

LES BATTERIES LI-ION, ÉTAT DES LIEUX ET PERSPECTIVES

8^{èmes} journées du stockage d'énergies et du power to gas – Session 3 | Nicolas Guillet

Particularités des batteries Li-ion ?

- Les grandes familles de batteries Li-ion
- comparaison des performances et coûts

Perspectives de développement

- Diminution des prix
- Recyclabilité

Les bonnes pratiques d'utilisation

- Fiabilité et sécurité améliorées

Technologies de rupture envisagées

- Illusions, effets d'annonce ou réalité, comment se faire un avis sur le foisonnement de nouvelles technologies ?



- **Dr Nicolas Guillet (CEA/Liten)**

- CV:

- *Chimie / électrochimie (Univ. Grenoble, INP Grenoble)*
- *Doctorat de sciences en Génie des Procédés (Ecole Nat. Sup. des Mines de St Etienne, France) 1998 – 2001: « Développement de capteurs de gaz haute température pour les applications automobiles »*
- *Post-Doctorat (INRS – Varennes, Canada) 2002 – 2004: « Développement de catalyseurs non nobles pour la réduction de l'oxygène (synthèse de H₂O₂) »*
- *Depuis 2005: Ingénieur de recherche au CEA/Liten; Expert sénior pour le stockage électrochimique*

- Connaissances et expertise

- *Expertise en électrochimie / électrocatalyse*
- *Piles à combustible (synthèse catalyseurs, fabrication d'électrodes, tests et caractérisation)*
- *Systèmes de génération d'hydrogène (PEM / Alcaline)*
- *Systèmes électrochimiques pour la conversion de l'énergie (batteries)*

Contact: nicolas.guillet@cea.fr

Isec
laboratory for ElectroChemical StorageSystèmes
autonomesGestion des réseaux
électriques

Mobilité électrique



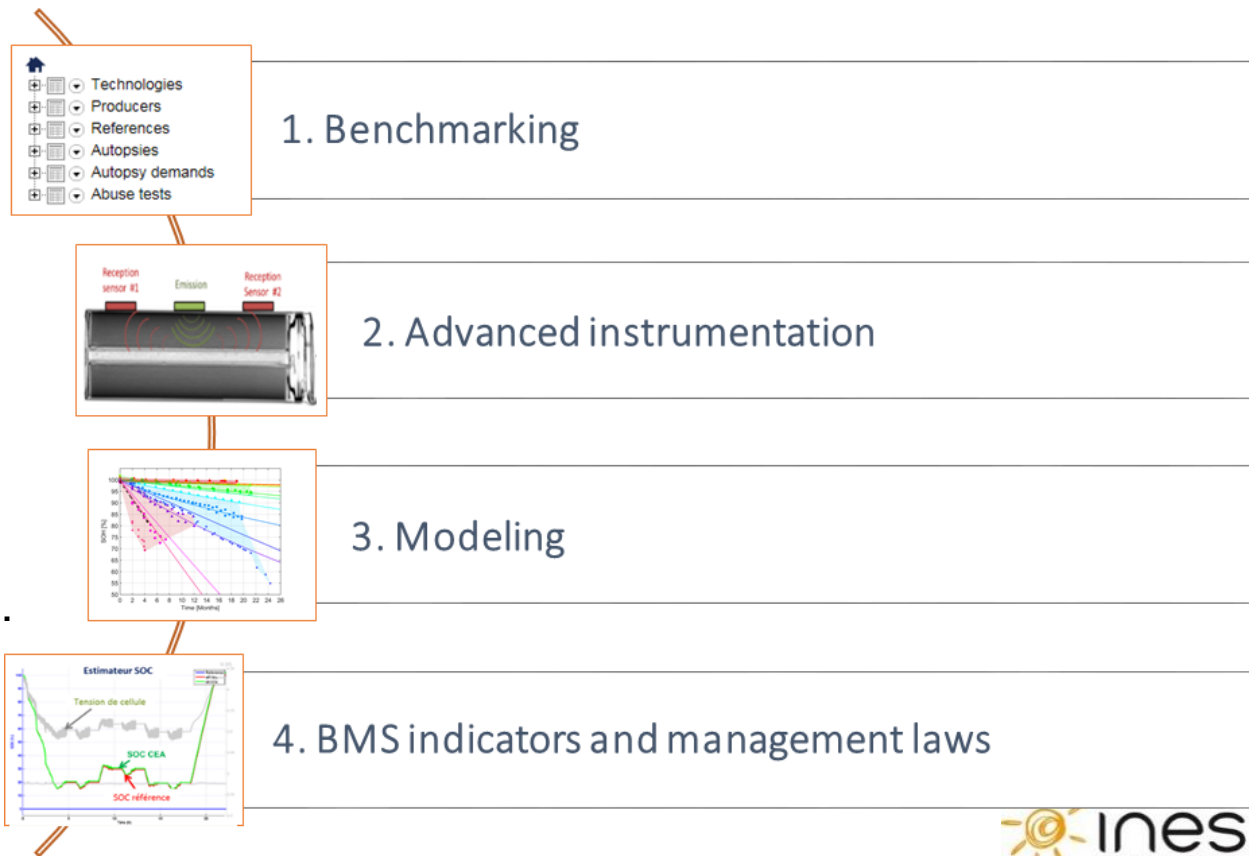
- 1) Sélection des systèmes de stockage les plus appropriés à l'application visée
- 2) Développement de stratégies de gestion des batteries



21 personnes
Electrochimistes,
Modelisateurs, ingénierie
électrique...



Plateforme d'essais
350 voies de cyclage, 2
calorimètres adiabatiques...



PARTICULARITÉS DES BATTERIES LI-ION ?

- Utilisation de composés d'insertions

- Structures cristallines dans lesquelles de petits ions (Li^+) peuvent s'insérer.
- Transport des ions d'une électrode à l'autre (réversible)



- Electrolyte organique

- Sel de lithium (LiPF_6) dans un solvant organique (carbonate)
 - Electrolyte aqueux : 1,3 – 2 V maximum
 - Electrolyte organique : 4,2 V

Énergie X 3

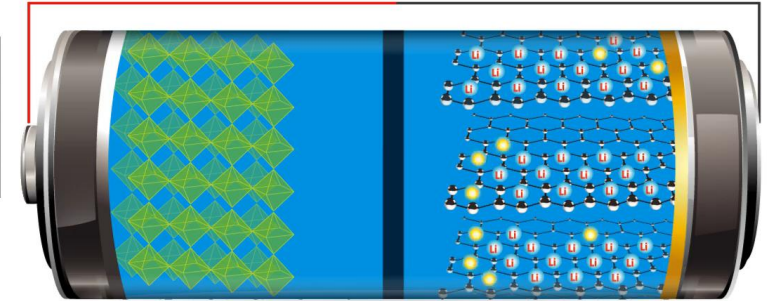
↳ Tension de cellule élevée → forte densité d'énergie

How Lithium-ion Batteries Work

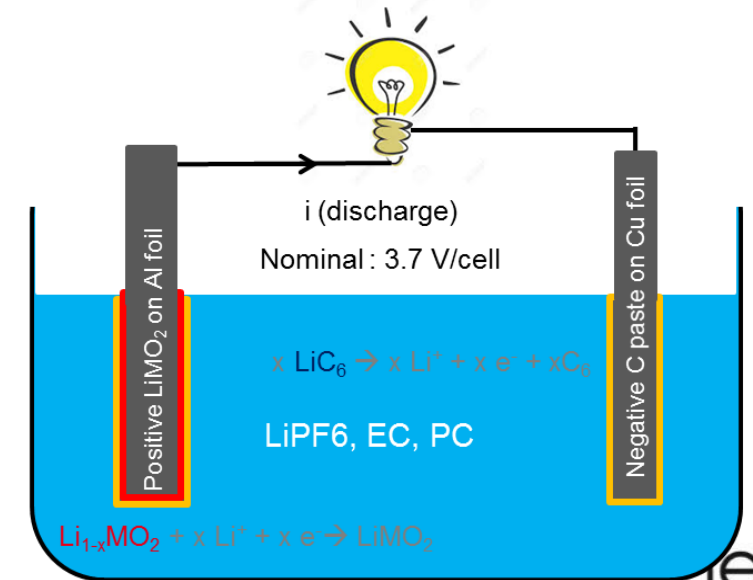
Discharge



Charge
Meter

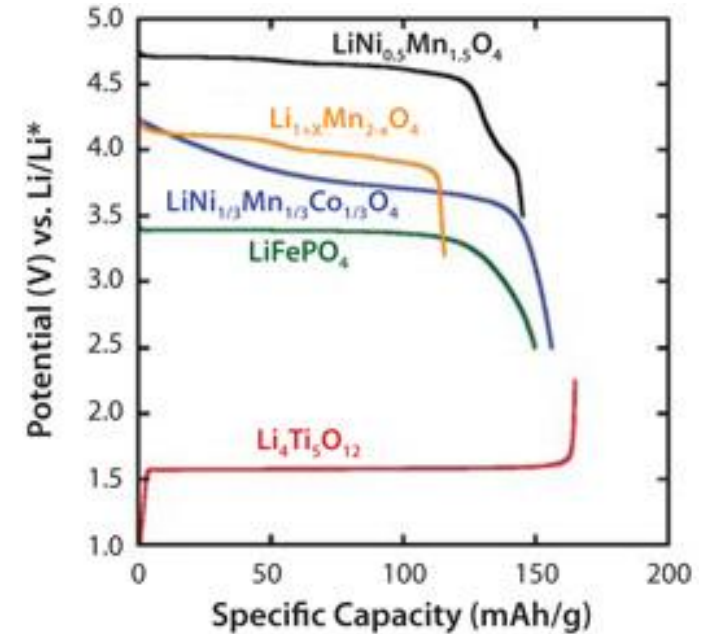
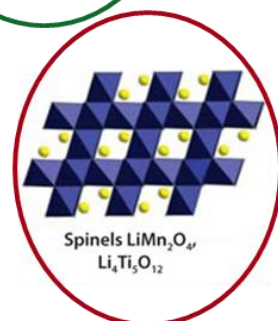
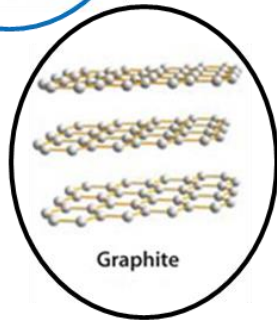
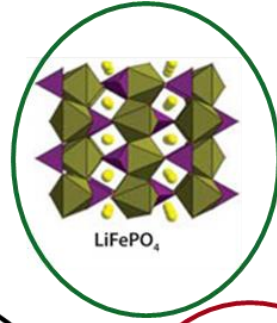
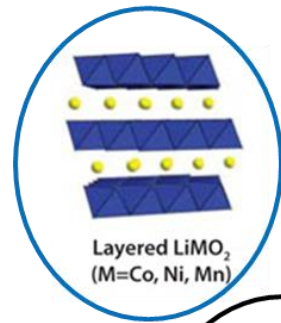
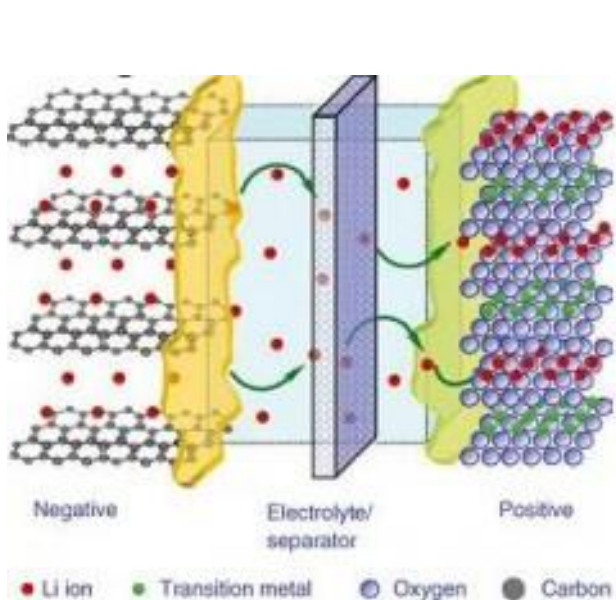


U.S. DEPARTMENT OF
ENERGY | Office of ENERGY EFFICIENCY
& RENEWABLE ENERGY



- Trois grandes familles de batteries Li-ion

- $U_{\text{cell max}} > 4,0 \text{ V}$ (électrodes positive lamellaires, spinelles : LiCO_2 , $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2\dots$ / graphite)
- $U_{\text{cell max}} \sim 3,6\text{V}$ (électrodes positives olivine : LiFePO_4 / graphite)
- $U_{\text{cell max}} < 3,0 \text{ V}$ (électrodes négatives $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)




Evolution du potentiel d'électrodes de différents matériaux au cours de la décharge

↪ Une même appellation pour des batteries très différentes

LES GRANDES FAMILLES DE BATTERIES LI-ION

- Trois grandes familles de batteries Li-ion : comparaison des performances et coûts

	$U_{\text{cell max}} > 4,0 \text{ V}$	$U_{\text{cell max}} \sim 3,6 \text{ V}$	$U_{\text{cell max}} < 3,0 \text{ V}$	Pb-acide
Capacité (Ah/kg)	72	43	33	7,7
Tension nominale de cellule (V)	3.65	3.2	2.4	6
Densité d'énergie (Wh/kg)	260 Wh/kg 200 Wh/L	135 Wh/kg 85 Wh/L	80 Wh/kg 55 Wh/L	46 Wh/kg 120 Wh/L
Prix indicatif cellule cylindrique format 18650 	4,75 € / 13 Wh https://eu.nkon.nl/rechargeable/18650-size/g-inr18650m36-3600mah-10a.html	2,95 € / 5,7 Wh https://eu.nkon.nl/heter-18650-1800mah-5-4a.html?gclid=EAlaIqobChML-C5pKTK3qVhZ3VCh3yGgDVEAQYAiABEgJJKPD_BwE	2,95 € / 3,6 Wh https://www.aliexpress.com/item/10pcs-Lithium-titanate-battery-2-4V-1500mah-18650-LTO-bateria-for-car-lamp-electric-bike-toys/32836879523.html	300 € / 2610 Wh https://webosolar.com/store/en/deep-cycle-batteries/1001-rojan-116h-435-ah-6-volt-flooded-lead-acid-battery.html
Prix indicatif	360 €/kWh	500 €/kWh	830 €/kWh	120 €/kWh
Applications principales	Fortes énergie (VE, appareils portables etc...)	Forte puissance Sécurité	Forte puissance	Batterie de traction décharge profonde

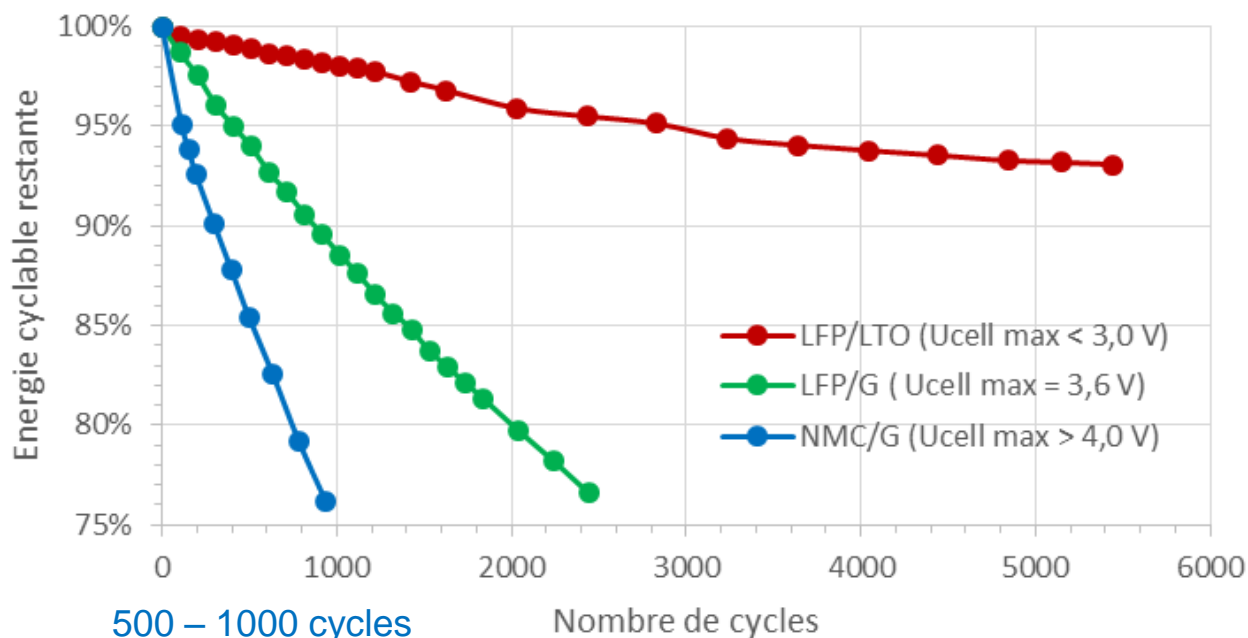
Toutes les chimies peuvent être disponibles dans les différents formats de cellules



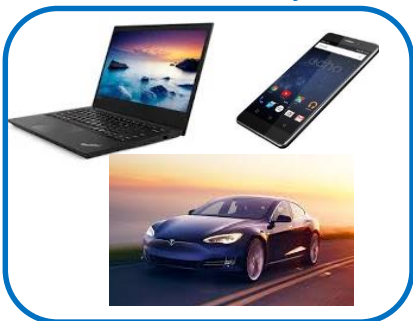
LES GRANDES FAMILLES DE BATTERIES LI-ION

- Trois grandes familles de batteries Li-ion : comparaison des performances et coûts

Comparaison de vieillissement en cyclage à 45 °C



500 – 1000 cycles



2000 – 5000 cycles



> 10000 cycles

Du mal à trouver sa place sur le marché :

Forte puissance
Faible densité d'énergie
Rentabilité à long terme



	> 4,0 V	3,6 V	< 3,0 V	Pb-acide
Prix indicatif (€/kWh)	360	500	830	120
Nombre de cycles complets équivalents	1000	3000	10000	600
Coût du kWh stocké (€)	0,36	0,16	0,083	0,2

➡ Choisir la technologie la mieux adaptée aux besoins

- **Le couteau Suisse du stockage électrochimique**

**AVANTAGES TECHNIQUES**

- Bonne cyclabilité mais dépendante des conditions d'utilisation
- Energie spécifique élevée
- Rendement faradique très élevé et rendement énergétique élevé
- Coûts en forte baisse

INCONVENIENTS / CONTRAINTES TECHNIQUES

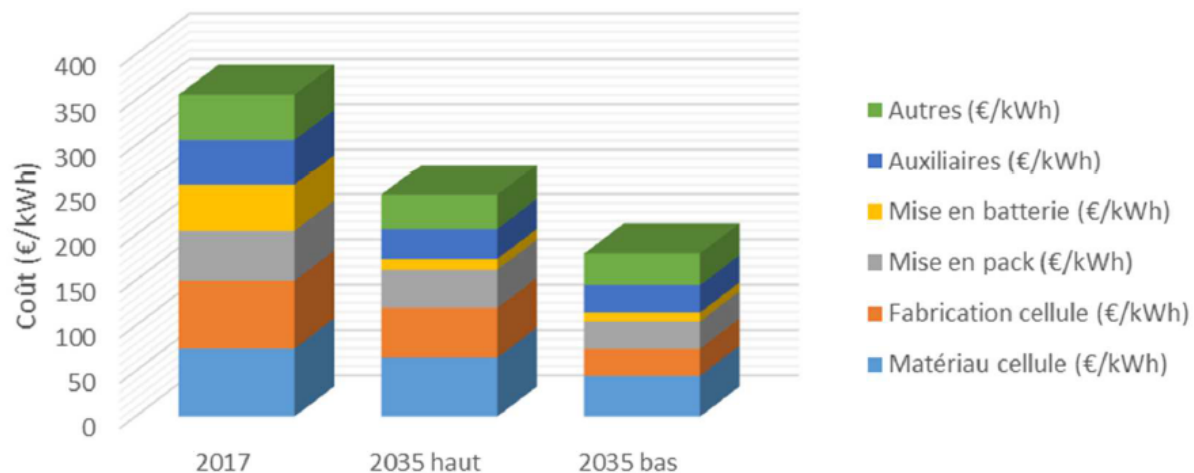
- Sécurité (surcharge, charge à température basse (Li plating), emballage thermique)
- Vieillesse sensible à la température
- Recyclage faible pour le moment

<https://soirmag.lesoir.be/130330/article/2017-12-20/des-batteries-geantes-pour-stocker-lelectricite>

- ↳ **De très nombreux avantages**
- ↳ **Des coûts en baisse progressive**
- ↳ **Des faiblesses qu'il est indispensable de prendre en compte**

- Diminution des prix, fiabilité et sécurité améliorées

Estimations coût fabrication système batterie Lithium-ion
4V (échelle MWh)



PEPS4, FICHES TECHNOLOGIQUES, JUILLET 2018
Informations technico-économiques relatives aux technologies de stockage d'énergies

PARAMETRES ECONOMIQUES		
	2018	2035 (gros systèmes)
CAPEX		
Puissance [€/kW]	150 - 500	70 - 110
Energie [€/kWh _{cap}]	350 - 1000	180 - 245
OPEX		
Puissance [€/kW/an]	/	3,5 - 6,5
Energie [€/kWh _{cap} /an]	13 - 21	6,2 - 6,6

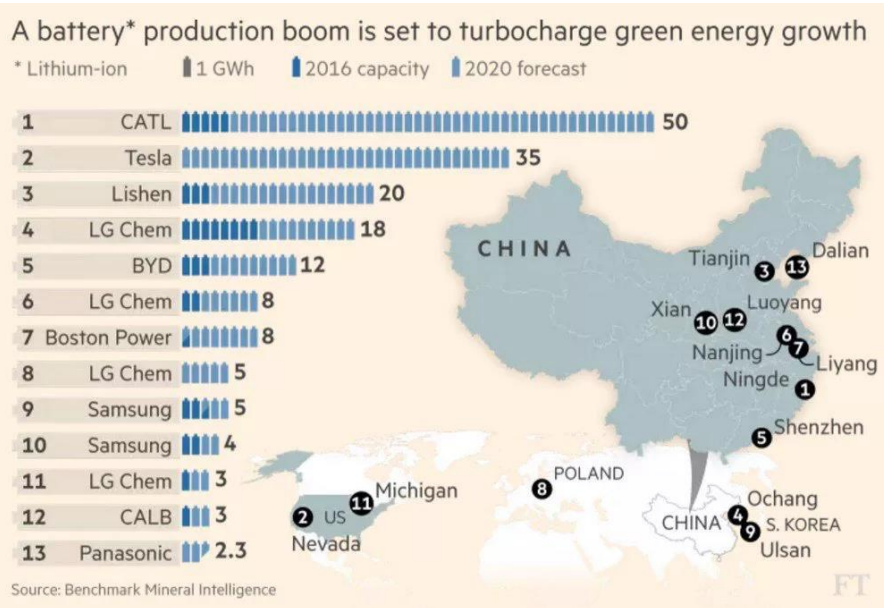
* Batterie Tesla installée en Australie fin 2017 : 100 MW / 129 MWh = 56 M€ (560 €/kW; 434 €/kWh)

<https://www.lesechos.fr/industrie-services/energie-environnement/0302322546401-la-mega-batterie-australienne-de-tesla-sur-la-voie-de-la-rentabilite-2209259.php>

- ↳ LA technologie utilisable pour le stockage de l'énergie
- ↳ Amortir les investissements colossaux de la construction des usines
- ↳ Batteries de seconde vie (après utilisation en véhicule électrique)

- **Diminution des prix :**

La diminution rapide des coûts de fabrication, c'est surtout grâce à ça :



LG Chem invests \$2 bn to build 2nd EV battery plant in China
2018.07.19
<https://pulsenews.co.kr/view.php?year=2018&no=455222>



Battery Fever Grips China's Stock Market, JUNE 18, 2018
<https://www.greentechmedia.com/articles/read/battery-fever-grips-chinas-stock-market>

Pilita Clark "The Big Green Bang: how renewable energy became unstoppable", Financial Times, may 18, 2017
<https://www.ft.com/content/44ed7e90-3960-11e7-ac89-b01cc67cfeec>

- ↳ **Des usines gigantesques & ultramodernes (principalement situés en Chine)**
- ↳ **Investissements énormes (salles anhydres)**
- ↳ **Gains par effet d'échelle de production**

- Diminution des prix :
... mais la réalité c'est aussi cela :
- Production de graphite (électrode négative)

Chemical Purification



Acheson Graphitization



J. Schrooten and D. Ph, "Synthetic Graphite Anode Material Pyrotek Graphite Anode Materials," in *abc Europe*, 2018.

- Exploitation du lithium
- Chimie du Fluor (fabrication du sel LiPF_6)

↳ Questions éthiques / environnementales

- Extraction minière du cobalt (composant de l'électrode positive)



Amnesty International Ltd, 2016. "THIS IS WHAT WE DIE FOR", HUMAN RIGHTS ABUSES IN THE DEMOCRATIC REPUBLIC OF THE CONGO POWER THE GLOBAL TRADE IN COBALT, London (UK). Available at: <https://www.amnesty.org/fr/documents/afr62/3183/2016/en/>.

Amnesty International Ltd, 2017. TIME TO RECHARGE: CORPORATE ACTION AND INACTION TO TACKLE ABUSES IN THE COBALT SUPPLY CHAIN, London. Available at: https://amnestyfr.cdn.prismic.io/amnestyfr%2F4db89ef9-168e-458f-9ff4-02d4fb280a03_time+to+recharge+report.pdf.

- **Recyclabilité** : Directive européenne 2006/66/CE

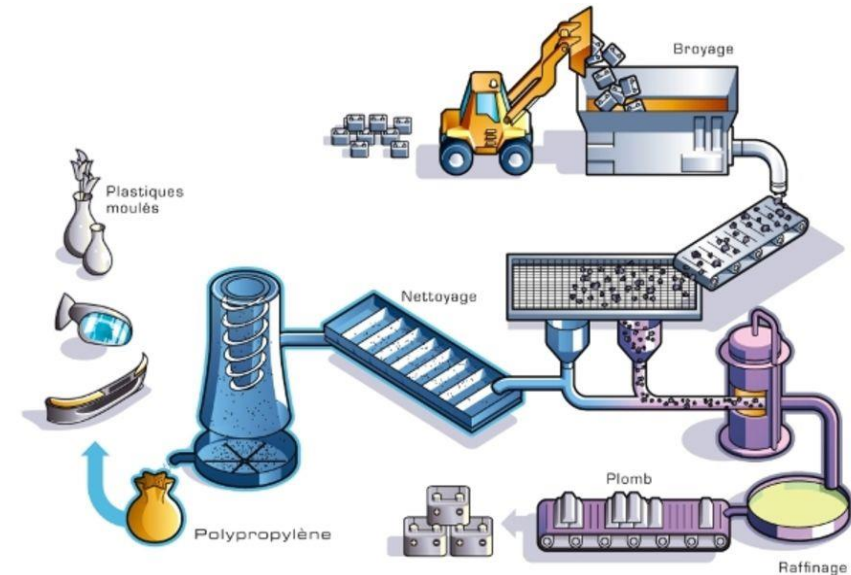
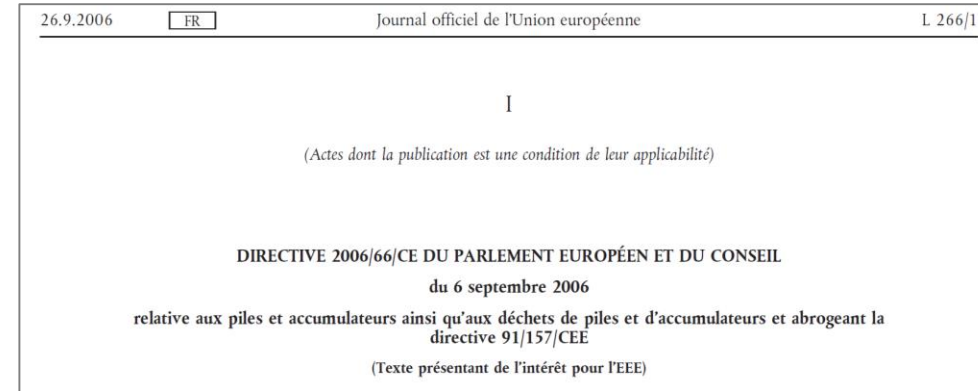
PARTIE B: RECYCLAGE

3. Les processus de recyclage atteignent les rendements minimaux de recyclage suivants:

- a) un recyclage d'au moins 65 % du poids moyen des piles et des accumulateurs plomb-acide, y compris un recyclage du contenu en plomb qui soit techniquement le plus complet possible tout en évitant les coûts excessifs;
- b) un recyclage de 75 % du poids moyen des piles et des accumulateurs nickel-cadmium, y compris un recyclage du contenu en cadmium qui soit techniquement le plus complet possible tout en évitant les coûts excessifs; et
- c) un recyclage d'au moins 50 % du poids moyen des autres déchets de piles et d'accumulateurs.

↪ Facile pour les batteries Pb-acide et Ni

↪ Plus compliqué pour les batteries Li-ion



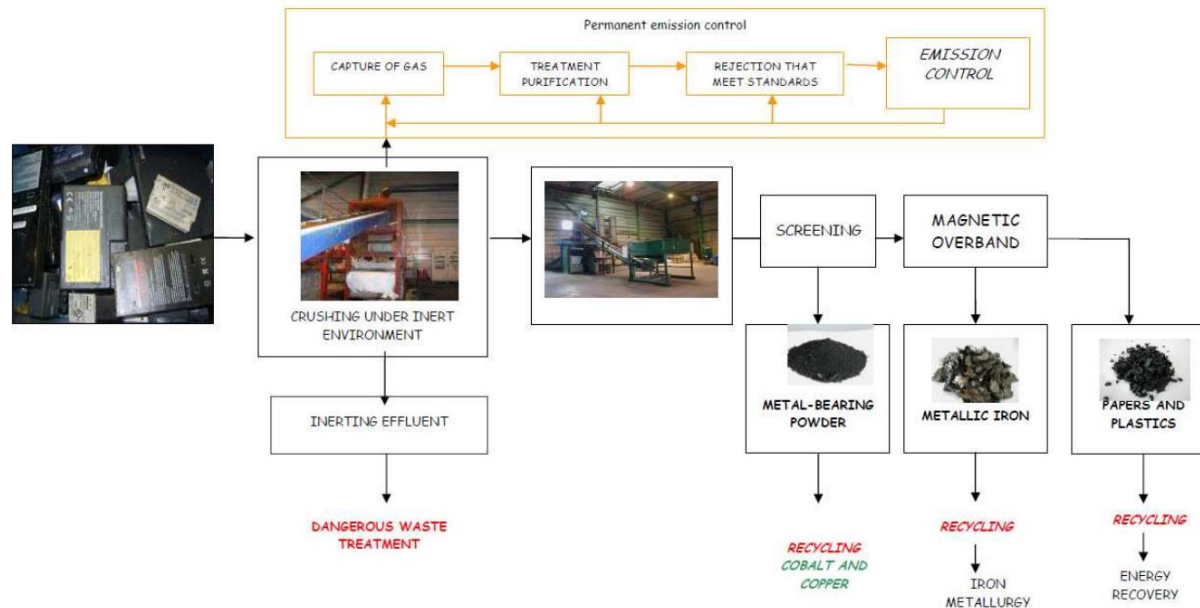
<https://www.usinenouvelle.com/article/entente-sur-les-prix-d-achat-des-batteries-un-cartel-bien-peu-efficace.N499399>

- **Recyclabilité :**

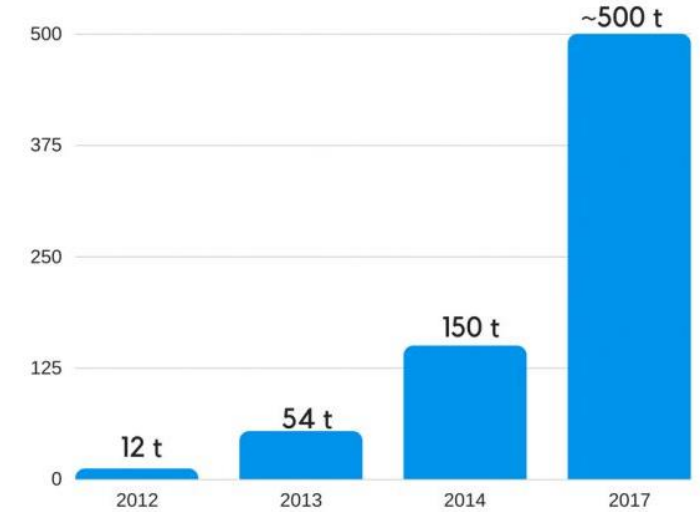
- ↳ **Mise en place d'une filière de recyclage en pleine expansion**

- ↳ **Coûts encore élevés :** 4000 à 6000 €/tonne de batterie (logistique, tri, broyage, raffinage pyrométallurgique ou hydrométallurgique et recyclage).

- 150 Wh/kg à l'échelle de la batterie → 25 à 40 €/kWh à ajouter au prix d'achat
- Les procédés de recyclage vont être améliorés
- La rentabilité du recyclage dépend du cours des matières premières



Batteries de véhicules électrifiés recyclées par la SNAM (en tonnes)



<https://www.automobile-propre.com/recyclage-des-batteries-notre-visite-au-coeur-dune-usine-francaise/>

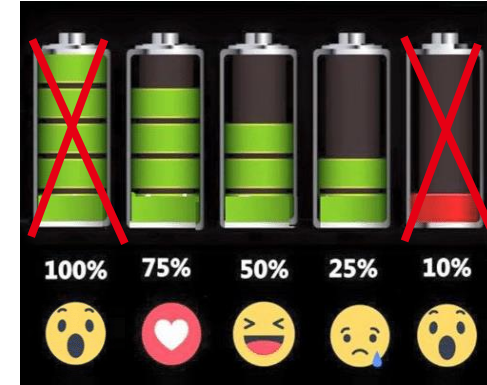
- Comment garantir des bonnes performances et une bonne durée de vie des batteries Li-ion ?

↳ Etat de charge des batteries Li-ion

- Éviter de maintenir les batteries à des états de charge élevés (100 %)
- Éviter de décharger profondément les batteries (< 20 %)

Pourquoi ?

- Les matériaux qui constituent les électrodes des batteries subissent des déformations réversibles au cours du cyclage : les gonflement / dégonflement successifs des matériaux conduit à la fragilisation des couches actives.
- Les états de charge extrêmes conduisent à une dégradation des matériaux d'électrodes et de l'électrolyte



↳ Maitrise de la température de la batterie

- Plage de température idéale : 10 – 30 °C
- Éviter les courants forts (charge rapide) qui conduisent à un important échauffement interne

Pourquoi ?

- Les températures élevées accélèrent les réactions responsables de la dégradation des performances
- A basse température, la conductivité de l'électrolyte est faible, les courants imposés en charge conduisent à de fortes surtensions préjudiciables aux matériaux de la batterie



- **Systemes de secours**
 - Éviter le maintien au plein état de charge (90 – 95 % est préférable);
 - **Réglage de fréquence**
 - Dimensionner correctement la batterie (choix de la technologie) et le système de refroidissement pour éviter un échauffement permanent de l'intérieur de la batterie;
 - Maintenir la batterie à un état de charge partiel (75 -80 %) en permanence.
 - **Véhicule connecté au réseau**
 - Eviter les échanges permanents de flux d'énergie (échauffement interne);
 - Favoriser les flux d'énergie les plus importants aux états de charge partiel (50 – 80 %).
- ↪ **Utiliser la batterie dans son meilleur domaine de fonctionnement** (efficacité énergétique, durabilité)
- ↪ **Garantir la sécurité du système de stockage** (éviter les surcharges, sur-décharge, surchauffe etc...)

- Illusions, effets d'annonce ou réalité, comment se faire un avis sur le foisonnement de nouvelles technologies ?

↪ **Constat : énormément d'annonces d'avancées majeures et de perspectives d'amélioration des performances et de réduction des coûts !!**

↪ **Autre constat : Ce n'est pas nouveau !**

The storage battery is, in my opinion, a catch-penny, a sensation, a mechanism for swindling the public by stock companies. The storage battery is one of those peculiar things which appeals to the imagination, and no more perfect thing could be desired by stock swindlers than that very self-same thing.

Just as soon as a man gets working on the secondary battery it brings out his latent capacity for lying.
... Scientifically, storage is all right, but, commercially, as absolute a failure as one can imagine.

(Thomas Edison, *The Electrician* [London], Feb. 17, 1883)

THE ELECTRICIAN, FEBRUARY 17, 1883 STORAGE BATTERIES.

<https://babel.hathitrust.org/cgi/pt?id=coo.31924015100716;view=1up;seq=186;size=125>

↪ **Difficile de se faire un avis sans être un spécialiste**

- Ne jamais croire les spécialistes !
- Observer avec circonspection les feuilles de route communiquées.



Thomas Edison, fabricant de batteries rechargeables...
(avec une batterie nickel-fer en 1910)

- **Court terme (→ 2025)**

- **Pas de rupture technologique** (amortissement des investissements actuels)

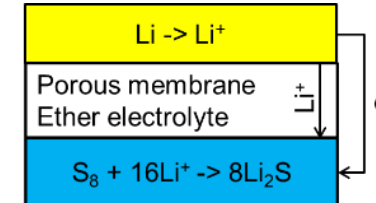
Augmentation de la densité d'énergie

- ↗ tension de cellule (~ 4,5 V) avec nouveaux matériaux d'électrode positive;
- Ajouts de Si et de graphène à l'électrode négative;
- **Aux dépens de la cyclabilité des cellules** (applications VE, dispositifs nomades, ...).



- **Batteries Li-S** (densité d'énergie → 400 - 500 Wh/kg)

- Passage de production de prototypes à de petites séries;
- Faible cyclabilité.

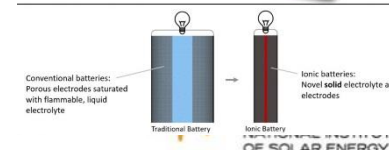


- **Batteries solides Li^o, électrolyte polymère**

- Batteries développées par Blue Solutions (T°C ↓, tension cellule ↗);
- Bonnes performances, sécurité, cyclabilité;

→ **Solution intéressante pour le stockage stationnaire.**

LES **BATTERIES LMP**
LITHIUM MÉTAL POLYMÈRE



- Court terme (→ 2025)

- Batteries Na – ion

- Passage de production de prototypes à de petites séries;
 - Défi : atteindre des performances comparables à celles des Li – ion

- Moyen terme (2025 → 2030)

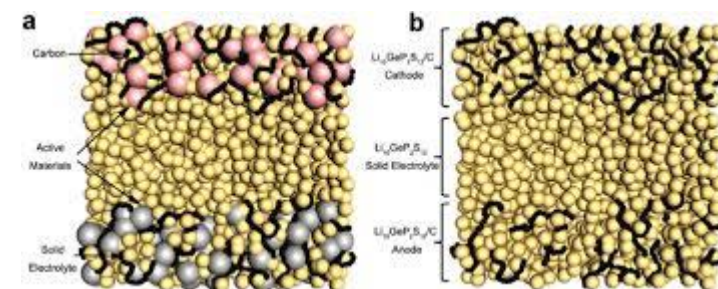
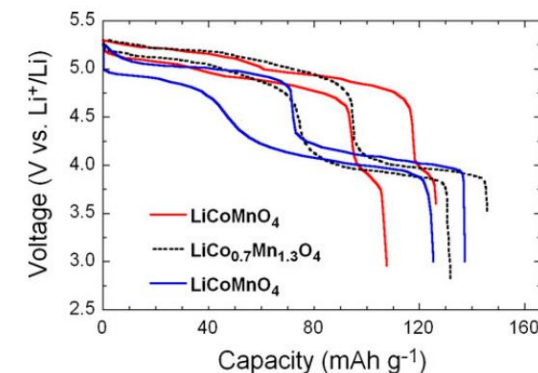
- Li-ion 5 V (pas de modification notable du procédé de fabrication actuel)

→ Toujours aux dépens de la cyclabilité des cellules (applications ne requérant que peu de cycles,...).

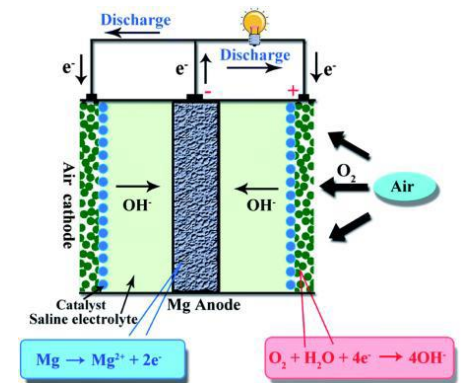
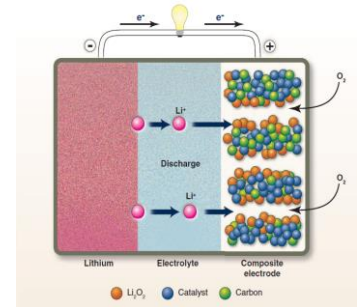
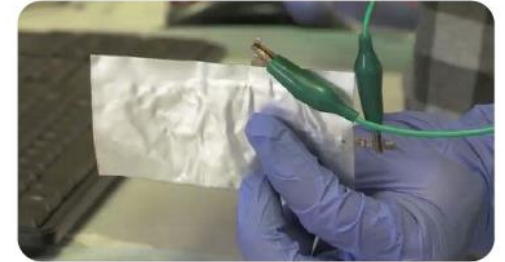
- Batteries solides Li^o, électrolyte solide (céramique, verre, grenat ...)

- Les défis : conductivité de l'électrolyte / cyclabilité

→ Couches minces, forte densité d'énergie ?



- Long terme (2030 →)
 - Batteries Mg – ion ou Al – ion
 - Mg^{2+} ou Al^{3+} à la place de Li^+ ou Na^+ (meilleure densité énergétique / abondance)
 - Défi : cyclabilité, rendement énergétique
 - Batteries Li - air
 - Passage de production de prototypes à de petites séries;
 - Défi : atteindre des performances comparables à celles des Li – ion
 - Batteries Mg et Al - air
 - Le défi ultime !
 - Après avoir résolu les problèmes des batteries précédentes, combiner les développements

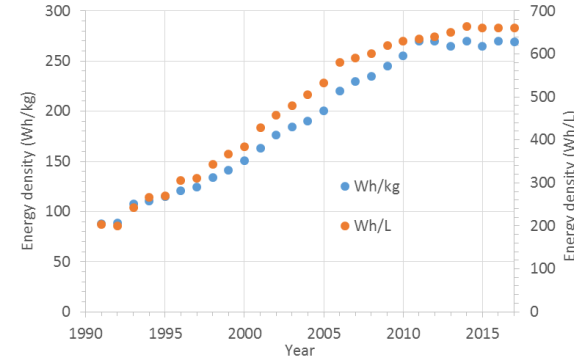


- **Développement très rapide des systèmes de stockage à base de batteries Li-ion**

- Forte diminution des coûts des batteries Li-ion (essentiellement >4,0 V et 3,6 V);
 - Facteur d'échelle, porté par la forte demande de l'électronique nomade puis par les véhicules électriques;
 - Technologie essentiellement portée par quelques pays asiatiques (Japon, Corée, Chine);
 - Investissements colossaux dans les moyens de production.
- Des performances qui ont peu évolué au cours des dernières années (maturité)
 - Cyclabilité / sécurité restent des points essentiels à améliorer;
 - Une meilleure gestion des batteries permet un gain substantiel

↳ **Une batterie est une brique technologique pour le stockage**

↳ **Ce n'est pas un élément passif ! Il doit être protégé, écouté, bien entretenu ...**



- **Des progrès sont nécessaires !**

- Plusieurs ruptures technologiques peuvent être envisagées pour dépasser les limites actuelles;
- Elles devront détrôner les technologies Li-ion pour prendre des parts de marché.

- Et n'oubliez pas :

“Just as soon as a man gets working on the secondary battery it brings out his latent capacity for lying.»

Thomas Edison, *The Electrician* [London], Feb. 17, 1883

↪ La preuve ! Voilà ce que l'on peut trouver sur différents sites marchands : 725 Wh/kg, 30 €/kWh !!



3.7V 18650 9800mah Li-Ion Rechargeable Battery,4Pcs Kangrunmy For LED Flashlight Torch
de Kangrunmy
★★★★☆ 16 commentaires client | 3 questions ayant reçu une réponse

Prix : EUR 4,29
Tous les prix incluent la TVA.

Message promotionnel Promotion disponible 3 promotions

En stock.

Faites-vous livrer entre le 4 et le 6 avril en choisissant la Livraison Prioritaire lors du passage de commande. En savoir plus.

Expédié et vendu par Kangrunmy.

1 neuf à partir de EUR 4,29

Couleur: E

 EUR 2,22	 EUR 7,99	 EUR 3,99	 EUR 4,29	 EUR 9,99
---	---	---	---	---

- Batterie rechargeable avec circuit de protection re/décharge
- Faible fonctionnement ciste, court-circuit et protection contre les surintensités
- Parfait pour la lampe de poche ou les gadgets électroniques
- Forfait inclus: 4pcs 3.7 v 18650 9900mAh Li-ion batteries rechargeables
- Sécuritaire et respectueux de l'environnement

↳ Voir plus de détails

Comparer avec des articles similaires

↳ Signaler des informations incorrectes sur les produits

Nos prix incluent l'éco-participation sur tous les produits concernés. Vous voulez recycler votre appareil électrique ou électronique gratuitement ? En savoir plus ici.

https://www.amazon.fr/gp/product/B06XYKNYWD/ref=pe_885031_248220911_em_1p_3_ti

MERCI POUR VOTRE ATTENTION

THANKS FOR YOUR ATTENTION

Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives
Alternative Energies and Atomic Energy Commission
17 av des martyrs 38000 GRENOBLE France
<http://liten.cea.fr>

Établissement public à caractère industriel et commercial
Public establishment with commercial and industrial character
RCS Paris B 775 685 019

INES Site
Institut National de l'Energie Solaire
National Solar Energy Institute
50 avenue du lac Léman
73375 Le Bourget-du-Lac France
+33 4 79 79 20 00