O_2$	3,7	240	650	~1000	Véhicules électriques, stockage stationnaire
<b>Li-ion LFP (LiFePO<sub>4</sub> // C)</b> $C_6Lix + FePO_4 \leftrightarrow xLiFePO_4 + 6C + (1-x)FePO_4$	3,3	150-170	300-400	~4000	Bus électriques, stockage stationnaire
<b>Li-ion (NMC // LTO)</b> $Li_7Ti_5O_{12} + 6Li_{0,5}Ni_{1,3}Mn_{1,3}Co_{1,3}O_2 \leftrightarrow 6LiNi_{1,3}Mn_{1,3}Co_{1,3}O_2 + Li_4Ti_5O_{12}$	2,4	70-90	160-180	~1000	Forte puissance, charge rapide
<b>Na-S (Sodium - Soufre) T=350°</b> $2Na + xS \leftrightarrow Na_2S_x$	2,1	90-110	140	~3000	Stockage stationnaire
<b>Batteries à circulation (Redox Flow)</b> $VO^{2+} + V^{2+} + 2H^+ \leftrightarrow VO_2^+ + V^{3+} + H_2O$	1,26	15-25	15-25	> 10 000	Stockage stationnaire
<b>LiS (Lithium – soufre)</b> $2Li + S \leftrightarrow Li_2S$	2,2	350-400	220-250	< 1000	Stationnaire, faible puissance
<b>Na-ion (NVPF / HC)</b> $CNa_x + NaV_2(PO_4)_2F_3 \leftrightarrow Na_{1+x}V_2(PO_4)_2F_3 + C$	3,7	120	240	4000	Forte puissance, charge rapide
<b>Zn air (Zinc - air)</b> $Zn + \frac{1}{2} O_2 \leftrightarrow ZnO$	1,65	?	?	?	Stockage Stationnaire

Tableau 1 : Les différentes chimies d'accumulateurs. Adapté de <sup>7</sup>.

<sup>7</sup> Encyclopedia Universalis, « Stockage de l'énergie électrique » - P. Simon et al., 2020.

## Les batteries pour le stockage stationnaire (réseau électrique)

Le développement des énergies renouvelable va de pair avec l'augmentation des capacités de stockage pour ne pas déstabiliser les réseaux électriques. La problématique du stockage stationnaire diffère fortement de celle de la mobilité puisque les critères de densité d'énergie massique ( $\text{Wh.kg}^{-1}$ ) ou volumique ( $\text{Wh.L}^{-1}$ ) ne sont pas les plus pertinents du fait de l'espace généralement disponible pour installer les batteries. Pour ces applications de stockage de masse, le coût est un paramètre clé, associé à la durée de vie. La Figure 5 montre les différents types d'accumulateurs utilisés pour le stockage stationnaire depuis 2010 dans le monde. En 2017, la capacité de stockage pour le stationnaire représentait 3,5 GWh (soit 1,6 GW, voir Figure 1).



**Figure 5 :** Capacité (en GWh) des différentes technologies de batteries utilisées pour le stockage stationnaire depuis 2010<sup>8</sup>.

La part de marché des accumulateurs Li-ion dans le stationnaire augmente avec le temps (Figure 5) comme expliqué précédemment. Les accumulateurs sodium soufre (Na-S) représentent environ 37% de la capacité installée en 2017. Cette technologie a été développée par Ford dans les années 1960 mais c'est NGK, en partenariat avec TEPCO (Japon) qui a développé ces batteries pour le stockage stationnaire dans le début des années 1990 (applications de type UPS, Un-interruptible Power Supply). La batterie fonctionne à  $300^{\circ}\text{C}$  ; elle utilise une anode de Na et une cathode de S liquides, séparées par une membrane séparatrice céramique en alumine  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  conductrice aux ions  $\text{Na}^+$ . Durant la décharge, le Na métal est oxydé en  $\text{Na}^+$  et le S réduit en  $\text{S}_x^{2-}$  (Tableau 1). Les ions  $\text{Na}^+$  sont transférés au travers du séparateur céramique en  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  pour maintenir la

<sup>8</sup> "Li-ion batteries for mobility and stationary storage applications, Scenarios for costs and market growth," I. Tsiropoulos, D. Tarvydas, N. Lebedeva, EU report 2018; doi: 0.2760/87175

neutralité électrique, ce qui explique la nécessité de travailler à une température élevée pour assurer une bonne conductivité ionique. La technologie Na-S possède une très bonne cyclabilité, et un coût compétitif (Capex~ 300 euros le kWh) ce qui en fait un candidat tout à fait intéressant pour ces applications, malgré une densité d'énergie limitée.

Les batteries à circulation (Redox Flow Batteries en anglais) sont en théorie particulièrement bien adaptée au stockage de masse. Elles utilisent des couples rédox dissous dans deux électrolytes différents, l'anolyte (anode) et le catholyte (cathode). Au repos, les deux électrolytes sont stockés séparément dans des réservoirs. Pour décharger la batterie, les électrolytes sont mis en circulation à l'aide de pompes dans un cœur de cellule, qui comprend deux compartiments contenant chacun une électrode où se font les réactions rédox, séparées par une membrane échangeuse d'ions. Dans le cas d'une cellule à circulation au vanadium (Figure 6), les espèces solubles présentes dans l'anolyte ( $V^{2+}$ ) s'oxydent ( $V^{3+}$ ) à la surface des électrodes en libérant des électrons qui sont transférés dans le compartiment cathodique. Les électrons sont consommés par la réduction de  $VO_2^+$  en  $VO^{2+}$  présent dans le catholyte, alimentant au passage l'équipement (Figure 6). Les réactions inverses se produisent en charge. Les batteries à circulation présentent l'intérêt majeur de pouvoir dimensionner l'énergie du système simplement en adaptant la taille des réservoirs qui contiennent les espèces rédox solubles ; la puissance est quant à elle donnée par la taille des électrodes dans le cœur de cellule.

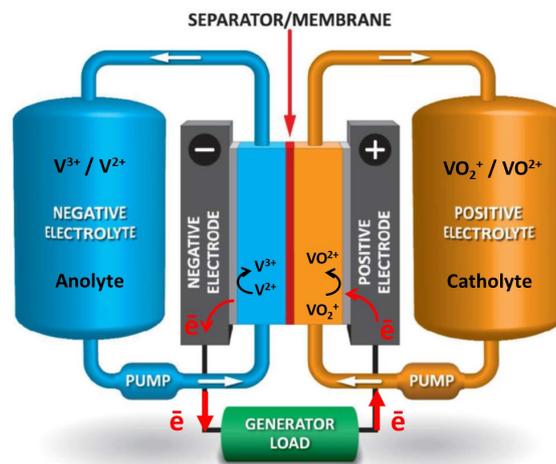


Figure 6 : Schémas d'une batterie à circulation au Vanadium en décharge. D'après<sup>9</sup>.

<sup>9</sup> Christensen, R. (2018). Vanadium Redox Flow Battery. In *Technology Data for Energy storage: November 2018* (pp. 113-146). [181] Danish Energy Agency.

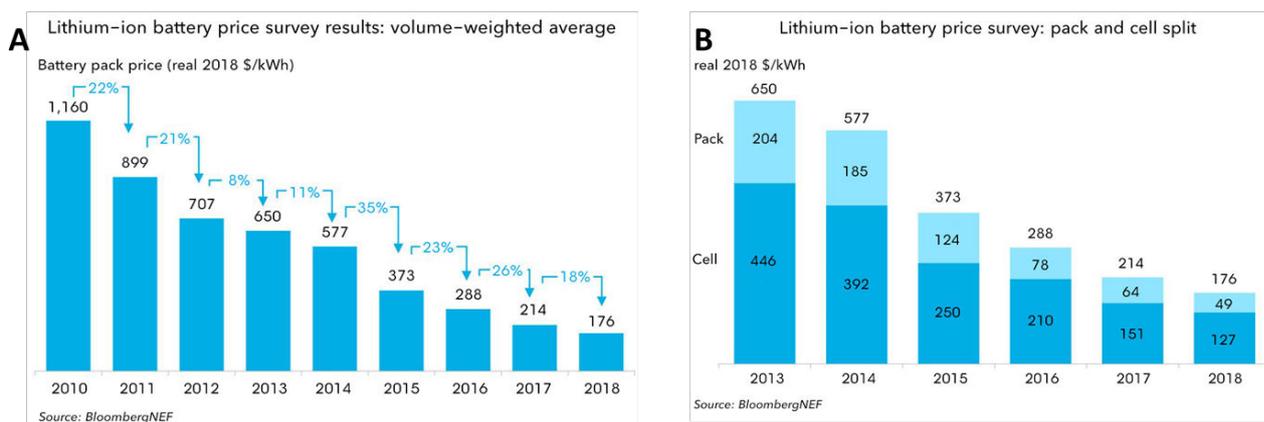
La Figure 5 montre cependant que l'implantation de ces systèmes reste encore fragile comparée à d'autres technologies, même si plusieurs projets d'envergure sont actuellement en cours de tests. Cette situation s'explique par les problèmes inhérents à cette technologie : le coût, l'entretien et la durée de vie. La densité d'énergie reste faible du fait entre autres de la solubilité limitée des espèces rédox. Ensuite, ces systèmes utilisent généralement des membranes sélectives pour bloquer le transport des espèces solubles vers la polarité opposée pour éviter l'auto-décharge. Ces membranes ont un coût élevé et une durée de vie limitée. Également, les électrolytes utilisés sont en général corrosifs, ce qui impose des contraintes sur le choix des matériaux pour les réservoirs, canalisations et pompes. Les opérations de maintenance sont donc nombreuses sur la durée de vie de la batterie, mais elles permettent d'assurer une bonne cyclabilité (Tableau 1). Un dernier point est la maturité de la technologie. Si les accumulateurs Li-ion ont pu bénéficier de l'essor de l'électronique portable pour développer la technologie sur des petits formats et l'améliorer au cours du temps, c'est plus difficile dans le cas des batteries à circulation. La taille des systèmes (de l'ordre du MWh) implique de faire un nombre limité d'essais à grande échelle, avec le retard que cela entraîne sur le développement. S'il est difficile de chiffrer précisément le prix (Capex) du kWh, il semble s'établir autour de 400 euros par kWh avec des objectifs de coût sous la barre de 200 euros/kWh

### 3. Quelques perspectives

Comme nous l'avons vu dans les sections précédentes, le coût (euros par kWh) est un facteur déterminant pour le développement des technologies. La Figure 7 montre l'évolution du prix des cellules et du pack batteries de la technologie Li-ion pour des applications véhicules électriques<sup>10</sup>. Pour rappel, la cellule est l'élément unitaire (accumulateur comprenant deux électrodes) et la batterie est le système global qui implique la mise en série / parallèle des cellules et son packaging. Le coût total a été divisé par un facteur 6,5 entre 2010 et 2018, pour atteindre 176 US \$ par kWh, avec une estimation de coûts à 94 US \$ en 2024 et 62 US \$ par kWh en 2030. En 2018, le coût moyen des cellules Li-ion est de 127 US \$, soit 115 euros par kWh. Il faut ici rappeler qu'une des raisons à l'origine de la forte baisse des coûts a été la décision de E. Musk de construire une Gigafactory de fabrication de batteries aux US. Depuis, le nombre d'usine implantées dans le monde ne cesse de croître, y compris en Europe.

---

<sup>10</sup> <https://about.bnef.com/blog/behind-scenes-take-lithium-ion-battery-prices/>



**Figure 7 :** A) Evolution du coût du pack batteries (US \$ par kWh) pour véhicule électrique au cours du temps. B) Détail du coût des cellules de la batterie. Source<sup>11</sup>

Aujourd'hui, la technologie Li-ion a atteint un tel degré de maturité en termes de performances et de coûts qu'elle s'est imposée dans la plupart des secteurs (de l'électronique portable au marché des véhicules hybrides et électriques). Son implantation devrait s'accélérer dans les prochaines années dans le stockage stationnaire même si, pour cette dernière application, le Li-ion devrait être une technologie parmi d'autres (Na-S, redox flow, et piles à combustibles).

Les batteries Li-ion sous ses différentes déclinaisons vont très certainement dominer le marché du stockage électrochimique dans les prochaines décennies. Les travaux de R&D continuent bien évidemment pour faire évoluer cette technologie ; on parle de Li-ion avancé. Au niveau des anodes, la principale piste explorée est de trouver des formulations d'électrodes adaptées pour pouvoir augmenter le taux de Si dans les électrodes négatives et augmenter par conséquent les capacités. Au niveau des cathodes, les travaux portent sur les matériaux riches en Ni comme il a été mentionné plus avant, mais également sur les phases riches en Li. Les Li-rich sont des phases lamellaires de type NMC où on peut avoir plus d'un Li<sup>+</sup> par unité, par exemple Li<sub>1.2</sub>Mn<sub>0.55</sub>Ni<sub>0.15</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>. Les Li<sup>+</sup> additionnels viennent se placer dans les sites cristallographiques des métaux de transition. Ces matériaux offrent des capacités élevées grâce à la contribution du rédox anionique de l'oxygène (O<sub>2</sub><sup>2-</sup> / O<sup>2-</sup>) en plus du rédox cationique des métaux de transition. Cependant, la stabilité en cyclage de ces matériaux reste aujourd'hui limitée. Un autre défi consiste à utiliser les oxydes de manganèse de structure spinelle dopés au

<sup>11</sup> <https://about.bnef.com/blog/behind-scenes-take-lithium-ion-battery-prices/>

nickel  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$  qui opèrent à des potentiels élevés (4,7 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) mais les électrolytes utilisés aujourd'hui ne sont pas stables à ces potentiels.

En plus des travaux sur l'amélioration du Li-ion, d'autres chimies sont en cours d'études avec des développements plus moins avancés. La batterie Li-S (Li-soufre) est une chimie étudiée depuis plusieurs années et plusieurs sociétés proposent des prototypes<sup>12</sup>. Elle associe une anode en lithium métallique à une électrode positive de soufre (S). La tension de ce type de batterie est de 2,2 V mais la densité d'énergie élevée (environ 450 Wh par kg) du fait de l'utilisation du lithium métal et du soufre (2 F par S, soit  $2 \times 26,8 / 32 = 1670 \text{ mAh.g}^{-1}$  de S). Cependant, le Li-S présente aussi quelques inconvénients, et en premier lieu la maîtrise de l'anode en Li métal qui nécessite l'utilisation d'un séparateur en céramique. Différentes stratégies sont mises en œuvre pour limiter la croissance dendritique, comme la réalisation de couches de protection d'interface (Si,  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  par exemple) combinée avec des formulations d'électrolyte adaptées pour stabiliser la SEI. Autre point spécifique à la technologie : le soufre se réduit en  $\text{Li}_2\text{S}$  via la formation d'une série de polysulfures  $\text{Li}_2\text{S}_n$  ( $n \leq 8$ ). Certains de ces polysulfures sont solubles ( $n > 3$ ) et vont être transportés à l'anode de Li où ils peuvent être réduits, formant ainsi une navette rédox conduisant à la défaillance de l'accumulateur. La fonctionnalisation du séparateur céramique par une couche de surface permet de limiter le transfert de ces polysulfures solubles vers la négative. Le soufre et les polysulfures solides ( $n < 3$ ) sont isolants et augmentent l'impédance de la cellule. Une autre difficulté est la variation de volume (80%) entre S et  $\text{Li}_2\text{S}$  qui pose des problèmes de la stabilité de l'électrode positive. Enfin, le soufre est confiné dans une matrice hôte à l'électrode positive pour limiter les problèmes de conductivité et de dissolution, ce qui contribue à diminuer la densité d'énergie volumique du système (Tableau 1). Les batteries Li-S sont donc plus adaptées aux applications de stockage stationnaire.

Une autre catégorie de batteries englobe les systèmes métal-air. Ces technologies utilisent une anode métallique combinée à une cathode sur laquelle se fait la réaction de réduction de l'oxygène en décharge, cathode similaire sur le principe à celles utilisées dans les piles à combustible. L'intérêt est de pouvoir utiliser  $\text{O}_2$  (4 F théoriquement échangés pour 32 g, avec un potentiel rédox élevé). Les batteries Li-air ont été très étudiées ces dernières années car

---

<sup>12</sup> Oxis Energy, Nextech

elles peuvent offrir des densités d'énergie proche de  $1000 \text{ Wh.kg}^{-1}$ . Aujourd'hui, le soufflet est quelque peu retombé car cette technologie, séduisante sur le papier, souffre de nombreux problèmes que l'on n'a pas encore réussi à résoudre. Un de ces verrous est la production de l'ion (radical) super-oxyde  $\text{O}_2^{\cdot -}$  comme intermédiaire réactionnel qui est un puissant oxydant. Egalement, la réduction de  $\text{O}_2$  en milieu organique est incomplète et s'arrête à la formation de  $\text{Li}_2\text{O}_2$  (un électron par oxygène), composé isolant électrique et donc difficilement re-oxydable. On peut aussi mentionner l'utilisation d'une anode de Li métal (formation de dendrites en recharge) et la forte polarisation durant les réactions électrochimiques. Bref, les batteries Li-air à  $1000 \text{ Wh}$  par kg ne sont pas pour demain.

Les batteries Zn-air fonctionnent en milieu aqueux. Elles utilisent une anode en Zn métal et une cathode à air. Si l'électrode positive basée sur la réaction de l'oxygène en milieu alcalin est relativement bien maîtrisée, le principal écueil de cette technologie reste la cyclabilité de l'électrode de Zn qui forme elle aussi des dendrites. Des solutions sont développées, notamment par la start-up Zinium (France), et la technologie Zn-air en milieu aqueux reste intéressante comme une alternative aux batteries fonctionnant en milieu organique pour les applications de stockage stationnaire, même si la densité d'énergie reste plus faible.

Dans les années 1980, de nombreux composés d'insertion des ions alcalins ont été étudiés, dont le sodium. Les avancées réalisées avec le Li ont éclipsé rapidement les travaux sur le Na mais ce dernier est revenu dans la compétition des dernières années du fait de son abondance et de la répartition des équitable ressources au niveau mondial. Le sodium est plus lourd ( $23 \text{ g.mol}^{-1}$   $1160 \text{ mAh.g}^{-1}$ ) et a un potentiel rédox  $\text{Na}^+/\text{Na}$  situé  $0,3 \text{ V}$  au-dessus de celui de  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Les accumulateurs Na-ion ne pourront donc pas être compétitifs en termes de densité d'énergie par rapport au Li-ion (-40% environ) ; dans la pratique, ils ont une densité d'énergie aux environs de  $120 \text{ Wh.kg}^{-1}$ . Cependant, les batteries Na-ion offrent plusieurs avantages par rapport au Li-ion. Ils peuvent être déchargés à  $0 \text{ V}$  contrairement au Li-ion dont la tension minimale est limitée par l'oxydation du collecteur de courant en cuivre de l'électrode négative à haut potentiel. Le Na ne formant pas d'alliage avec Al, ce dernier peut être utilisé aussi à la négative dans les batteries Na-ion et la batterie peut être déchargée complètement, évitant ainsi tout problème de transport. Le Na-ion utilise généralement une électrode négative en carbone non graphitisable où les ions  $\text{Na}^+$  s'intercalent réversiblement. Si plusieurs chimies sont disponibles pour l'électrode positive (les lamellaires, polyanioniques, bleus de Prusse), les

composés polyanioniques offrent de réels avantages en termes de puissance. Le réseau RS2E ([www.energie-RS2E.com](http://www.energie-RS2E.com)) qui structure la recherche sur les batteries en France a par exemple mis au point une chimie d'électrode positive particulièrement efficace, le  $\text{Na}_2\text{V}_3(\text{PO}_4)_3\text{F}_2$  (NVPF). Associé avec une électrode de carbone, il permet en effet d'atteindre des densités d'énergie de plus de  $100 \text{ Wh.kg}^{-1}$  (Tableau 1) avec des vitesses de recharge d'une dizaine de minutes. Ceci est dû à la structure cristallographique du NVPF qui offre de larges canaux pour une diffusion rapide des ions  $\text{Na}^+$ . La technologie Na-ion à base de NVPF est développée par la start-up TIAMAT créée sur la base de ces découvertes. Les applications des batteries Na-ion sont la forte puissance, avec par exemple l'alimentation du réseau 12V ou 48 V des véhicules, la petite mobilité électrique ou le temps de charge est un critère important, ainsi que le stockage stationnaire.

### **Les batteries Li (métal) tout solide**

L'Union Européenne a créé en 2017 l'European Battery Alliance pour créer une chaîne de valeur compétitive et durable pour la production de batteries en Europe, afin de faire de l'Europe un chef de file mondial de la production et de l'utilisation de batteries durables.<sup>13</sup>

Le développement du secteur des voitures électriques étant un sujet stratégique, la Commission souhaite que l'Europe dispose de sa propre capacité à produire des batteries afin d'éviter le scénario déjà connu de la dépendance énergétique à des pays tiers, qui sont dans le cas présent situés en Asie. Le constat est simple : pour couvrir la demande de batteries de l'UE, il faudra créer dix à vingt Gigafactories qui produiraient annuellement 200 GWh de batteries lithium-ion, pour un montant total d'investissement de 20 milliards d'euros environ.

Les leaders de la fabrication de batteries Li-ion tels que CATL, Panasonic, LGChem, SK Innovation, Samsung (Chine, Corée, Japon) ont aujourd'hui une avance technologique dans le domaine telle qu'il est difficile d'être compétitif en termes de coûts. C'est pour cela qu'une partie de la capacité de production en Europe sera réalisée par les compagnies leaders, grâce à l'implantation d'usines en Europe. Plusieurs projets ont déjà vu le jour, comme le montre le Tableau 2 (données de 2018)<sup>14</sup>. Depuis lors, d'autres projets ont été annoncés comme par exemple TESLA qui a lancé une usine de production en Allemagne.

---

<sup>13</sup> <https://www.eba250.com/>

<sup>14</sup> Tsiropoulos, I., Tarvydas, D., Lebedeva, N., *Li-ion batteries for mobility and stationary storage applications – Scenarios for costs and market growth*, EUR 29440 EN, Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2018, ISBN 978-92-79-97254-6, doi:10.2760/87175, JRC113360

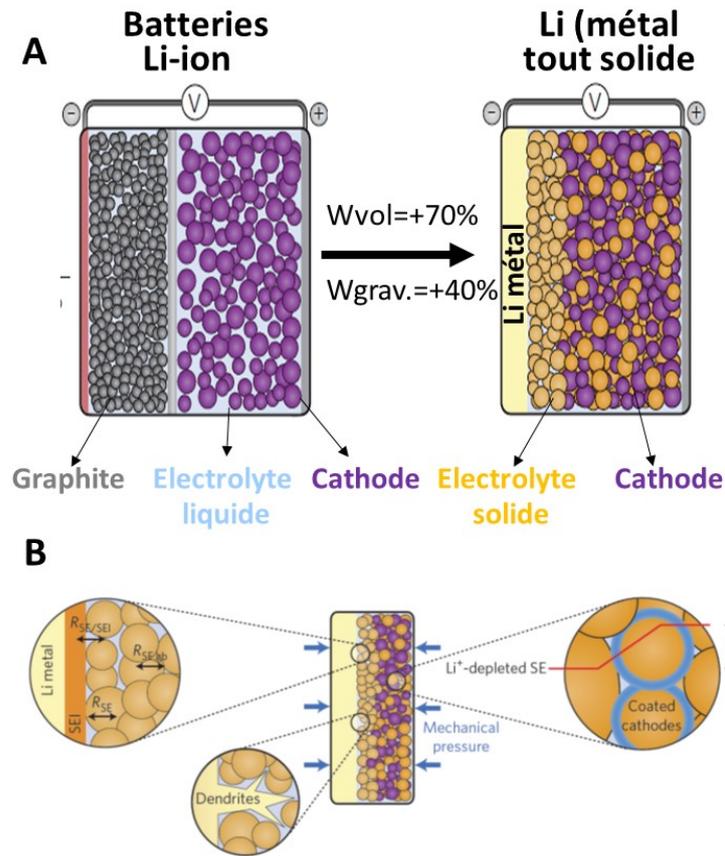
Manufacturing	Company name	Capacity, GWh	Headquarters
<b>Currently operating facilities</b>			
Hungary	Samsung SDI Co Ltd	2	South Korea
UK	Nissan	1.4-1.5	Japan <sup>(2)</sup>
France	Bolloré SA	0.5	France
Germany	Leclanche GmbH	0.1	Switzerland
France	SAFT	0.06 <sup>(3)</sup>	France
Finland	European Batteries Oy	0.03	Finland
Germany	Custom Cells	0.02	Germany
<b>Facilities under construction, expected to begin production by 2021</b>			
Poland	LG Chem Ltd	4 (2019), up to 9-12	South Korea
Italy	SERI (FAAM)	0.2 (2019)	Italy
<b>Announced facilities, expected to begin production after 2021</b>			
Sweden	NorthVolt AB	8 (2020), 32 (2023)	Sweden
Hungary	SK Innovation	7.5 (2022)	South Korea
Germany	CATL	14 (2022)	China

**Tableau 2** : Fabricants de batteries Européens et capacités de production associée (d'après<sup>15</sup>). Détail des projets de construction d'usines de fabrication de batteries à grande échelle (Gigafactories) et capacités de production associées.

Une autre stratégie pour développer les capacités de production en Europe est de bâtir un projet autour d'une nouvelle technologie de batterie, différente de l'actuelle utilisant les électrolytes liquides. C'est le projet appelé « Airbus des batteries » porté conjointement par la France et l'Allemagne autour de plusieurs industriels dont, pour l'instant, SAFT (Total) pour la fabrication de batteries et Peugeot côté Français. Ce projet a reçu le soutien officiel de l'Union Européenne fin 2019 au travers d'une aide de plusieurs milliards d'euros. Le projet s'articule autour du développement de la technologie tout solide, c'est-à-dire dans la fabrication de batteries où l'électrolyte liquide est remplacé par un électrolyte solide, organique (polymère) ou inorganique (céramique). Une usine pilote a été inaugurée à Nersac en début d'année 2020, et deux usines de production vont voir le jour (une en Allemagne, et une en France) dans les prochaines années. On ne peut que se réjouir de voir notre pays et nos industriels impliqués dans ce projet majeur de l'Union européenne, et c'est une reconnaissance de l'expertise technique et scientifique développée dans le domaine.

<sup>15</sup> Tsiropoulos, I., Tarvydas, D., Lebedeva, N., *Li-ion batteries for mobility and stationary storage applications – Scenarios for costs and market growth*, EUR 29440 EN, Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2018, ISBN 978-92-79-97254-6, doi:10.2760/87175, JRC113360

L'intérêt de la technologie tout-solide réside dans la possibilité d'utiliser le lithium métal comme électrode négative - et donc d'augmenter la densité d'énergie - puisque les dendrites sont théoriquement bloquées par le solide ionique. Elle n'est cependant pas nouvelle : BlueSolutions (France) a été un des pionniers dans le domaine sur la base des travaux développés par Michel Armand et développe depuis des années des batteries Li-métal polymère tout solide en autres pour la mobilité électrique type bus et le stationnaire. ~~programme AutoLib~~. Dans ces batteries, les ions  $\text{Li}^+$  sont transférés d'une électrode à l'autre par un polymère solide conducteur ionique ; un exemple de polymère est le poly-oxyde d'éthylène. La température de la batterie est maintenue aux alentours de 70-80°C pour assurer au polymère une conductivité ionique suffisante. Le problème de ce type de polymère reste la stabilité limitée en potentiel, ce qui exclut les cathodes de types NMC ou NCA. BlueSolutions (groupe Bolloré) illustre parfaitement le savoir-faire français dans le domaine et sera certainement un des acteurs majeurs du développement futur de cette technologie. La Figure 8 A compare une batterie Li-ion classique à électrolyte liquide avec une batterie tout solide. L'utilisation du lithium métal permet d'augmenter la densité d'énergie massique de 40% avec un gain en énergie volumique de 70%. L'utilisation d'un électrolyte solide permet également un gain en sécurité puisque ces derniers sont plus stables en température. L'électrolyte solide peut également être non organique, à base de composés solides de type oxydes céramiques ou de sulfures conducteurs aux ions  $\text{Li}^+$ . Ces dernières années, des avancées très importantes ont été faites dans le domaine avec la découverte de composés sulfures de la famille des thio-LISICON (par exemple  $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ ) ayant des conductivités ioniques aux ions  $\text{Li}^+$  proches des liquides ( $20 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  à  $T_{\text{amb}}$ ). Même si leurs conductivités restent plus faibles, les oxydes ne sont pas en reste avec la famille des grenats (type  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  par exemple, LLZO).



**Figure 8** : Batterie Li-ion classique à électrolyte liquide (droite) et batterie Li-ion tout solide (gauche)<sup>16</sup>.

Pour autant, si la technologie tout solide est une solution pour augmenter la densité d'énergie et la sécurité des batteries, elle soulève également plusieurs problèmes qu'il faudra résoudre pour arriver à développer ces batteries. La Figure 8B résume quelques-uns de ces défis techniques et scientifiques, avec en premier lieu le problème de la stabilité des interfaces. Tout d'abord, la cathode (électrode positive) est maintenant une électrode composite solide, qui doit être réalisée en optimisant la surface de contact cathode / électrolyte et en assurant une percolation électronique dans l'ensemble du composite (additifs carbonés). Ensuite, les électrolytes sulfures ne sont pas stables au potentiel de fonctionnement des électrodes positive et négative. Il faudra donc développer des couches d'interfaces entre la négative (feuille de Li) et l'électrolyte, ainsi qu'entre la positive (grains) et l'électrolyte. Si les oxydes céramiques de type LLZO sont plus stables, ils présentent en revanche des impédances de contact élevées lorsqu'ils sont mis en contact avec le Li ou la poudre de matériau cathodique. Il faut là aussi

<sup>16</sup> Janek, J., Zeier, W. A solid future for battery development. *Nat Energy* **1**, 16141 (2016)

utiliser des couches d'interfaces (dépôt lithiophile à la négative) entre l'électrolyte solide et les matériaux d'électrode. Le module d'Young élevé des électrolytes solides - particulièrement vrai pour les oxydes - entraîne la formation de fissures durant le cyclage suite aux variations volumiques et il faut maintenir le système sous pression mécanique pour assurer la cohésion. Ces micro-fissures dans l'électrolyte peuvent conduire à la propagation de dendrites de Li métal entre les deux électrodes. Enfin, le passage de la technologie liquide au tout solide va nécessiter aussi une adaptation des outils de production industriel.

Les défis associés à la technologie des batteries Li tout-solide sont importants mais ils sont à la hauteur de l'enjeu : développer une production européenne de batteries pour assurer une certaine « indépendance énergétique » pour faire face aux besoins dans le domaine de la mobilité électrique puis à ceux du stockage stationnaire. Il y a une opportunité unique et le soutien de l'Europe au projet franco-allemand est un signal fort dont nous devons nous réjouir, et faire en sorte que cette initiative soit couronnée de succès. Ce projet industriel majeur pourra s'appuyer sur une recherche de qualité qui s'est structurée au sein du réseau sur le stockage électrochimique de l'énergie (RS2E, [www.energie-rs2e.com](http://www.energie-rs2e.com)). Coordonné par J. M. Tarascon (Collège de France) et Patrice Simon (Université Paul Sabatier, Toulouse), le RS2E rassemble une vingtaine d'industriels et quinze laboratoires académiques dans le domaine du stockage électrochimique de l'énergie et travaille sur l'ensemble des différentes chimies présentées ci-dessus.