

Tim Rörig, Florian Ribbeck et Stoyan Stoyanov (de g. à d.) travaillent en tant que chercheurs à l'Institut Fraunhofer ILT. Figure: Fraunhofer ILT

Batteries à électrolyte solide : du laboratoire à la production industrielle

Les procédés laser, une technologie clé

Florian Ribbeck, Stoyan Stoyanov

RÉSUMÉ

Les batteries lithium-ion constituent la norme en matière de stockage d'énergie électrique, que cela soit pour des applications dans le cadre de l'électronique grand public, de la mobilité électrique ou encore des systèmes de stockage stationnaires. Elles ont connu des progrès considérables ces dernières années, mais cette technologie atteint désormais certaines limites physiques. La densité énergétique n'augmente plus que lentement, la sécurité reste limitée en raison de l'utilisation d'électrolytes liquides, et la dépendance en termes de matières premières critiques, telles que le nickel, le manganèse ou le cobalt, persiste. Les batteries à électrolyte solide sont donc considérées comme la prochaine génération de dispositifs de stockage électrochimiques. Elles promettent des densités énergétiques plus élevées (figure 1), une sécurité accrue, une plage de températures plus large grâce aux électrolytes solides, ainsi que de nouvelles possibilités en matière de conception des cellules (figure 2).

Les batteries à électrolyte solide n'ont toutefois pas encore atteint le stade de la matu-

rité industrielle. Les matériaux tels que le lithium métallique et les électrolytes à base de sulfures nécessitent de nouvelles stratégies en matière de procédés, et leur fabrication exige des investissements dans des environnements spécialisés sous atmosphère inerte ou en salle sèche. Dans ce contexte, les procédés laser peuvent jouer un rôle déterminant, notamment grâce au frittage sélectif des électrolytes solides, à la structuration ciblée des interfaces et à la découpe sans contact des métaux ductiles. Ils pourraient ainsi s'imposer en tant que technologie clé pour passer de la cellule de laboratoire à la batterie à électrolyte solide produite à l'échelle industrielle.

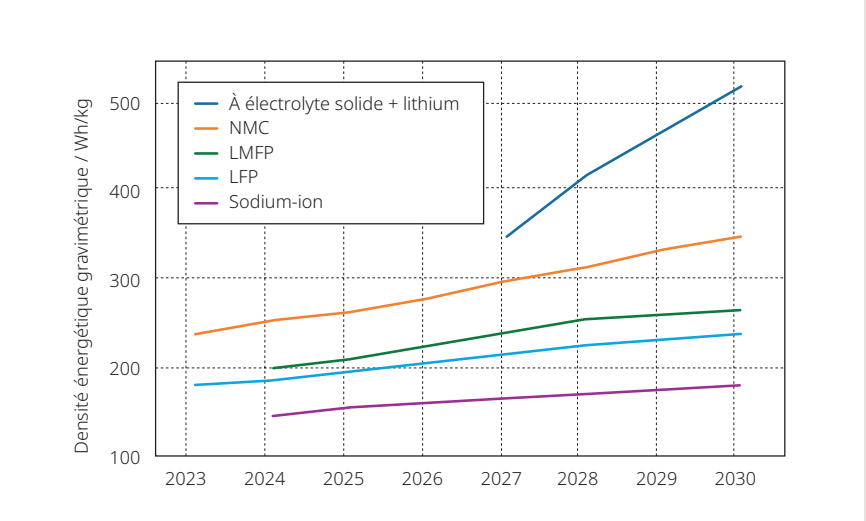


Figure 1 Évolution de la densité énergétique gravimétrique des cellules jusqu'en 2030 pour différents types de batteries.
Figure: Fraunhofer ILT

Potentiels et applications

Divers fabricants travaillent actuellement au développement de cellules à électrolyte solide. Des entreprises asiatiques telles que Toyota, BYD, Samsung SDI et SVOLT ont publié des calendriers ambitieux prévoyant des productions pilotes à partir de 2027. Des constructeurs automobiles européens tels que Mercedes-Benz et Stellantis testent également, avec leurs partenaires, des concepts de cellules semi-solides, tandis que Nissan construit déjà une usine pilote à Yokohama. La technologie se rapproche donc de la mise en œuvre industrielle.

« Le principal avantage des batteries à électrolyte solide réside dans leur sécurité intrinsèque », explique le physicien Stoyan Stoyanov, membre du groupe « Cutting » de l'Institut Fraunhofer pour les technologies laser (ILT). « L'absence d'électrolyte liquide élimine les risques de fuite ou d'incendie d'origine thermique. De plus, la grande stabilité mécanique de nombreux électrolytes solides restreint la formation de dendrites de lithium, qui constituent la principale cause des courts-circuits internes dans les cellules conventionnelles. »

Outre la sécurité, c'est surtout la densité énergétique plus élevée qui suscite l'intérêt. Avec leur capacité spécifique de 3860 mAh/g, les anodes en lithium métallique surpassent largement les anodes en graphite. Associées à des électrolytes solides minces, elles permettent d'améliorer l'autonomie tout en réduisant le poids, un facteur décisif pour la mobilité électrique et l'aéronautique.

Les premières applications concernent les domaines où la sécurité et les performances sont essentielles: dans l'aéronautique et le spatial, le sport automobile, la technologie médicale ou encore

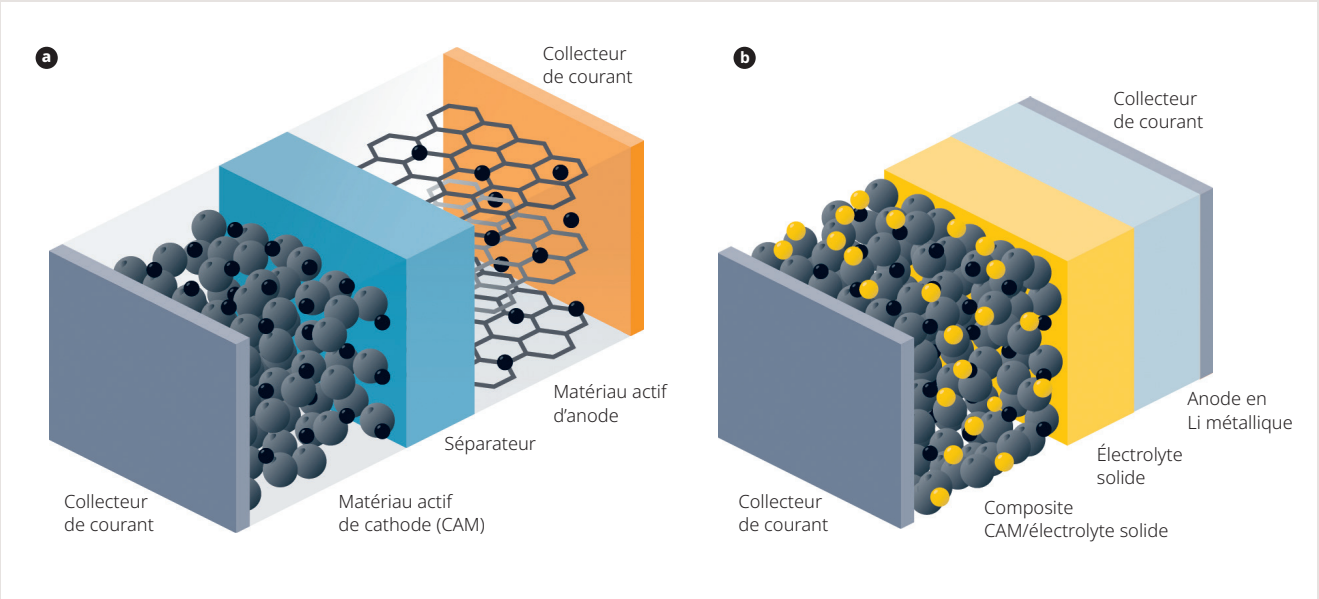


Figure 2 Comparaison de la structure des cellules: **a)** cellule lithium-ion à électrolyte liquide, et **b)** cellule à électrolyte solide.
Figure: Fraunhofer ISI

les systèmes de stockage de données hautement sécurisés. Dans ces secteurs, la densité énergétique plus élevée justifie la complexité du procédé de fabrication. Pour les marchés de masse, la compétitivité économique reste pour l'instant limitée. L'infrastructure de production est en cours de mise en place, et les systèmes lithium-ion conventionnels continuent de se développer en parallèle. « Les batteries à électrolyte solide coexisteront encore un certain temps avec les cellules lithium-ion conventionnelles et seront surtout utilisées dans les secteurs particulièrement exigeants, tels que le secteur des véhicules haut de gamme dans l'industrie automobile », estime Stoyan Stoyanov.

Les défis de la fabrication

Bien que très prometteuses, les batteries à électrolyte solide se heurtent à d'importants obstacles en ce qui concerne leur production industrielle. La réalisation des anodes en lithium métallique, en particulier, est complexe : bien que ce matériau soit attractif en raison de sa capacité spécifique élevée, il s'avère extrêmement sensible lors de sa transformation. Il réagit fortement avec l'oxygène et l'humidité, forme facilement des couches de passivation et peut s'enflammer sous l'effet de contraintes mécaniques. Les procédés conventionnels de découpe ou de laminage atteignent ici donc rapidement leurs limites.

Les électrolytes solides représentent eux aussi des défis majeurs. Les matériaux céramiques à base d'oxydes, tels que le LLZO (lithium lanthanum zirconium oxide), doivent être frittés à environ 1200 °C. Ce procédé entraîne souvent des pertes de lithium ainsi que la formation de phases secondaires qui réduisent la conductivité ionique. Ces pertes constituent non seulement un problème technologique, mais aussi économique, car elles rendent inutilisables des matières premières onéreuses. L'utilisation de « poudres sacrificielles » permet certes de compenser partiellement ces effets, mais le procédé demeure complexe et sensible aux moindres variations.

« L'interface entre l'électrolyte et l'anode constitue un autre point critique », explique Florian Ribbeck, du groupe « High-temperature electrochemistry and functionalized surfaces » du Fraunhofer ILT. « Des résistances de contact élevées réduisent les performances et augmentent le risque d'inhomogénéités lors du dépôt et de la dissolution du lithium. La maîtrise de cette chimie à l'interface est essentielle à la réalisation de cellules stables et durables. »

Au-delà des aspects liés aux matériaux, les conditions de production constituent, elles aussi, un défi majeur. Les batteries à électrolyte solide nécessitent des environnements sous atmosphère inerte ou des salles sèches, ce qui implique des investissements importants dans les infrastructures. Les premières analyses montrent en outre que, lors du déploiement industriel à grande échelle, les taux de rebut peuvent atteindre 30 %, entraînant des pertes se chiffrant en millions par jour.

Même sur les lignes de production de batteries lithium-ion bien établies, le taux de rebut élevé constitue déjà un problème significatif. Pour les cellules à électrolyte solide, ce problème est encore aggravé par l'absence actuelle de filières de recyclage fermées pour ces matériaux, qui ne sont pas encore standardisés. Chaque prototype défectueux entraîne donc non seulement un préjudice économique, mais aussi la perte de matières premières précieuses. « Les procédés laser peuvent contribuer à améliorer la stabilité des procédés et à réduire d'emblée les rebuts », ajoute Florian Ribbeck.

Frittage laser des électrolytes solides

L'un des axes de recherche du Fraunhofer ILT porte sur la réalisation d'électrolytes solides céramiques à base d'oxydes, tels que le LLZO. Ce matériau est considéré comme particulièrement prometteur en raison de sa grande stabilité électrochimique vis-à-vis des anodes en lithium métallique ainsi que de sa moindre sensibilité aux conditions environnementales, comparativement aux électrolytes contenant des sulfures.

« Au Fraunhofer ILT, nous étudions la manière dont le rayonnement laser peut être utilisé en tant que source d'énergie localisée hautement dynamique pour densifier des couches de LLZO de manière ciblée », explique Florian Ribbeck. « L'avantage réside dans un échauffement rapide associé à un refroidissement contrôlé. Cela permet de réduire les pertes de lithium et d'éviter certaines incompatibilités thermiques au sein de la cellule. »

Les premières expériences montrent des densifications homogènes, même si la formation de fissures et les délaminations restent des thèmes de recherche majeurs. Outre le LLZO, les chercheurs étudient également des électrolytes de type NASICON (natrium super ionic conductor) tels que le LATP (lithium aluminium titanium phosphate), qui présentent des exigences similaires en termes de procédés, mais des domaines de stabilité différents.

Structuration laser pour améliorer les interfaces

Outre la densification des couches d'électrolyte, la qualité de l'interface avec l'anode en lithium métallique est déterminante pour les performances des cellules à électrolyte solide. « C'est là que se manifestent souvent des résistances de contact élevées qui limitent le comportement électrochimique », explique Tim Rörig, du groupe « Surface Technology » du Fraunhofer ILT. « De plus, la faible mouillabilité des surfaces céramiques complique le dépôt homogène de lithium. »

Tim Rörig et Florian Ribbeck cherchent donc à optimiser ces interfaces grâce à une structuration laser ciblée. Ils utilisent des impulsions laser ultracourtes, de l'ordre de la femtoseconde, pour graver des microstructures à la surface de l'électrolyte solide (figure 3). Ces structures augmentent la surface de contact effective et favorisent une répartition plus homogène du courant, ce qui pourrait permettre de réduire l'impédance de l'interface. « Nous avons démontré qu'il était possible de réaliser des structures d'environ 30 µm de manière reproductible », explique Tim Rörig.

Les résultats obtenus jusqu'à présent mettent toutefois également en évidence la complexité de l'interaction. Alors que dans certains cas, les surfaces structurées ont présenté un meilleur mouillage, la résistance totale de la cellule a aussi parfois augmenté. Des modifications de la structure cristalline ainsi que des défauts liés au procédé pourraient en être la cause.

Les chercheurs caractérisent actuellement les modifications structurelles du réseau cristallin dues à la gravure laser à l'aide de la spectroscopie Raman et d'autres méthodes analytiques. Ils étudient également le placage ciblé de lithium afin de mieux contrôler le contactage, ainsi que des concepts de « batteries sans anode », dans lesquelles le lithium n'est déposé qu'au cours du premier processus de charge.

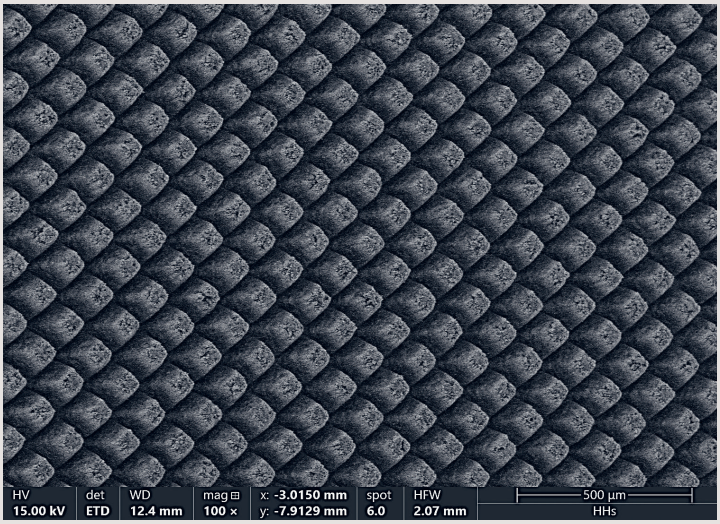


Figure 3 Image MEB (microscopie électronique à balayage) d'une microstructure réalisée à l'aide d'un laser à impulsions ultracourtes sur la surface d'un électrolyte solide. Figure : Fraunhofer ILT

Découpe laser des électrodes en lithium métallique

Un autre axe de recherche prioritaire du Fraunhofer ILT porte sur la découpe des feuilles de lithium métallique destinées à être utilisées en tant que matériau d'anode. « Le lithium métallique est considéré comme un composant essentiel de la prochaine génération de cellules à haute densité énergétique, mais il pose d'importants défis en termes de technologie de fabrication », explique Stoyan Stoyanov. « Ce matériau présente une faible rigidité, une forte adhérence et une réactivité élevée. Les procédés mécaniques conventionnels, tels que les couteaux circulaires ou le poinçonnage, conduisent rapidement à des bavures, à l'encrassement des outils et à des arêtes de coupe irrégulières. » De plus, les moyens mécaniques ne permettent de réaliser que des géométries de coupe linéaires, ce qui limite fortement la flexibilité dans la conception des cellules. La technologie laser ouvre ici de nouvelles perspectives. En tant que procédé sans contact et sans usure, elle permet une découpe précise tout en offrant une grande liberté géométrique.

Cependant, tant les procédés mécaniques que laser nécessitent une mise en œuvre exclusivement dans des atmosphères inertes ou des salles sèches. Celles-ci sont indispensables pour manipuler le lithium en toute sécurité, mais s'accompagnent de défis spécifiques en matière de procédés. « L'argon est particulièrement adapté, car il empêche l'oxydation et permet ainsi d'obtenir des arêtes régulières, mais il est onéreux », explique Stoyan Stoyanov. « L'azote est nettement moins cher, mais il entraîne la formation de nitrures de lithium. La présence d'humidité provoque quant à elle la formation d'oxydes et d'hydroxydes. » Ces produits de réaction chimique augmentent la consommation énergétique du procédé et peuvent également altérer les propriétés électrochimiques de l'électrode.

Des études visant à mettre au point des environnements de procédé moins onéreux tout en contrôlant mieux les interactions à la surface du lithium sont déjà en cours. « Ces approches n'en sont toutefois qu'à leurs débuts. Dans notre propre démonstrateur de laboratoire, nous misons sur une atmosphère d'argon pur avec un point de rosée inférieur à -70 °C. D'autres environnements gazeux peuvent toutefois également être réalisés. »

Un défi supplémentaire consiste à éviter les particules et les projections pouvant être générées lors de la découpe laser : elles nuisent à la qualité de la surface et entraînent des défauts dans l'assemblage ultérieur des cellules. C'est pourquoi Stoyan Stoyanov et son équipe développent des procédés visant à contrôler l'ablation de manière ciblée et à évacuer efficacement les émissions.

Les lasers à impulsions ultracourtes, de l'ordre de la picoseconde, constituent une option permettant d'obtenir des arêtes de coupe de haute qualité, exemptes de bavures critiques, et présentant une zone affectée par la chaleur minimale. L'équipe étudie également des options moins onéreuses et plus simples à intégrer sur le plan technologique, telles que l'utilisation de lasers nanoseconde, qui permettent d'atteindre une qualité de coupe acceptable tout en réduisant les coûts d'investissement. Parallèlement, les chercheurs travaillent sur des concepts

visant à intégrer les procédés laser dans des environnements de production évolutifs, notamment à l'aide de mini-environnements compacts pouvant être purgés de manière ciblée avec un gaz inerte.

Vers une mise en œuvre industrielle

Le passage des batteries à électrolyte solide du laboratoire à la fabrication industrielle nécessite non seulement de nouveaux matériaux, mais surtout des procédés fiables. À cet égard, la production des cellules lithium-ion constitue une référence précieuse. De nombreuses étapes du procédé, de la fabrication des électrodes à la finition en passant par l'assemblage des cellules, sont comparables, même si les exigences sont nettement plus élevées pour les cellules à électrolyte solide.

Les technologies laser sont déjà bien établies dans la fabrication des batteries lithium-ion. Elles sont utilisées pour le «laser slitting», c'est-à-dire la découpe longitudinale précise des feuilles d'électrodes, pour le séchage laser, permettant d'éliminer rapidement les solvants avec une bonne efficacité énergétique, ou encore pour le découpage laser des collecteurs de courant (laser notching). Ces procédés sont en grande partie transposables aux cellules à électrolyte solide. Cependant, les exigences en matière de précision, de pureté et de stabilité des matériaux augmentent considérablement: les particules, les défauts ou les modifications chimiques les plus infimes peuvent nuire au fonctionnement des cellules. Les technologies laser permettent de transposer les chaînes de procédés développées en laboratoire à l'échelle industrielle. Alors qu'aujourd'hui, des taux de rebut élevés et de longues phases de déploiement industriel prédominent encore, les procédés laser peuvent contribuer de manière décisive à garantir la scalabilité et la viabilité économique des batteries à électrolyte solide.

Perspectives

Les batteries à électrolyte solide ne remplaceront pas de sitôt les cellules lithium-ion conventionnelles, même si elles offrent de nouvelles perspectives pour les applications très exigeantes en matière de sécurité et de densité énergétique. «L'aéronautique et le spatial, la technologie médicale, les véhicules hautes performances ou encore les alimentations sans interruption (ASI) pour les centres de données et les hôpitaux sont autant d'exemples où les avantages des électrolytes solides justifient la complexité supplémentaire», estime Stoyan Stoyanov. À moyen ou long terme, la baisse des coûts de production pourrait également permettre à cette technologie d'accéder à des marchés plus larges.

Il s'agit là d'une opportunité pour l'Europe. Alors que le marché de masse des cellules lithium-ion est fortement dominé par les fabricants asiatiques, il n'existe pas encore de monopole industriel bien établi dans le domaine de la technologie à électrolyte solide. Les entreprises et les instituts de recherche ont donc encore la possibilité de se positionner très tôt, de contribuer à l'élaboration des normes et de développer de nouvelles chaînes de valeur.

Auteurs

Florian Ribbeck est collaborateur scientifique et expert en technologies des batteries à l'Institut Fraunhofer ILT.
> Fraunhofer ILT, DE-52074 Aix-la-Chapelle
> florian.ribbeck@ilt.fraunhofer.de

Stoyan Stoyanov est Expert Scientist au sein du groupe «Cutting» de l'Institut Fraunhofer ILT.
> stoyan.stoyanov@ilt.fraunhofer.de

ANZEIGE

