

# Electrochimie des accumulateurs au Lithium Ionique

Et notamment le  $LiFePO_4$

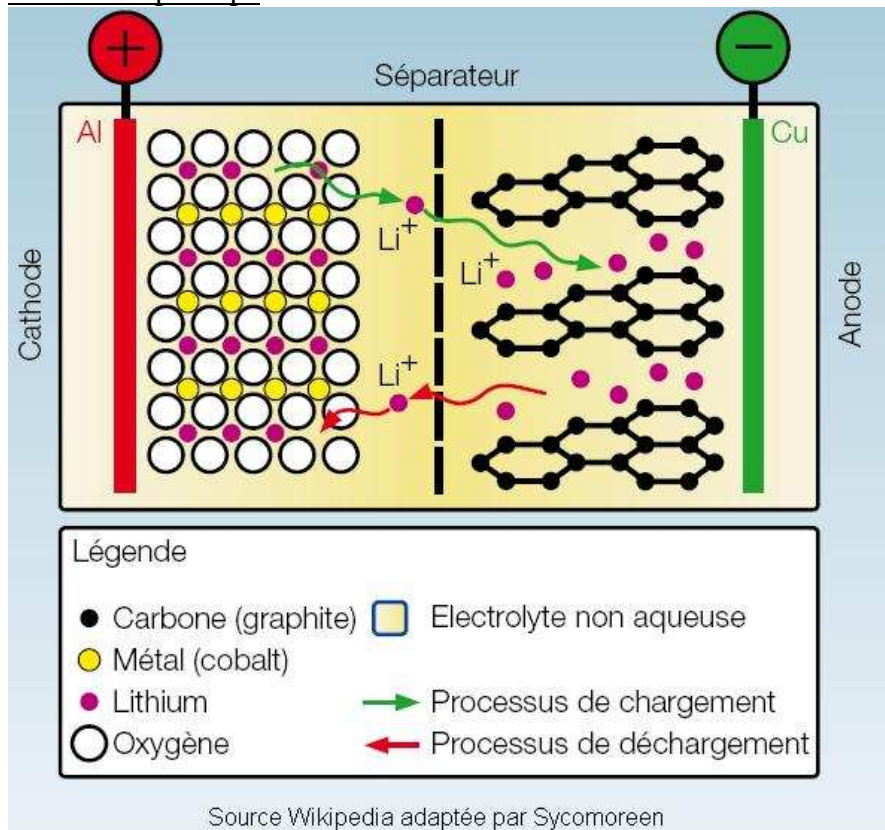
Juillet 2012



**SYCOMOREEN**

<http://sycomoreen.free.fr>

## Schéma de principe



SYCOMOREEN autorise pour ce document toute reproduction dans le cadre de recherches scientifiques à but non lucratif, ou d'activités scolaires et pédagogiques



↵ A gauche : structure générale d'un accumulateur Lithium ionique (Li-ion) de type  $LiCoO_2$ , mais valable aussi pour les autres variantes

- $LiMnO_2$
- $LiFePO_4$
- Lithium-Métalloxyde

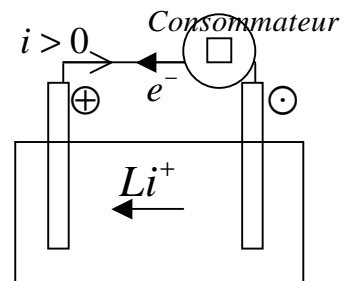
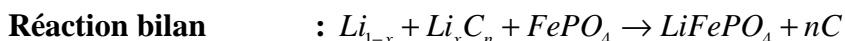
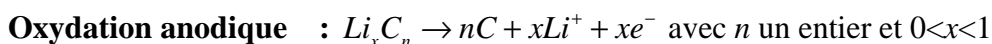
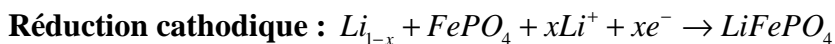
**Cathode :** Matrice cristallographique en métal oxydé. Les variantes industrialisées sont  $CoO_2$  (dioxyde de cobalt),  $MnO_2$  (dioxyde de Manganèse) et  $FePO_4$  (phosphate de fer, utilisé par *CATHI*). Un collecteur en aluminium canalise le flux électronique généré ou absorbé par cette électrode qui est le pôle positif de la batterie.

**Anode :** Matrice cristallographique en graphite. Un collecteur en cuivre canalise le flux électronique généré ou absorbé par cette électrode qui est le pôle négatif de la batterie.

**Electrolyte :** solvant aprotique organique (souvent des carbonates d'alkyles) avec des sels de Lithium dissous (souvent  $LiPF_6$ ). Il existe une alternative aux électrolytes liquides : les polymères gélifiés à fluorure de polyvinyl (batterie « Li-Po »). Dans les 2 cas, le milieu est conçu pour favoriser la migration des ions lithium  $Li^+$  entre la cathode et l'anode.

**Tension :** environ 3,3V pour le  $LiFePO_4$  ou 3,6V pour le  $LiCoO_2$  ou 3,8V pour le  $LiMnO_2$

## Réactions chimiques pour la décharge (sur l'exemple du $LiFePO_4$ )



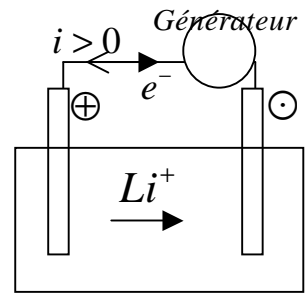
**Commentaires :** la décharge s'accompagne de la formation de  $LiFePO_4$  à la cathode tandis que le graphite de lithium se sépare en carbone et en cation  $Li^+$  à l'anode. Les édifices cristallographiques formés entre le Lithium, les oxydes métalliques et le carbone sont encore mal connus : ils s'interprètent pas un processus d'intercalation des éléments Lithium, aussi bien ioniques qu'atomiques. Pour les nombres d'oxydation, le Lithium est réduit à la cathode en passant de +I à 0, tandis qu'il est oxydé à l'anode en passant de 0 à +I. Ainsi la migration de  $x$  cations Lithium engendre le transfert de  $x$  électrons de l'anode vers la cathode.

## Réactions chimiques pour la charge (sur l'exemple du LiFePO<sub>4</sub>)

**Oxydation cathodique :**  $LiFePO_4 \rightarrow Li_{1-x} + FePO_4 + xLi^+ + xe^-$

**Réduction anodique :**  $nC + xLi^+ + xe^- \rightarrow Li_xC_n$  avec  $n$  un entier et  $0 < x < 1$

**Réaction bilan :**  $LiFePO_4 + nC \rightarrow Li_{1-x} + Li_xC_n + FePO_4$



**Commentaires :** la charge s'accompagne de la destruction de LiFePO<sub>4</sub> à la cathode tandis que le graphite de lithium se forme à l'anode. Le processus d'intercalation des éléments Lithium, aussi bien ioniques qu'atomiques, se fait en sens opposé par rapport à la décharge. Pour les nombres d'oxydation, le Lithium est réduit à l'anode en passant de +I à 0, tandis qu'il est oxydé à la cathode en passant de 0 à +I. Ainsi la migration de  $x$  cations Lithium engendre le transfert de  $x$  électrons de la cathode vers l'anode.

## Remarques et perspectives sur les accumulateurs au Lithium ionique

**Concernant le LiFePO<sub>4</sub> :** Cette version a une tension un peu plus faible (~3,3 V) mais demeure plus sûre, moins toxique et d'un coût moins élevé. (le cobalt, le nickel, ou le manganèse sont onéreux). De plus, le phosphate de fer est aisément recyclable. Sur le plan chimique, cette cathode est très stable et ne relâche pas d'oxygène pouvant provoquer des feux de Lithium dans les batteries LiCoO<sub>2</sub> et LiMnO<sub>2</sub>.

**Une gamme d'accumulateurs très variée :** les accumulateurs lithium ioniques ne sont pas liés à un couple électrochimique précis. Tout matériau *par intercalation* capable d'accueillir des ions et/ou atomes de lithium peut être à la base d'une technologie lithium-ion. Ainsi les accumulateurs Li-Ion se distinguent :

- par le matériau de leur cathode (choix très nombreux de métaloxides)
- par le matériau de leur anode : souvent graphite/graphène, mais la recherche est soutenue en la matière (Silicium amorphe, Titanate de Lithium Li<sub>5</sub>T<sub>4</sub>O<sub>12</sub>, dioxyde d'étain SnO<sub>2</sub>, divers nanocristaux expérimentaux...)
- par l'électrolyte ou le polymère de migration des cations Li<sup>+</sup>
- à cela s'ajoutent parfois des technologies transversales comme la batterie LMP (Lithium métal polymère) utilisant des microfiches de Lithium métallique, d'isolant, d'électrolyte (la batterie Batscap développée pour la Bolloré Blue Car).

Ceci explique la grande variété de batteries au Lithium ionique existantes, alors qu'auparavant, les batteries au plomb ou au Nickel n'ont connue que peu d'évolutions et/ou variantes (citons les évolutions électrolytiques du Pb Gel et Verre absorbant ; le Nickel Métal Hydrure (NiMH) pour remplacer le cadmium ; plus original, la ZEBRA à sels fondus de Sodium et Chlorure de Nickel).

**Quels traits d'union ?** Ce qui distingue néanmoins toutes les batteries Lithium, c'est la forte densité d'énergie massique/volumique, mais aussi leur grande fragilité à toute surtension, sous-tension ou courants trop forts. En effet, cela dégrade **de manière irréversible** soit la cathode, soit l'anode, soit l'électrolyte/polymère. Il faut donc absolument une électronique performante de contrôle et rééquilibrages permanents des batteries (appelée BMS : Batteries' Managing System) ; **cela pénalise le Lithium dans le domaine automobile** puisque ses applications requièrent de très forts courants à l'accélération et au freinage régénératif, et des recharges et décharges complètes pour l'autonomie.

**Une bonne autonomie ?** Malgré tout, les densités d'énergies restent bien trop faibles par rapport aux hydrocarbures. Par exemple, pour avoir l'équivalent d'énergie mécanique fournie par la combustion d'un kg d'essence (environ 3 kWh mécaniques), il faut avoir environ 30 kg de batterie au Lithium. En d'autres termes, **un plein de 50 L d'essence équivaut à 1 500 kg de batteries au Lithium.**

Ainsi Sycomoreen préconise la triple hybridation NiCad / LiFePO<sub>4</sub> / Hydrocarbures.