

| NOM / PRENOM | | | |
|------------------------------|--------------------------------------|------------------|---------------|
| 4 2 0 2 3 | Nom examinateur/teur : | E Physique | X |
| | Lieu de passage : ENS Sclay | P Maths | ENS X |
| | Date de passage : 08/06/23 | R SII | Mines |
| | Durée de préparation : 1 H | E Français/Philo | Centrale |
| | Durée de passage : 45 min | U LV1 | CCINP |
| | Calculatrice autorisée : oui / (non) | V LV2 | Petites Mines |
| | Ordinateur fourni : oui / (non) | E TIPE ADS X | TPE/EIVP |
| Si oui quel logiciel ? Libre | TP Phys/Chimie | Autres ? | |
| | TP SII | | |

Sujet : si vous faites un schéma, précisez s'il était fourni. Soyez le plus précis possible. En Français ou LV, donnez si possible le nom, la date, l'auteur du texte, la source, etc...

ADS: Partie 1) et 2) (env 7 pages)

" L'état de l'art et perspective des batteries des voitures électriques "

Commentaires: - Sujet OK, beaucoup de chimie &.

- En gros fonctionnement d'une Li-ion et futures technologies

Question: - Présence des ions lors de l'état de non-charge et de non-décharge.
- Effet de la température
- Rendement et capacité

Impression: - Ça va, ça pique mais ça passe

TIPÉ: - Je le présente en 7^e parce que je suis confiant

- Ils ont pas aimé la problématique et pour eux c'est pas dans le thème car ça mène à la campagne (Examinateur 1. & alias le méchant)

- Ils ont pas aimé le fait que l'on ait été d'altitude constante et que notre labo soit la référence absolue

- Examinateur 2: "Pour moi la question des perles de charges n'a pas de sens" (lui c'est le méchant 2)

Conclusion: J'ai mieux réussi l'ADS que le TIPÉ (incroyable) alors que je connaissais pas son contenu 1h avant.

Commentaire: aides et comportement de l'examinatrice/teur, beaucoup d'aide ou personne mutique, quelles indications et sur quelles questions, questions de cours supplémentaires? Calculatrice autorisée ou pas, sujet ressenti facile ou pas, évaluation de la performance

Hugo ~~on~~ on est dans la merde !!!

État de l'art et perspectives des batteries de voitures électriques

Cette ressource est issue d'une publication de La Revue 3EI, numéro 99 de janvier 2020. Valérie Sauvant-Moynot est Chef du département Electrochimie et Matériaux de l'IFPEN, François Orsini est Chef de Projet Innovation Batteries Technocentre Renault et Anthony Juton est Professeur agrégé de physique appliquée à l'ENS Paris-Saclay.

Dans les débuts de l'automobile, un tiers des véhicules étaient électriques. Le 20^{ème} siècle a été celui du véhicule thermique. Aujourd'hui, essentiellement pour des problématiques environnementales (production de gaz à effet de serre et pollution locale en ville), le marché assiste au retour des véhicules électrifiés (véhicules électriques et véhicules hybrides rechargeables ou non) grâce aux progrès effectués sur les batteries.

Les batteries assurent le stockage de l'énergie électrique sous forme chimique : la conversion réversible se fait grâce à des réactions électrochimiques. Les batteries Nickel-Cadmium (Ni-Cd) des premiers véhicules électriques (106 électrique des années 90, Kangoo dans les années 2000) ont été complétées par les batteries Nickel-Metal Hydrure (Ni-MH) dès 1997 (premières Toyota Prius hybrides au Japon) puis remplacées peu à peu par des technologies au lithium, avec les batteries Li-ion qui couvriront bientôt l'essentiel du marché. Le Ni-MH est toujours majoritairement utilisé pour les véhicules hybrides avec Toyota.

Rappelons les problématiques auxquelles doivent répondre les batteries d'un véhicule électrique [1] :

- Coût ;
- Sécurité - le véhicule électrique doit être aussi sûr qu'un véhicule thermique ;
- Energie massique, énergie volumique ;
- Puissance massique, puissance volumique ;
- Temps de charge ;
- Durée de vie versus vie du véhicule ;
- Sécurité des approvisionnements (voir article « *Le véhicule électrifié, une solution d'avenir pour l'automobile ?* » [1]).

On pourrait ajouter à cela une faible auto-décharge et l'absence d'effet mémoire, inconvénients quasiment oubliés depuis l'arrivée des batteries Li-ion.

Cette invention majeure pour le développement des véhicules électriques a été saluée par l'attribution du prix Nobel 2019 en décembre dernier à Stanley Whittingham, John Goodenough et Akira Yoshino. Notons que d'autres scientifiques comme les français Michel Armand et Jean-Marie Tarascon auraient mérité de faire partie de la liste des lauréats, malheureusement limitée à trois chercheurs [2].

La première partie de cet article s'attachera à expliquer le principe de fonctionnement de cette technologie, la seconde s'intéressera à la fabrication des cellules et la troisième fera un état de l'art des performances des batteries actuellement sur le marché. La dernière partie présentera les innovations envisagées pour les décennies à venir.

La pile à combustible associée à un réservoir d'hydrogène, est souvent vue à court terme comme un prolongateur d'autonomie (range extender), ou à plus long terme comme une alternative potentielle aux batteries.

1 – Principe et caractéristiques d'une cellule Li-ion

La batterie Li-ion est composée d'un assemblage de cellules élémentaires connectées en série et/ou parallèle. La terminologie Lithium-ion ne correspond pas directement à un couple électrochimique comme pour la technologie Nickel-Cadmium par exemple. Le Lithium est présent à l'état d'ions qui migrent pendant la charge/décharge et s'insèrent réversiblement dans les électrodes.

1.1 - Énergie et puissance

On utilise aussi pour les batteries une grandeur nommée capacité, notée en Ah. Elle comptabilise la charge stockée dans la batterie (quantité d'électrons) : 1 Ah = 3600 Coulomb.

L'énergie stockée dans une batterie de 100 Ah et de tension moyenne 300 V, est d'environ $300 \times 100 = 30$ kWh.

Le régime de décharge est souvent exprimé en C/x, x étant la durée en heures de la décharge. Par exemple, une batterie de 100 Ah délivrera 100 A pendant 1 h, si on la décharge au régime de C/1.

Une batterie stocke de l'énergie pour fournir une puissance électrique à la demande. L'énergie est comptabilisée en kWh (1 kWh = 3600 kJ) et la puissance maximale que peut délivrer la batterie est donnée en kW.

En théorie, une batterie de 50 kWh peut fournir 50 kW pendant 1 h ou 10 kW pendant 5 h. L'énergie est habituellement mesurée à C/3 (décharge en 3h peu sévère). Cependant, même à un régime sévère de 1C (par ex 50 kW pour 50 kWh), l'écart par rapport à C/3, dû au rendement, reste faible. De plus, pour un VE il faut prendre en compte le freinage récupératif, qui selon le profil peut faire gagner jusqu'à 10% d'énergie disponible. Donc une batterie de 50 kWh pourra bien restituer en moyenne 50 kWh.

1.2 - Principe de fonctionnement du système Li-ion

La cellule de base de la batterie Li-Ion est constituée de différents composants [3] :

- Deux électrodes (négative et positive) présentant une différence de potentiel, placées dans des compartiments séparés et reliées par un circuit extérieur ;
- Des collecteurs de courant supportant les électrodes, sous forme de feuillets métalliques d'aluminium (pour la positive), de cuivre (pour la négative) ; ces collecteurs étant reliés aux bornes ;
- Un électrolyte conducteur ionique : sel de lithium dans un solvant organique (non aqueux) permettant le déplacement des ions Li^+ ;
- Un séparateur poreux, permettant le passage des ions mais évitant le contact direct entre électrodes ;
- Un boîtier rigide ou souple pour contenir le système.

Le potentiel chimique du composé d'insertion de l'ion lithium à l'électrode négative est inférieur à celui du composé d'insertion de l'ion lithium à l'électrode positive. La tension théorique aux

bornes d'une cellule Li-ion (en Volts) correspond à la différence de potentiel entre les électrodes positives et négatives à l'équilibre.

Pour la description du fonctionnement, nous considérerons une électrode négative en graphite et une électrode positive en oxyde de manganèse.

Lors de la charge, sous l'effet du courant délivré par un chargeur externe :

- Côté négative, les électrons qui arrivent permettent la réduction des ions lithium issus de l'électrolyte et leur insertion dans le graphite (lithié à pleine charge suivant la stœchiométrie LiC_6). La négative joue le rôle de cathode ;
- Côté positive, l'oxyde de manganèse lithié s'oxyde, libérant des ions Li^+ dans l'électrolyte et des électrons dans le circuit électrique (rôle d'anode).

Lors de la décharge (spontanée), les réactions électrochimiques sont inversées : le lithium emprisonné dans le graphite à l'anode repart vers la cathode en oxyde de manganèse.

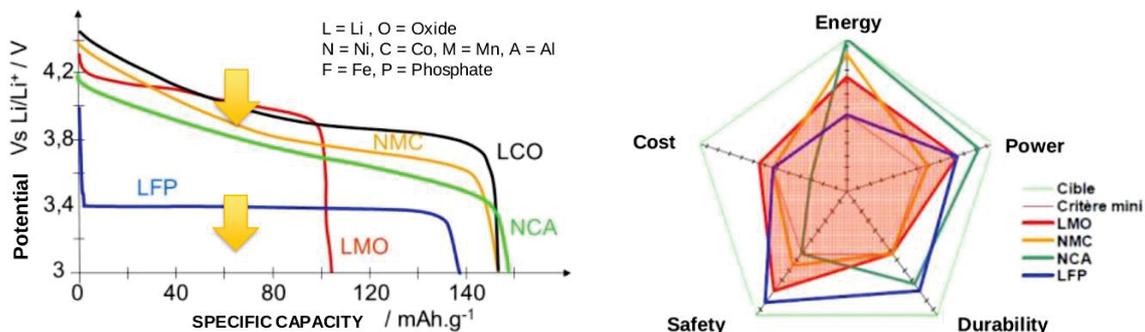
- Côté négative, l'oxydation conduit à la libération des ions Lithium dans l'électrolyte et des électrons partent dans le circuit électrique (rôle d'anode) ;
- Côté positive, la réduction de l'oxyde de manganèse sous la forme LiMn_2O_4 se produit, consommant les ions lithium arrivant via l'électrolyte et les électrons arrivant via le circuit électrique (rôle de cathode).

La tension nominale d'un tel élément Li-ion s'élève à 3,6 V ou 3,7 V. La plage de température de service varie typiquement entre -20°C et 55°C . En dehors de cette plage, le fonctionnement reste possible, mais en-deçà de -20°C la puissance est fortement réduite, et au-delà de 55°C la durée de vie est fortement impactée.

1.3 - Choix des électrodes

Il existe de nombreux matériaux d'insertion pour électrodes positives et négatives. Le choix des matériaux d'électrodes se fait en considérant les problématiques évoquées dans l'introduction : énergies volumique et massique, puissances volumique et massique, sécurité intrinsèque, la durée de vie et le coût. Les principales caractéristiques d'intérêt des matériaux sont : le potentiel redox par rapport au Lithium, les capacités spécifiques (Ah/kg , Ah/L), la stabilité, la cyclabilité, et le coût.

À l'électrode positive, communément appelée cathode (cas de la décharge), le coût prend en compte notamment le volume des ressources et les difficultés d'approvisionnement de certains éléments, fortes pour le Cobalt (voir l'article « *Le véhicule électrifié, une solution d'avenir pour l'automobile ? [1]*). Les matériaux privilégiés à ce jour, dans les véhicules, sont les oxydes d'un mélange de Manganèse, Nickel, Cobalt, voire Aluminium.



Les cathodes Lithium-Fer-Phosphate, apparentées à la famille des polyanions, sont moins performantes mais sans cobalt et sans nickel. À ce jour, elles sont plutôt utilisées pour le stockage stationnaire et la micromobilité (vélos, trottinettes électriques...) et elles équipent de nombreux bus électriques chinois.

L'électrode négative communément appelée anode est généralement constituée de carbone. Le carbone est souvent utilisé sous forme de graphite, naturel ou artificiel, et l'électrode est optimisée pour maximiser la capacité massique/volumique tout en minimisant la résistance interne, afin de garantir une chargeabilité maximale. Une technologie alternative à base de titanate (voir figure 2) existe, privilégiée dans les applications où une forte puissance de charge est requise, au détriment de la densité d'énergie. En effet, une cellule Li-ion dotée d'une telle électrode négative voit sa tension nominale réduite à 2,4 V - ce qui grève l'énergie de la batterie.

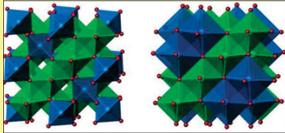
| ANODE | | |
|---|--|---|
| Natural or Artificial Graphite | Graphite with Silicon | Titanate Oxide (LTO) |
|  |  + x% Si |  |
| Most common (capacity = 372 mAh/g) | Better capacity Better charge power? | high power & very long durability but lower capacity (200 mAh/g) (used for some HEVs) |

Figure 2 : Différentes technologies d'anodes, source Renault

Des anodes de graphite intégrant du silicium (alliage entre Carbone et Silicium), qui permet d'accroître la capacité massique de l'électrode, sont également développées et intégrées depuis peu dans les batteries commerciales, et récemment utilisées dans les batteries Panasonic des VE Tesla model 3.

Le silicium est souvent introduit sous forme d'oxyde de silicium (SiO_x), parfois sous forme de Si métallique (alliage Graphite/Si).

Enfin, les nanotechnologies proposent des perspectives intéressantes d'amélioration de la densité d'énergie et de puissance, avec les nanotubes de carbone pour les anodes, voire du graphène utilisable comme conducteur électronique.

Dans l'automobile aujourd'hui, deux tendances principales se dégagent :

- La plupart des fabricants de cellules pour VE développent des batteries à base de cathode **Nickel-Manganese-Cobalt (NMC)**. Initialement de stoechiométrie NMC111, le taux de Cobalt a été diminué grâce aux stoechiométries NMC622, voire NMC811. Le taux de cobalt pourrait encore être réduit avec des stoechiométries plus riches en Ni et pauvres en Co, sous réserve que stabilité et durée de vie restent assurées.
- Le constructeur Tesla, fabricant de cellules en partenariat avec Panasonic, développe des batteries avec des cathodes **nickel-cobalt-aluminium (NCA)**. Selon Tesla, la quantité de Cobalt est passée de 11 à 4,5 kg par voiture de 2012 à 2018. C'est également une technologie prisée par le fabricant de batteries SAFT.

Le séparateur est l'isolant électronique entre les électrodes, consistant en une membrane poreuse polymérique (Polyéthylène, Polypropylène,...), dans laquelle les ions Lithium (contenus dans l'électrolyte liquide, conducteur ionique) circulent librement d'une électrode à l'autre, lors de la décharge et la charge de la batterie.

1.4 - L'électrolyte

L'électrolyte liquide assure la conductivité des ions lithium dans le séparateur et les électrodes. Il ne peut être aqueux compte tenu des potentiels chimiques des couples redox considérés. L'électrolyte est composé typiquement d'un sel de lithium (par exemple Li^+PF_6^-) dissocié dans un mélange de solvants organiques formulé suivant l'application visée.

Lors de la première charge (cycle de formation), une couche mince nommée SEI (Solid Electrolyte Interface ou Solid Electrolyte Interphase) se forme entre l'électrolyte et l'électrode négative en graphite (produit de dégradation de l'électrolyte au contact de l'électrode négative). Cette SEI joue un rôle essentiel en stabilisant l'électrode de graphite tout en permettant l'insertion réversible des ions Li^+ .

À noter que les accumulateurs d'appellation commerciale « Lithium-ion-Polymère (LiPo) » sont une variante des batteries Li-ion où l'électrolyte liquide est gélifié par un polymère.

2 – Fabrication d'une batterie Li-ion

Pour parler de la fabrication des batteries Li-ion, il est important de distinguer :

- **Cellule Li-ion** = élément Li-ion = cellule élémentaire d'environ 3.6-3.7V de tension nominale ;
- **Module** = assemblage de quelques cellules, souvent réalisé par le fabricant de cellules ;
- **Pack** = Batterie complète : assemblage souvent réalisé chez le constructeur à partir de modules.

La fabrication d'une cellule Li-ion est un procédé complexe comprenant trois étapes principales, pas forcément effectuées par le même acteur industriel. Les recherches sur les procédés visent à améliorer la qualité finale du produit, à réduire la quantité de matériaux utilisée, et à baisser les coûts de fabrication.

Une part importante de la valeur d'un véhicule électrique est issue de la fabrication de sa batterie. C'est pourquoi on observe actuellement de la part de l'union européenne et des constructeurs automobiles européens une volonté européenne d'aider à la création d'acteurs européens dans la fabrication des cellules de batteries et leur recyclage [4].

Sont décrites ici les étapes principales de production d'une cellule : fabrication des électrodes, assemblage de la cellule et sa formation [5]. Chacune de ces étapes peut varier d'un industriel à l'autre, d'ailleurs de nombreux brevets protègent les innovations d'un fabricant de son utilisation par ses concurrents.

L'assemblage de la batterie complète (encore appelé Pack) se fait ultérieurement, souvent chez le constructeur automobile, à partir des modules (pré-assemblage de cellules).

2.1 - Fabrication des électrodes

La première étape regroupe les activités nécessaires pour fabriquer les électrodes (voir figure 3) :

- La formulation et préparation par mélangeage d'une encre (matériaux actifs, percolants électroniques, liants, solvants) ;
- L'application de l'encre sur le support métallique d'électrode, appelé collecteur, (une face puis l'autre ou double face) ;
- Le séchage pour évaporer les solvants nécessaires à la formulation de l'encre ;

- Le calendrage (« laminage ») de l'électrode pour atteindre l'épaisseur et la porosité cibles.

Cet enchaînement permet de produire des feuilles d'électrodes de l'ordre de 100 µm d'épaisseur.

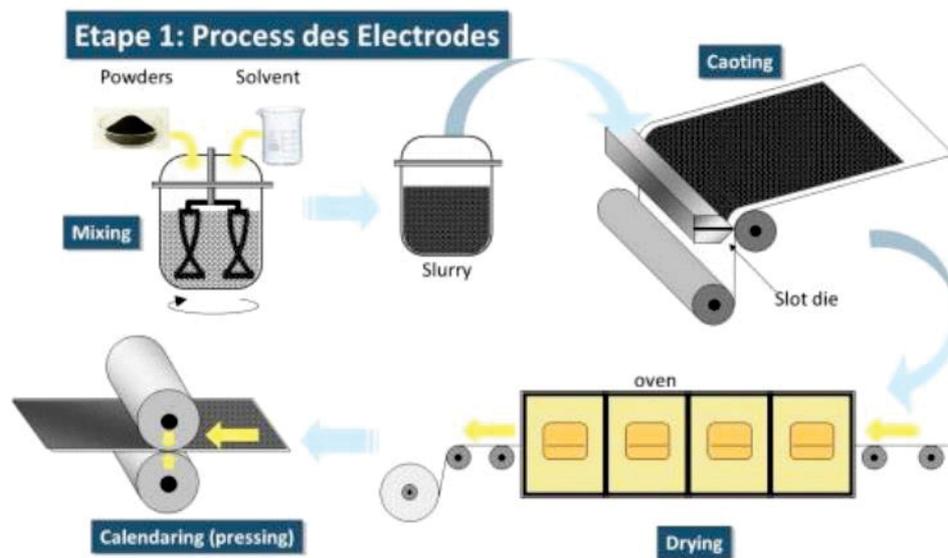


Figure 3 : Process des électrodes, source Renault

2.2 - Assemblage de la cellule

La seconde étape consiste à assembler l'électrode positive, l'électrode négative et le séparateur en couches (par ex 20-30 couches) pour former une structure de cellule de format parallélépipédique type boîtier métallique (« prismatique ») ou enveloppe souple métalloplastique (« pouch »), ou plus rarement de type spirale dans un boîtier cylindrique (« cylindrique »).

Ces formats traditionnels sont obtenus en enchaînant (voir figure 4 pour l'exemple « pouch ») :

- Le découpage de l'électrode ;
- L'assemblage des principaux constituants : électrodes positive, négative et séparateur, où le positionnement des différentes couches doit être très précis. L'assemblage consiste soit à empiler les constituants (stacking), soit à les enrouler (bobinage) ;
- La soudure des bornes sur les collecteurs (en Al pour la positive, en Cu pour la négative) ;
- L'insertion dans le sachet souple ;
- La scellée partielle du sachet ;
- L'injection d'électrolyte suivie d'une extraction sous vide pour disperser l'électrolyte ;
- La scellée complète de la cellule.

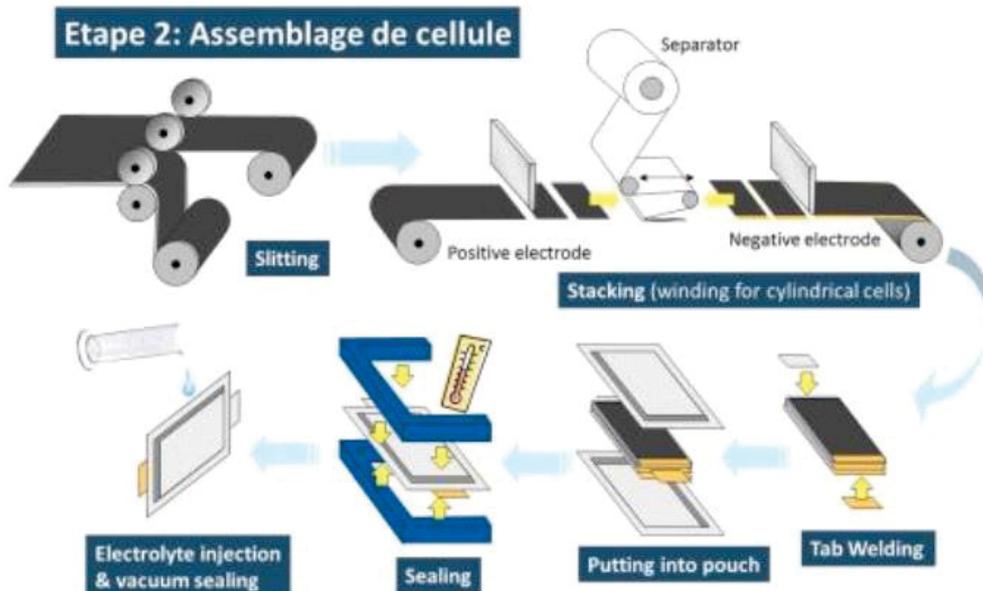


Figure 4 : Assemblage des cellules, source Renault

2.3 - Finition

La dernière étape, majeure, consiste à effectuer au moins un cycle de charge et décharge sur la cellule (étape de formation de la SEI). Puis le gaz formé durant la formation (décomposition de l'électrolyte) est évacué et la cellule définitivement scellée.

Ensuite, des tests de vieillissement à haute température et température normale sont effectués pendant plusieurs semaines.

Enfin, la cellule est stockée pendant quelques semaines à une certaine température pour finaliser l'étape de formation, cruciale pour le bon fonctionnement ultérieur de la cellule

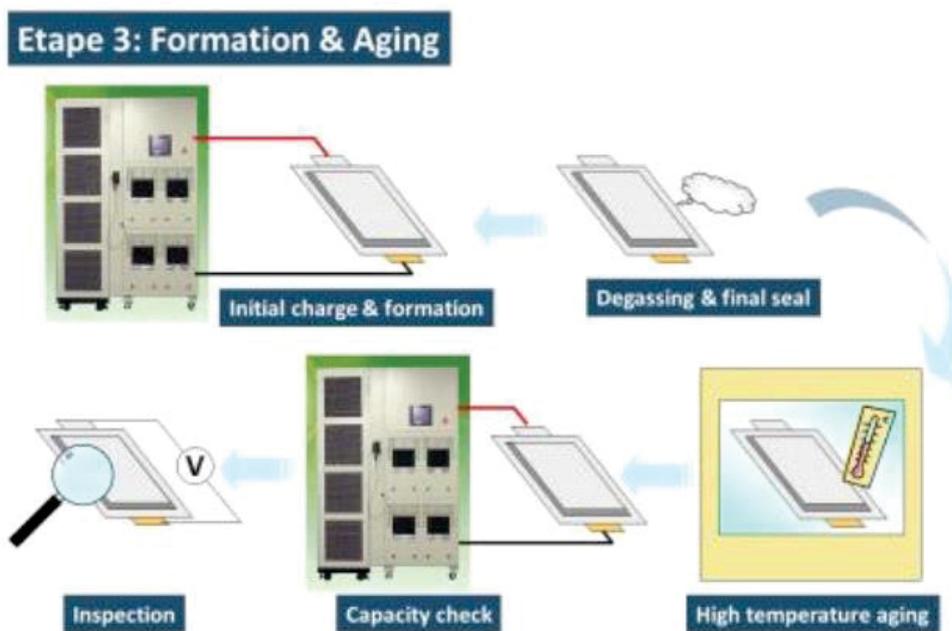


Figure 5 : Formation et vieillissement du module, source Renault

2.4 - Assemblage d'un pack batterie

Les cellules sont d'abord assemblées en série et /ou parallèle dans des modules, dont les caractéristiques sont diverses d'un fabricant à l'autre, et d'un véhicule à l'autre.

Ensuite les modules sont assemblés pour former un pack batterie de tension et capacité données, qui contient également toute la connectique (câbles, busbars, relais,...), des capteurs (de courant, de tension, de température,...), le contrôleur électronique BMS (Battery Management System), un disjoncteur, un éventuel système de refroidissement et un packaging offrant une structure mécanique, protégeant notamment des chocs (voir figure 6).

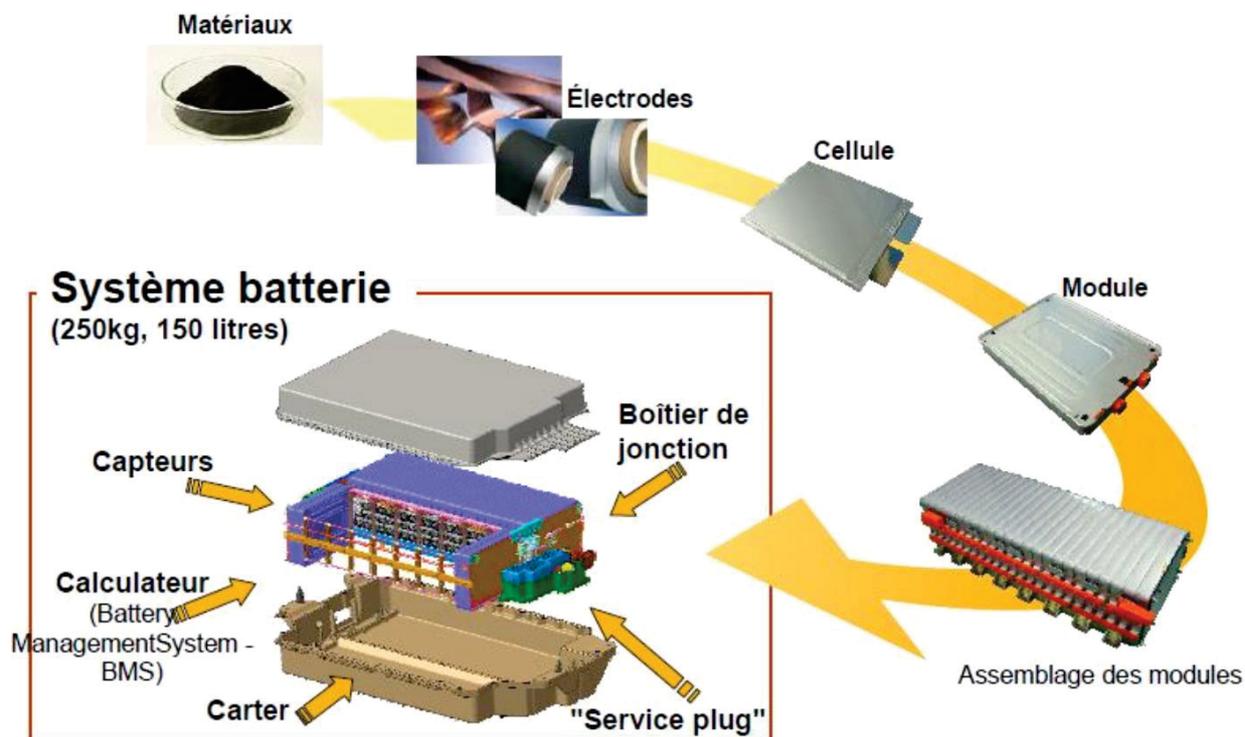


Figure 6 : De la cellule Li-Ion au pack batterie, source Renault

Compromis puissance / énergie

Lors de la conception d'une cellule, c'est le design des composants de la cellule Li-ion qui permet d'atteindre un ratio puissance / énergie visé pour une application véhicule (électrique ou hybride). En particulier, l'épaisseur des électrodes influence le ratio puissance/énergie de la batterie (figure 7). Ainsi des électrodes épaisses augmentent le volume de stockage d'ions Li^+ et donc la densité d'énergie, en contrepartie elles diminuent leur vitesse de transfert dans l'électrolyte et donc la densité de puissance.

Pour un véhicule électrique pur, l'autonomie est directement reliée aux densités d'énergie. Les cellules typées énergie sont donc privilégiées, sachant que la batterie est suffisamment grosse pour fournir assez de puissance (de décharge). Toutefois, la puissance de charge est un critère de plus en plus important à prendre en considération afin de proposer des charges toujours plus rapides.

Pour un véhicule hybride conventionnel (classique de type « mild » ou « full »), on privilégiera plutôt des cellules typées puissance pour permettre un boost et une récupération optimale, puisqu'il n'y a pas (ou presque pas) d'autonomie électrique à assurer.

Pour un véhicule hybride rechargeable, la cellule se rapprochera de celle d'un véhicule électrique pur, car l'autonomie est du premier ordre.

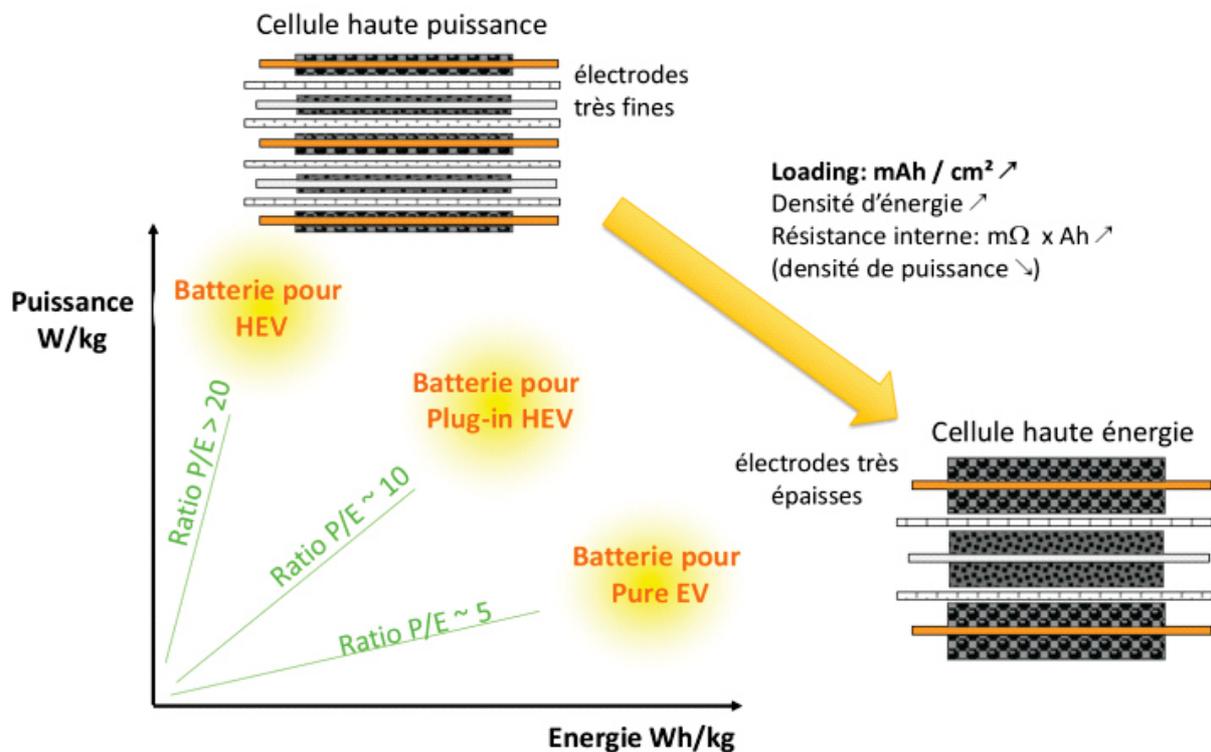


Figure 7 : Cellules Li-Ion typée Energie ou Puissance, source Renault

BMS

Le système de contrôle de la batterie (BMS battery management system) est un organe électronique qui communique en temps réel avec le superviseur du véhicule. Le BMS collecte des informations sur les caractéristiques de la batterie (tension, courant, température), calcule notamment la puissance disponible, estime l'état de charge et de santé. Le BMS informe donc le superviseur véhicule qui pilote les conditions d'utilisation de la batterie (charge, décharge, protection, mise en veille, refroidissement...) en fonction des paramètres d'entrée électriques et thermiques. Son rôle est ainsi critique pour garantir l'usage optimal en toute sécurité de la batterie lors de sollicitations électriques / thermiques sévères.

De plus, le BMS gère seul l'équilibrage de la batterie, c'est-à-dire le maintien au même état de charge (même tension nominale) de toutes les cellules, pour éviter toute dispersion néfaste au bon fonctionnement de la batterie dans le temps.

Note : le BMS est un abus de langage car il ne gère pas la batterie (à part pour l'équilibrage des cellules, réalisé en continu), il transmet des informations au superviseur véhicule qui gère véritablement la batterie.

2.5 - Recyclage et émissions de CO₂

Cette partie traite uniquement des batteries de véhicules électriques. Contrairement aux batteries des téléphones portables, les batteries de véhicules électriques comportent une grande quantité de matériaux et la mise en décharge des véhicules est bien organisée, ce qui facilite le recyclage [7]. Rajoutons que la directive européenne 2006/66/CE oblige les constructeurs automobile à s'assurer du recyclage d'au moins 50 % de la masse des batteries véhicules qu'ils produisent.

Le recyclage des batteries Li-ion des VE est possible mais pour l'instant peu développé, le coût des matériaux recyclés (Lithium, Nickel, Cobalt) suffisamment purs étant supérieur au coût des matériaux du marché des matières premières et la quantité de batteries lithium-ion en fin de vie peu significative.

Les tensions sur le marché du cobalt, le flot de batteries usagées à venir et les obligations environnementales des constructeurs amènent la filière à se développer. Parmi les très nombreux projets, en janvier 2020 commence le projet ReLieVe (Recycling Li-ion batteries for electric Vehicle) porté par Suez, Eramet et BASF.

Les trois acteurs correspondent chacun à une des étapes du recyclage : Suez pour la collecte et le démantèlement, Eramet pour le traitement et la séparation des matériaux et BASF pour leur intégration dans de nouvelles électrodes.

Par ailleurs, pour diminuer le coût des batteries de leurs véhicules électriques, les constructeurs s'intéressent à la possibilité de leur donner une nouvelle vie en stockage stationnaire, une fois la capacité réduite de 20 à 30 % par le vieillissement à bord du véhicule.

Ce stockage stationnaire intéresse notamment le marché de la régulation de fréquence et la régulation de l'approvisionnement du réseau en électricité, ainsi que les sites isolés. Son développement constitue un élément de flexibilité du réseau afin d'assurer l'intégration des énergies renouvelables variables comme l'éolien ou le solaire photovoltaïque.

Diverses études donnent une estimation de la capacité du gisement des batteries de seconde vie pour les applications stationnaires, à horizon 2030, au terme d'une première vie embarquée dans un véhicule électrique. Par exemple, l'ADEME a réalisé en 2015 une étude de cas sur la seconde vie des batteries Lithium-ion dans des applications de stockage stationnaire résidentiel et massif estimant à environ 21 GWh cette capacité à l'horizon 2030 accessible en Europe pour la seconde vie [8]. Pour comparaison, la centrale de turbinage et pompage de Grandmaison, la plus importante de France, a une capacité de stockage de 30 GWh sous forme d'énergie potentielle.

Au-delà du recyclage proprement dit, il faut également considérer le Cycle de Vie d'une batterie, qui englobe toutes les étapes, de la fabrication des matériaux précurseurs (extraits dans les mines ou issus du recyclage), jusqu'à son recyclage, en passant par sa fabrication, son utilisation sur véhicule, voire son éventuelle seconde utilisation pour une autre application - et tous les transports associés. Le véhicule électrique revendiquant être Zéro Emission lors de son utilisation, les émissions carbone connexes (notamment la fabrication de la batterie, la production d'électricité) doivent être évaluées afin de s'assurer du gain global de réduction des émissions de CO₂. Les estimations, difficiles à réaliser, ne sont pas toutes similaires selon les études, mais elles montrent qu'il faut veiller à ce que la fabrication de la batterie en amont ait une empreinte CO₂ minimale pour optimiser le bénéfice final. De surcroît, la production d'électricité dépend fortement du pays considéré, mais la tendance de produire de l'électricité décarbonée est forte et continue (grâce aux énergies renouvelables), et c'est un levier qui existe, contrairement au véhicule thermique très dépendant des énergies fossiles.

Enfin, les solutions tout électriques sont des solutions pertinentes du point de vue écologique mais également pour réduire la pollution locale, d'autant plus si elles sont très utilisées (comme sur les bus) de façon à amortir l'impact de la fabrication de la batterie (sur les gaz à effet de serre) par l'usage. La rentabilité économique de ces solutions s'accroît grâce aux aides à l'achat et à la réduction du coût des batteries. D'après une étude récente sur le transport routier français [9], pour le déplacement des personnes en particulier, les solutions les plus pertinentes pour réduire les émissions de CO₂ restent les transports en commun équipés d'une motorisation électrique ou hybride. Toutefois, les solutions de véhicules légers PHEV et les solutions individuelles tout électrique devraient permettre, d'ici à 2030, de limiter à 50 g de CO₂ le transport d'une personne par km. Ceci représente environ 4 fois moins qu'un véhicule essence individuel de cœur de gamme actuel.

3 – Caractéristiques actuelles des batteries

3.1 - Performances

Voici les performances annoncées du véhicule électrique le plus vendu en France, la Renault Zoé R110 :

| | Zoé R110 23 900 € - 6 000 € (aide Etat) + location de batterie |
|---|--|
| Moteur | 110 ch / 80 kW |
| Batterie (énergie utile) | 52 kWh |
| Autonomie (cycle WLTP) | 395 km |
| Recharge (de 0 à 80%, soit environ 315km) | Wallbox 7,4kW : 6h55 Borne publique 11kW : 4h30 Borne publique AC 22kW : 2h15 Borne publique charge rap. DC 50kW (optionnel) : 1h05 |
| Masse estimée de la batterie | 326kg |
| Masse du véhicule | 1500 kg |

Figure 8 : Caractéristiques de la Zoé R110

L'autonomie réelle est très proche du cycle WLTP, nouvelle référence internationale pour justement rendre compte d'une utilisation réelle, mixant trajets urbains, péri-urbains et autoroutiers.

Cependant, l'autonomie dépend de l'usage, c'est-à-dire du profil routier, du type de conduite, de la vitesse, mais surtout des conditions climatiques, à savoir le besoin de chauffer l'habitacle en hiver ou d'utiliser la climatisation en été.

L'autonomie sur autoroute est notamment significativement inférieure à l'autonomie WLTP¹, réduite d'environ 40 % à 120-130 km/h.

La durée de vie des batteries est normalement en adéquation avec la durée de vie du véhicule, afin qu'il ne soit pas nécessaire de remplacer la batterie au cours de l'utilisation du véhicule.

Selon que la batterie est louée ou vendue, la batterie est garantie afin que le client soit rassuré quant à la fiabilité de ces nouvelles technologies : remplacement gratuite de la batterie si celle-ci est louée en cas de défaillance ou de diminution anormale de la capacité, garantie de 8 ans / 160 000 km si celle-ci est vendue avec le véhicule.

3.2 - Vieillessement / Durée de vie

Le cyclage de charge et décharge de la batterie et le vieillissement calendaire affectent lentement les performances de celle-ci, en énergie et en puissance. Les courants de charge et de décharge, ainsi que la température ont une influence importante sur ce vieillissement, objet d'étude pour améliorer la durée de vie des cellules. Une température trop basse (inférieure à 0°C) diminue sensiblement les performances de la batterie car la résistance interne augmente fortement, et

¹ WLTP : World harmonized Light vehicles Test Procedure est une procédure de test de roulage reproduisant de manière réaliste l'usage moyen d'un véhicule

pourrait provoquer des mécanismes de vieillissement spécifiques si la gestion de la batterie n'est pas rigoureusement effectuée (limiter la puissance de charge aux températures extrêmement basses). Une température élevée ($> 40\text{ }^{\circ}\text{C}$) augmente les performances mais active également les mécanismes de dégradation des électrodes et de l'électrolyte, d'où la nécessité d'un système de refroidissement pour maintenir la durée de vie.

L'électrode négative en graphite est particulièrement affectée par le vieillissement. La couche SEI (Solid Electrolyte Interface) devient plus épaisse et change de nature, sous l'effet du vieillissement, ce qui :

- Consomme des ions lithium cyclables et diminue par conséquent l'énergie stockable par cellule ;
- Augmente la résistance interne et diminue alors la puissance maximale que peut, respectivement, fournir la batterie en roulage ou accepter en charge.

De manière générale, la spécificité des mécanismes de vieillissement mis en œuvre pour chaque technologie, mais aussi suivant l'usage véhicule, pose un problème complexe. En effet, il faut idéalement concevoir des batteries d'une durée de vie de 15 ans attendue pour les véhicules, quelles que soient les conditions d'utilisations, ce qui représente un challenge par rapport aux portables dont la durée de vie moyenne n'excède guère quelques années. Les programmes de recherche menés sur ces sujets, assortis de retours d'expérience, permettent de développer des modèles de prédiction et d'améliorer la durabilité des batteries [10]. Cependant l'estimation de l'état de santé de la batterie (SOH = State of Health), correspondant à la perte de capacité de la batterie, est un diagnostic difficile à réaliser directement par le calculateur batterie (BMS).

3.3 - Sécurité

L'énergie embarquée dans une batterie Li-ion est très importante (une batterie de 50 kWh contient l'énergie chimique de 5 L d'essence.) Les batteries Li-ion ont été à l'origine d'un certain nombre d'incidents d'ampleur, largement médiatisés :

- En 2013, l'incendie de batteries de Boeing 787 Dreamliner a été imputé à un court-circuit interne dans une cellule Li-ion provoquant un emballement thermique.
- En 2016, les explosions des batteries des Galaxy Note 7 ont été dues à un court-circuit entre les électrodes liées à une déformation mécanique de la batterie.
- Quelques véhicules électriques (Tesla) ont brûlé. N.B. selon les statistiques Tesla (statistiques alimentées par toutes ses voitures connectées) rapportées aux statistiques américaines, une Tesla brûle 9 fois moins qu'une voiture thermique, à kilométrage équivalent.

Les problèmes des batteries Li-ion embarquées peuvent avoir différentes causes et sont à prévenir dans tous les cas :

- D'un problème électrique : surcharge, court-circuit extérieur ;
- D'un problème électrique interne : court-circuit interne provoqué par exemple par une impureté métallique (particule) immiscée lors du process de fabrication ;
- D'un problème mécanique, type crash, lors d'un accident par exemple ;
- D'un problème thermique, un échauffement trop important essentiellement, par exemple si la batterie au contact d'une source très chaude produite par exemple par un autre véhicule (thermique) brûlant à proximité immédiate.

Des tests sécuritaires, souvent destructifs, sont d'abord réalisés sur les cellules et les modules, pour caractériser leur résistance aux conditions abusives (court-circuit externe et interne,

surcharge, écrasement, surchauffe). En fonction des résultats, des mesures préventives sont appliquées à la batterie pour éviter tout risque sécuritaire, quelles qu'en soient les causes. Ces mesures peuvent être d'ordre mécanique (par exemple protection contre le crash) ou électronique (par exemple empêcher la surcharge). Elles sont redondantes s'il le faut pour atteindre un niveau sécuritaire au moins équivalent à un véhicule thermique.

Des tests de validation sont également menés sur les véhicules électriques, crash-test compris, comme pour les véhicules thermiques, pour s'assurer que les mesures palliatives sont efficaces.

La modélisation des phénomènes d'emballement thermique dans les batteries et la simulation sont également des outils numériques en fort développement, pour améliorer la sécurité des batteries via le design des cellules et l'intégration des packs [10].

La batterie est généralement intégrée dans une zone du véhicule suffisamment protégée pour qu'elle ne subisse pas de déformation importante en cas de choc (avant, arrière, latéral), même très violent. Ainsi la batterie, pas ou très peu impactée, ne présentera aucun risque, ni pour les occupants (pas de départ de feu), ni pour les secours intervenant (notamment maîtrise du risque électrique).

Les pompiers sont également formés pour intervenir sur ces véhicules, aux risques potentiellement différents des véhicules thermiques, afin qu'ils soient familiarisés et puissent par exemple éteindre un incendie (dans le cas où le véhicule électrique serait volontairement incendié ou pris dans un carambolage impliquant des véhicules thermiques en feu). Un autre exemple, pour certains véhicules, est de leur indiquer comment accéder au disjoncteur avant d'évacuer les occupants blessés.

3.4 - Recharge

Exceptée la lente recharge domestique sur secteur 230 V (2,3 kW avec simple prise ou 3,6 kW avec prise green-up), la recharge à domicile se fait généralement par une prise spécifique dite « WallBox » de puissance 7,4 kW (monophasé) voire 11 kW (triphase). Le convertisseur AC/DC embarqué dans le véhicule électrique assure la conversion entre le courant alternatif d'alimentation et le courant continu de la batterie.

Les bornes publiques françaises et européennes proposent 11, 22, 43 kW (AC), 50 kW (DC), et désormais 175 kW (500 V) ou 350 kW (1000 V) (voir ressource « *Chargeurs de batteries pour véhicule électrique* » [11]) sur certaines stations d'autoroutes, permettant des recharges de plus en plus rapides, sous réserve que la batterie puisse accepter de telles puissances (par exemple 8 % en 20 à 30 minutes). Ces bornes de charge rapide sont des bornes d'alimentation en courant continu (DC), le coûteux convertisseur AC/DC haute puissance étant alors intégré dans la borne.

La normalisation des chargeurs et leur déploiement en nombre sur l'ensemble des territoires français et européens est un enjeu majeur pour permettre l'essor des véhicules électriques (voir ressource « *Chargeurs de batteries pour véhicule électrique* » [11]).

À noter que l'échange de batteries (quick drop), un temps testé par Renault en Israël, a été abandonné à cause de sa complexité et de la difficulté à le standardiser pour les différents véhicules électriques.

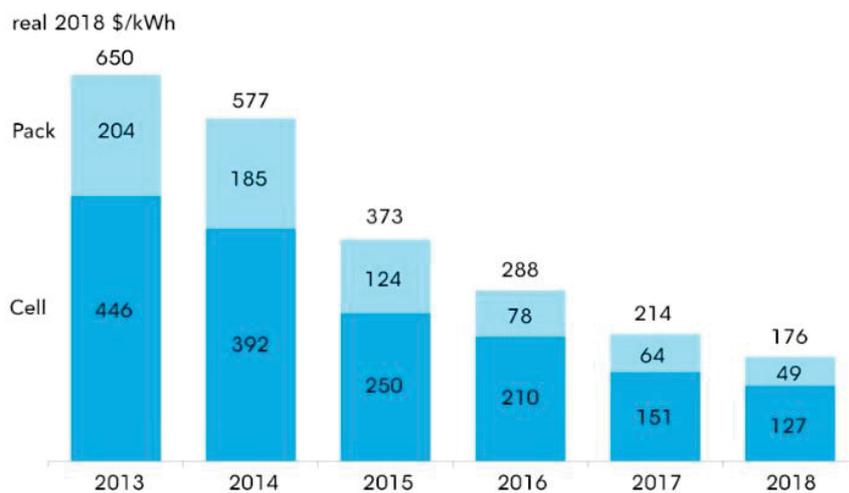
3.5 - Coût

La batterie de la Zoe est facturée 8100 euros au client. Bloomberg New Energy Finance estime le kWh de pack batterie à 176 \$, ce qui correspond à 8000 euros pour une batterie 50 kWh, ce qui est cohérent.

La batterie représente donc environ 25 % du prix de vente de la Zoé. Le prix de vente de la voiture comprenant conception, taxes, transport, publicité, bénéfices... le coût de la batterie représente entre 35 et 50 % du coût de fabrication d'un véhicule électrique à batterie [12][4].

Le coût des batteries Li-ion a été estimé en 2019 à 127 \$ / kWh à l'échelle cellule et 176 \$ / kWh à l'échelle pack par Bloomberg New Energy Finance. Le coût diffère suivant la puissance des cellules notamment mais le coût moyen est l'indicateur suivi du marché des batteries [13].

La baisse du coût du kWh Li-ion est de 20 % environ par an depuis 2010, d'après l'étude Bloomberg New Energy Finance (voir figure 9). Compte tenu de la diminution de la dépendance au Cobalt, des améliorations sur les process et des estimations sur le prix des matières premières, Bloomberg New Energy Finance estime que le coût pourrait passer sous les 100 \$/kWh en 2024, mais cela dépend évidemment aussi fortement du type de batterie considérée, petite (donc plus chère par kWh) ou plus grosse (potentiellement moins chère par kWh), et des performances attendues (densité d'énergie et de puissance).



Source: BloombergNEF

Figure 9 : Enquête sur le prix des batteries Lithium Ion distinguant pack et cellules, source BloombergNEF

La suite de l'évolution du coût du kWh de Li-ion dépendra des innovations en cours (voir paragraphe 4) et du coût de leur industrialisation.

3.6 - Les fabricants de batteries (cellules)

Actuellement, excepté le constructeur américain Tesla (associé au japonais Panasonic), les fabricants de cellules sont essentiellement asiatiques [14].

- Les coréens tels LG Chem (qui possède aussi des usines en Chine et en Pologne), SAMSUNG (possédant une usine en Hongrie) ou SK.
- Les chinois tels CATL et BYD (CATL a annoncé la construction prochaine d'une usine en Allemagne).
- Les japonais, historiquement pionniers, tel Panasonic (associé notamment au constructeur américain Tesla pour produire 30 GWh/an de cellules Li-ion dans une Gigafactory depuis 2017 aux États-Unis), AESC,... également implantés en Chine.

- D'autres outsiders, pas forcément asiatiques prétendent à devenir également majeurs, tels A123 (US-Chine), Total-SAFT (France), sans oublier le consortium européen qui est en train de se mettre en place, afin de promouvoir une filière européenne de batteries.

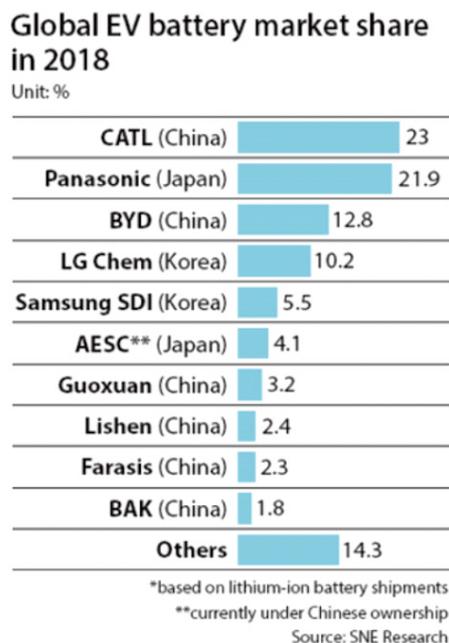


Figure 10 : Premiers fabricants de cellules Li-Ion pour véhicules électriques, source SNE Research

Tous ces fabricants annoncent de nouvelles constructions d'usine, principalement en Chine.

Pour ne pas dépendre durablement des fabricants asiatiques de cellules, et maintenir une industrie automobile européenne forte, la Commission Européenne a lancé fin 2017 une initiative en vue de développer en Europe une filière industrielle de fabrication de cellules de batteries. L'objectif ambitieux serait de produire 200 GWh/an à l'horizon 2025. Ce projet d'Alliance Européenne des Batterie intègre de nombreux acteurs, industriels et chercheurs, du raffinage des matériaux à la production de cellules dans une logique d'écoconception, jusqu'au recyclage in fine. Un plan d'actions stratégique a été publié en avril 2018, intégrant des recommandations de positionnement technique, financier et politique [4].

Dans la continuité, l'Union Européenne a annoncé en décembre 2019 3,4 milliard d'euros d'aide publique pour le développement de la filière de R&D et production de batteries. L'Allemagne, la France, l'Italie, la Pologne, la Belgique, la Suède et la Finlande sont impliqués.

4 – Innovations et perspectives

4.1 - Les tendances technologiques futures

Comme évoqué dans le paragraphe 1.3, les technologies Li-ion sont diversifiées et en développement constant, afin de répondre toujours davantage au cahier des charges d'une batterie de véhicule électrique, en termes de performances énergie/puissance, sécurité, durabilité, encombrement et coûts. Les efforts de recherche portent sur la nature des matériaux (matériaux d'électrodes et électrolytes en particulier), sur le design des électrodes (structuration, composition) sur le design de la cellule (empilement ou enroulement des électrodes avec des séparateurs de plus en plus fin, typage énergie ou puissance,...) mais également en optimisant les autres composants du Pack, comme le bac et le couvercle, ou les composants électriques/électroniques (relais, capteurs, calculateurs,...)

Dans les prochaines années et décennies, des progrès technologiques substantiels sont attendus pour les batteries au lithium embarquées dans les VE (voir figure 11) : à court terme ces progrès concernent les cellules Li-ion mais on devrait assister à moyen terme à un saut technologique avec la commercialisation de batteries lithium tout solide (All Solid State Batterie dit ASSB), puis l'avènement des technologies lithium-Soufre Li-S voire Lithium-air.

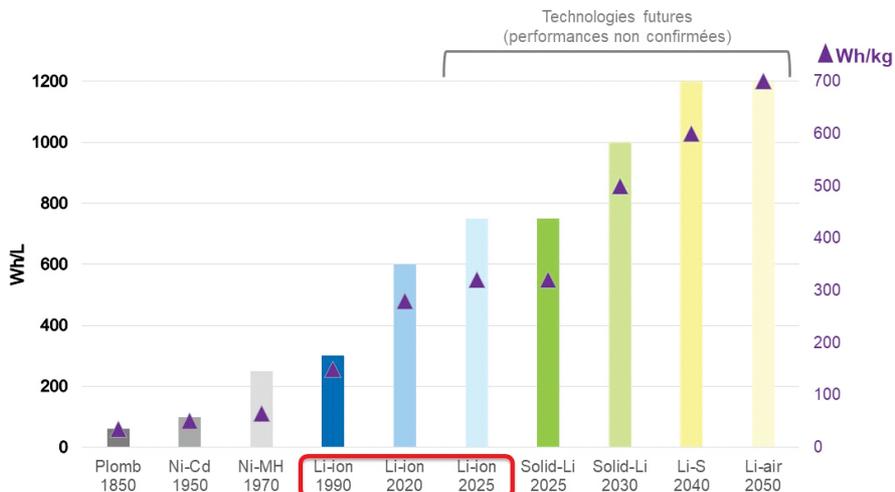


Figure 11 : Perspectives d'évolution des densités d'énergie massique et volumique des cellules, source Renault

La feuille de route avancée par l'Europe, en 2018, est également présentée dans la figure 12 :

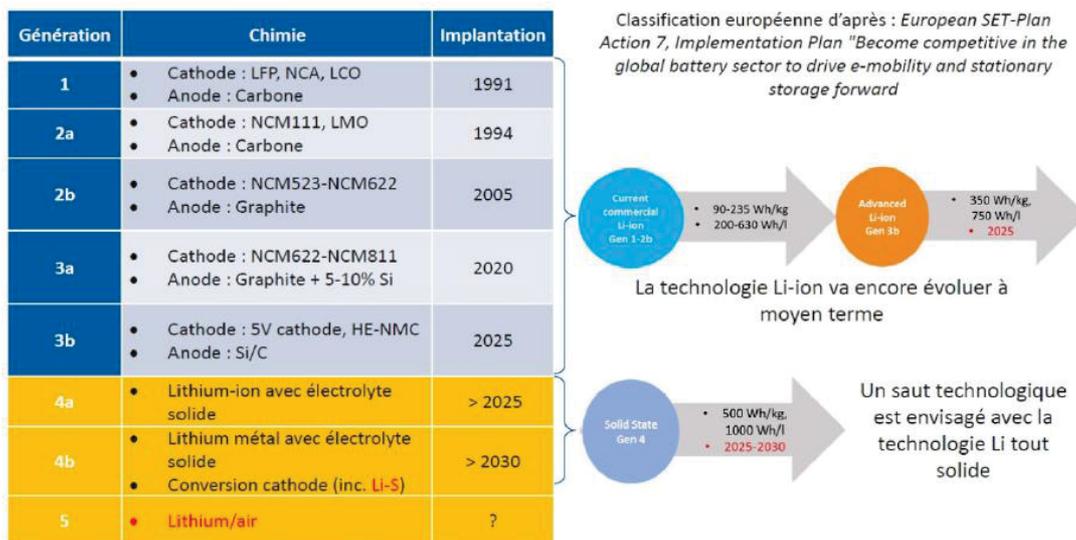


Figure 12 : Feuille de route des technologies de batterie, source [15]

4.2 - Perspectives autour des batteries Li-ion

Pour accroître la densité énergétique, une première option est d'augmenter la tension d'une cellule Li-ion à près de 5 V en utilisant des matériaux d'électrodes positives à très haut potentiel (les matériaux actuels n'excèdent guère 4.2 V en potentiel maximum), comme les oxydes à structure 3D « spinelles 5 V » ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$). Toutefois ces matériaux posent la difficulté d'identifier un électrolyte stable pour le cyclage durable dans ces conditions.

Une seconde option consiste à accroître la quantité d'électricité que peut stocker la batterie par unité de masse, c'est-à-dire à augmenter la capacité faradique des électrodes (mAh/g d'électrode).

Du côté des électrodes positives, c'est ce qui motive le développement des matériaux d'électrode positive NMC en feuillets dits Ni-rich, où le remplacement progressif du Cobalt par du Nickel permet

d'augmenter le nombre d'électrons échangés par unité de métaux de transition. À noter que les matériaux Ni-rich NMC (622) remplacent aujourd'hui les mélanges LMO/NMC(111) dans certains véhicules électriques récents, les premières batteries NMC(811) arrivent sur le marché tandis que la technologie NMC(9½/½) est en développement...

Une autre piste explorée depuis plusieurs années devrait permettre d'accroître substantiellement les capacités massiques des cellules Li-ion : il s'agit d'introduire une sur-concentration en Li dans la structure oxydes 2D en feuillets des matériaux d'électrode positive pour augmenter la capacité du matériau (au-delà de 1 Li par MO₂). Ces matériaux notés "Li-rich NMC" ou "HE-NMC" ((HE = High Energy) présentent une capacité massique accrue de 200 à 300 mAh/g. Comme ils ne sont pas encore stables en cyclage, c'est une technologie prometteuse à échéance 2025.

Du côté des électrodes négatives, la formation d'alliages intermétalliques est la solution visée pour accroître significativement la capacité massique, au-delà des premiers alliages Si-C commercialisés à ce jour (voir paragraphe 1.3). En effet, de nombreux métaux peuvent former avec le lithium des alliages présentant des capacités spécifiques énormes et des potentiels très bas (il y a environ un facteur 10 entre le graphique à 372 mAh/g et le silicium). Mais ces métaux alliés subissent une forte expansion volumique durant le cyclage : la cyclabilité des cellules Li-ion est donc un problème à résoudre du fait de ces contraintes et de la reformation perpétuelle de la SEI. La piste privilégiée par les fabricants est d'introduire progressivement du silicium dans l'électrode de graphite (par exemple 5-10%), avant de passer plus tard à des électrodes à très fortes teneurs en silicium.

4.3 - Les batteries Li tout solide

Une batterie lithium dite tout solide (voir figure 13) comprendrait un électrolyte tout solide assurant la conduction ionique des ions Li⁺, à la place de l'électrolyte liquide habituellement utilisé dans les batteries Li-ion.

Ce système aurait trois avantages :

- Assurer une sécurité intrinsèque inégalée, du fait d'une grande stabilité même dans les conditions les plus abusives (écrasement, court-circuit,...) ;
- Permettre l'utilisation d'une plus large gamme de matériaux actifs d'électrode, notamment les matériaux de cathode à haut potentiel (favorables à la densité d'énergie) ou du lithium métallique à l'anode (capacité massique/volumique inégalable) ;
- Pouvoir utiliser la batterie à des températures plus élevées qu'avec le Li-ion (limité actuellement à 50-60°C), sans impacter la durabilité. C'est-à-dire pouvoir se passer d'un système de refroidissement pouvant être coûteux et encombrant.

Une première étape dans l'introduction de batteries tout solide sur le marché pourrait être une batterie « tout solide Li-ion » à base d'électrolyte polymère et de carbone à l'anode, avant le lancement de batteries « tout solide Li-métal » à base d'électrolyte inorganique et de lithium métallique à l'anode.

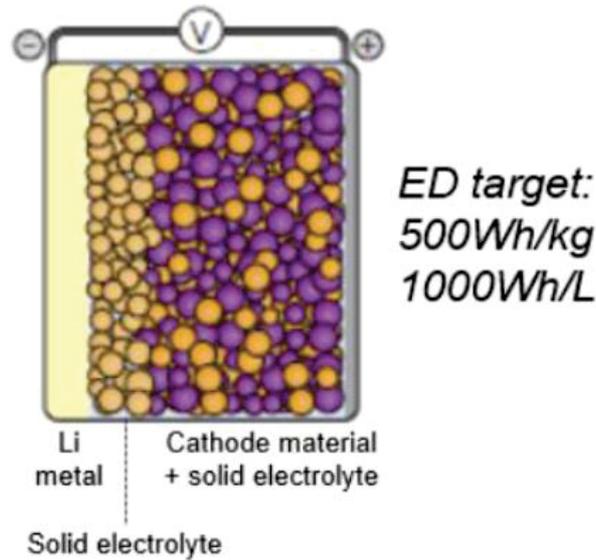


Figure 13 : Représentation schématique d'une cellule de batterie Lithium tout solide, source [16]

Le développement et l'intégration d'électrolytes solides, pour réaliser des batteries Li tout solide, s'inscrivent dans une démarche d'industrialisation à moyen-long terme (2025-2030).

Matériaux

La technologie de batteries du fabricant Bolloré constitue l'exemple historique des batteries Li tout solide commercialisées depuis plusieurs années dans des véhicules électriques (Blue Car et Blue bus). Cette technologie associe du Li métallique à la négative, des matériaux d'insertion à l'électrode positive et un électrolyte polymérique solide (à base de polyéthylène glycol extrudé, noté PEO). Les principaux avantages sont une sécurité intrinsèque accrue (absence de solvant organique liquide inflammable) et un gain significatif en densité d'énergie massique et volumique, en passant du carbone graphite (372 mAh/g) au lithium métal (3860 mAh/g). Toutefois, ces batteries solides sont limitées en température de fonctionnement ($> 60\text{ }^{\circ}\text{C}$), pour assurer une conductivité ionique suffisante du PEO, ce qui contraint leur usage.

Suscitant une recherche foisonnante ces dernières années, les technologies Li tout solide recouvrent principalement trois classes de matériaux électrolytes (voir figure 14) :

- Les électrolytes organiques : complexe polymère + sel de lithium ;
- Les électrolytes inorganiques : familles des oxydes, des sulfures, ...
- Les électrolytes hybrides : organique/inorganique, inorganique/inorganique.

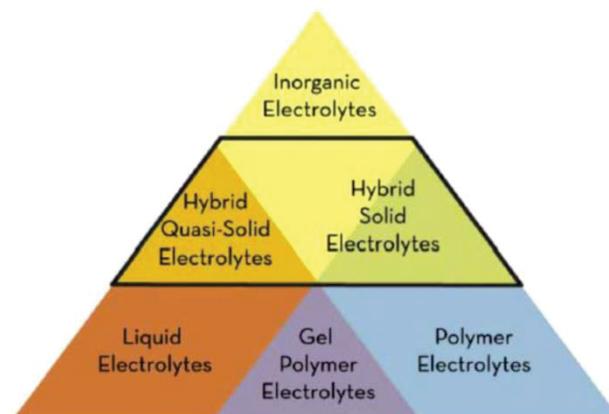


Figure 14 : Électrolytes hybrides pour batteries Lithium-métal, source [17]

En raison des problématiques de performance, stabilité interfaciale et contraintes mécaniques, tous ces électrolytes font l'objet de recherches. Concernant les matériaux organiques, on peut

noter récemment l'utilisation, au-delà du PEO, des polyesters, du polypropylène, des réseaux de polymères interpénétrés, des polyliquides ioniques ou encore le développement des électrolytes polymères conducteurs d'ion unique (« single ion conducting polymer electrolytes » ou SPE). Si ces matériaux ne posent pas de difficulté particulière de mise en œuvre, ils pèchent du côté de la conductivité ionique (cible $> 10^{-2}$ S/cm à température ambiante) et, tout particulièrement, de la capacité à transporter les ions Li^+ . Cependant, de récents développements pour des polymères spécifiques (dont la composition n'est pas divulguée) montrent que des valeurs de conductivité seraient suffisantes. Dans la catégorie des matériaux inorganiques, trois classes principales émergent qui présentent de bonnes propriétés de conduction et transport des ions Li^+ :

- Les matériaux inorganiques amorphes (sulfures) ;
- Les matériaux inorganiques cristallins (perovskites, grenats, NASICON) ;
- Les céramiques vitreuses (LiPON).

Toutefois ces matériaux présentent généralement des difficultés d'intégration dans les batteries, aussi le contrôle de la microstructure reste un challenge. La nécessité d'un compromis entre stabilité interfaciale et propriétés de transport du Li^+ se dessine, et c'est une incitation majeure au développement des matériaux hybrides (tels que les matrices organiques chargées inorganiques).

Mise en œuvre

On ne saurait dresser un bref état des lieux sur les matériaux de batterie solide sans souligner le double challenge « matériaux » et « procédé » qui se présente pour les diverses solutions technologiques à l'étude (à base de matériaux polymères, inorganiques et hybrides).

Comme pour les batteries Li-ion de référence, la mise en œuvre d'une batterie Li tout solide comprend trois étapes (voir figure 15) : le mélange, la mise en forme et le compactage, avec des spécificités suivant la nature des matériaux de départ. Les variantes de procédés se déclinent en voie solvant (cas de référence), voie sèche à chaud (cas des électrolytes à matrice organique), et voie poudre (cas des électrolytes inorganiques).

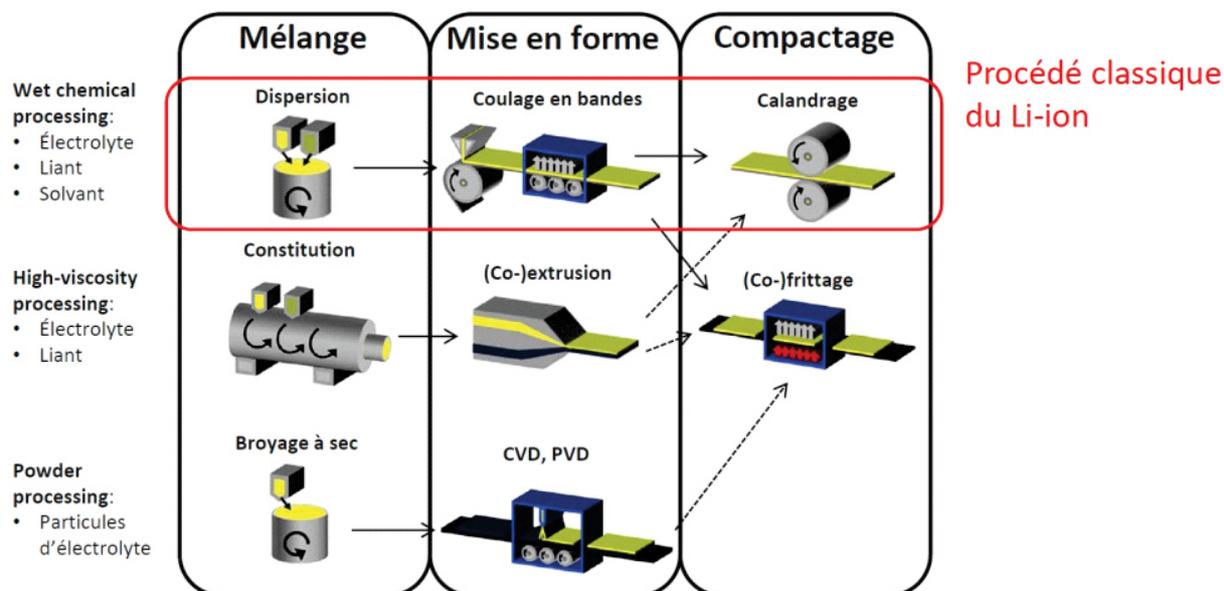


Figure 15 : Fabrication de matériaux de batterie Li tout solide par comparaison au procédé Li-ion, source [18]

Une description détaillée d'un procédé de prototypage de cellules Li tout solide, illustré sur la figure 16, fait ressortir l'enchaînement suivant :

- Préparation de la cathode seule (mélange matière active, additifs, électrolyte solide) du fait de l'utilisation du Li métal comme anode ;
- Séchage de la cathode (une salle anhydre est nécessaire pour certains électrolytes solides tels que le thiosulfate) ;
- Préparation de la membrane solide (ou approvisionnement externe) ;
- Pressage de la membrane solide sur la cathode ; assemblage en salle anhydre ;
- En option : revêtement d'une couche supplémentaire destinée à servir de séparateur ;
- Pour certains matériaux inorganiques, frittage à température très élevée ;
- Formation de la cellule (sans formation de SEI) ;
- Cyclage et contrôle qualité final.

En comparaison au procédé de référence utilisé pour les technologies Li-ion, plusieurs étapes peuvent être supprimées, ce qui pourrait réduire les coûts. Mais, comme pour le Li-ion, il ressort que les différentes étapes de mise en œuvre des cellules solides doivent être conduites en salle anhydre, même pour la cathode, ce qui impose un investissement conséquent.

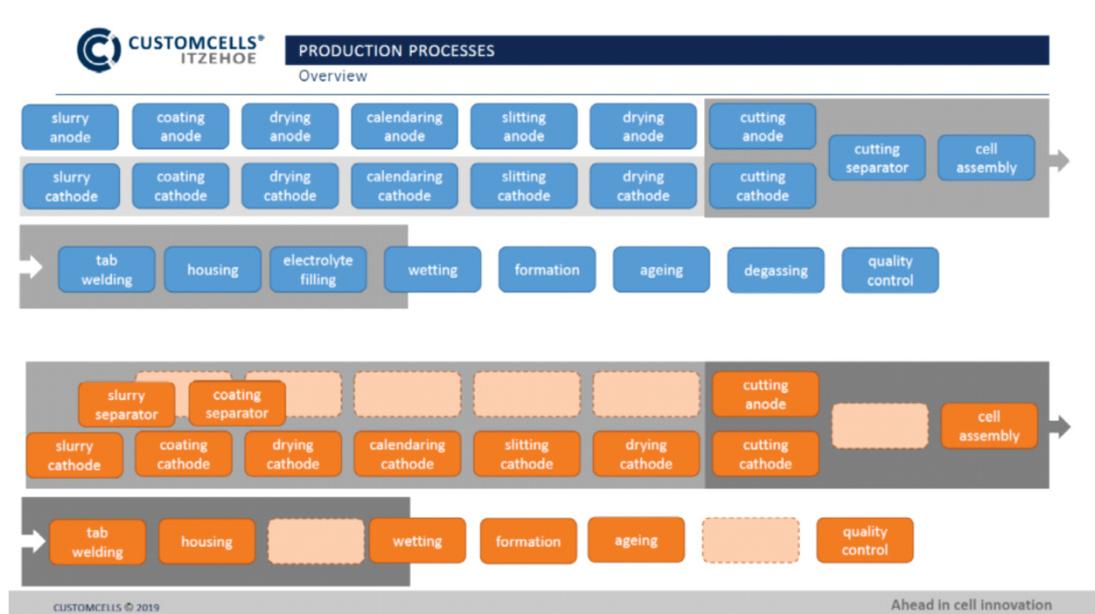
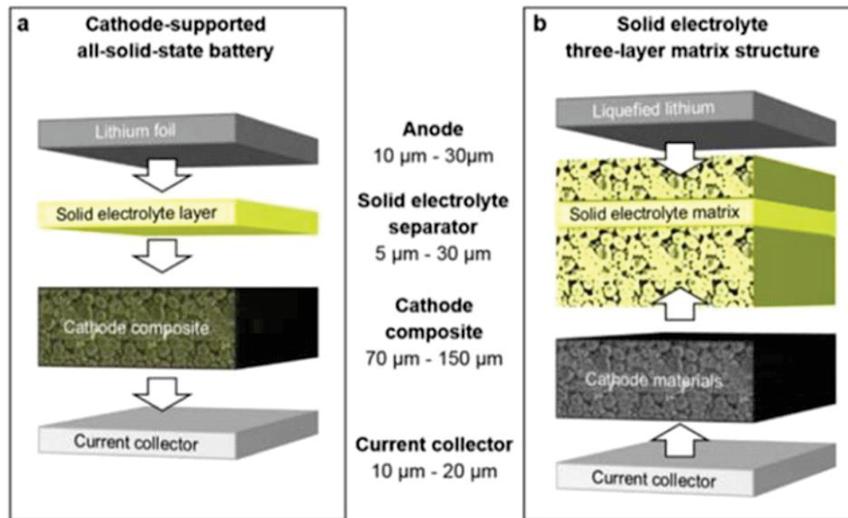


Figure 16 : Comparaison des procédés de prototypage de cellules Li-ion (en haut) et Li tout solide (en bas), source [19]

De surcroît, différentes variantes de design de cellule sont envisagées pour les matériaux inorganiques (voir figure 17) : l'assemblage direct « collecteur/ cathode composite / électrolyte solide/ Li » est proposé dans le cas des sulfures, mais dans le cas des oxydes, le recours à une structure poreuse type « Gas Diffusion Layer » venant englober les particules d'oxydes s'impose. En effet, ces dernières sont très denses et peu élastiques donc une mise en œuvre directe incluant une étape de pressage n'est pas envisageable.

Different cell design variants depending on materials combination



© ifb – Institut für Werkzeugmaschinen und Betriebswissenschaften

Adapted from J. Schnell et al., J. Power Sources 382 (2018) 160-175

4

Figure 17 : Variantes de design de cellules Li tout solide, en fonction de la nature des matériaux combinés, source [18]

4.4 - Les batteries Li-S

Les batteries Li-S sont considérées comme une technologie très prometteuse de stockage d'énergie en raison d'une énergie spécifique très élevée (théoriquement 5 fois plus élevée que le Li-ion), d'un faible coût du à l'abondance du soufre, d'une faible toxicité et d'une grande sureté de fonctionnement. Le principe est le suivant :

- Electrode négative Li : $Li \leftrightarrow Li^+ + e^-$ avec $E^\circ = 0 \text{ V vs. Li/Li}^+$
- Electrode positive S : $S + 2Li^+ + 2e^- \leftrightarrow Li_2S$ avec $E^\circ = 2,27 \text{ V vs. Li/Li}^+$

La tension nominale de cellule vaut 2,1 V. L'électrolyte est habituellement un liquide de type éther (DioxOLane/1-2 DiMethoxyEthane). La courbe de charge / décharge est présentée sur la figure 18.

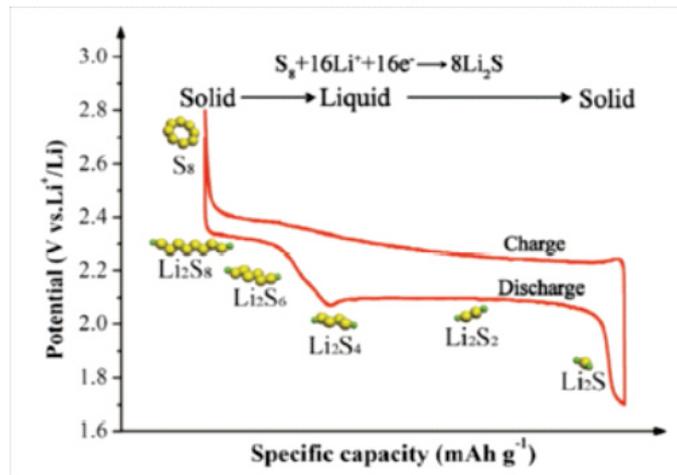


Figure 18 : Profil de charge/décharge de batterie LiS (positive S8), source [20]

Le profil de décharge à deux plateaux révèle un mécanisme complexe conduisant, à partir des espèces octacycliques S_8 , à la formations d'intermédiaires polysulfures solubles et non solubles Li_2S_n ($n > 1$) à la positive, jusqu'au composé final Li_2S .

Les limitations des batteries Li-S sont essentiellement dues aux propriétés intrinsèques du S et des intermédiaires générés lors du processus électrochimique :

- Faible conductivité du soufre élémentaire ($5 \cdot 10^{-30} \text{ S.cm}^{-1}$) et du produit final de la décharge Li_2S ($10^{-13} \text{ S.cm}^{-1}$) ;
- Forte expansion volumique lors des cycles de charge et décharge (+ 80 %) ;
- Migration vers la négative des polysulfures solubles formés dans l'électrolyte lors de la décharge à la positive, entraînant un phénomène d'autodécharge ;
- Corrosion de l'anode et formation de dendrites de Li.

Pour dépasser ces verrous, de nombreux travaux de recherche sont menés. Récemment, des progrès techniques ont relancé l'intérêt des batteries Li-S notamment grâce à l'utilisation d'électrodes positives composites mettant en œuvre des matériaux carbonés mésoporeux, imprégnés de soufre élémentaire [20], de manière à rendre conductrices les électrodes positives. On peut citer également d'autres pistes d'étude :

- Pour piéger les polysulfures à la négative : confinement dans des matrices poreuses de C, structures creuses, rétention chimique, ...
- Développement d'une couche protectrice sur le lithium pour éviter les dendrites ;
- Formulation d'électrolytes spécifiques avec pistes liquides ou solides.

Les systèmes Li-S ne sont pas commerciaux à ce jour mais en développement chez plusieurs fabricants (par exemple OXIS Energy, PolyPlus, Sion Power).

4.5 - Les batteries Li-air

Le principe d'un système électrochimique métal-air est d'associer une électrode négative en métal (Zn, Al, Li, Mg, Ca, ...) et une électrode positive dite « cathode à réduction de l'oxygène », souvent réalisée en carbone mésoporeux. Ce dernier ne participe pas directement à la réaction électrochimique mais permet une plus grande surface de réaction, ainsi que la conduction électrique nécessaire au fonctionnement du système (voir figure 19). La tension nominale est de 2,91 V.

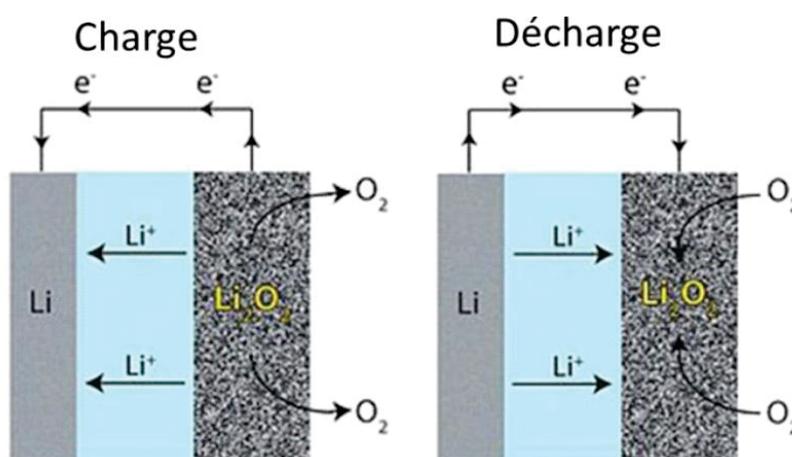


Figure 19 : Principe de fonctionnement d'une batterie Lithium-air, source [21]

Le principal avantage des systèmes métal-air est leur densité énergétique théorique élevée à l'état chargé, car l'oxygène n'est pas "embarqué" et provient de l'air extérieur. Dans le cas du lithium, il est possible d'obtenir théoriquement des densités d'énergies allant jusqu'à 11 kWh/kg (5 à 15 fois supérieur aux batteries Li-ion actuelles en excluant la masse de l'oxygène consommé).

Mais plusieurs verrous sont identifiés pour le système Li-air :

- La négative en Li métallique présente des risques de corrosion, formation de dendrites, passivation, ...
- La positive fonctionne idéalement en milieu aqueux, incompatible avec le lithium métal ;
- Les produits oxydés précipitent dans la cathode, ce qui altère la réversibilité du système ;
- La durée de vie n'est pas celle espérée.

Pour lever ces verrous, différentes approches sont mises en œuvre (voir figure 20) en jouant sur la nature de l'électrolyte: a) Aqueuse, b) Aprotique, c) Hybride, d) Tout solide, et en conséquence en adaptant la structure globale de la cellule Li-air.

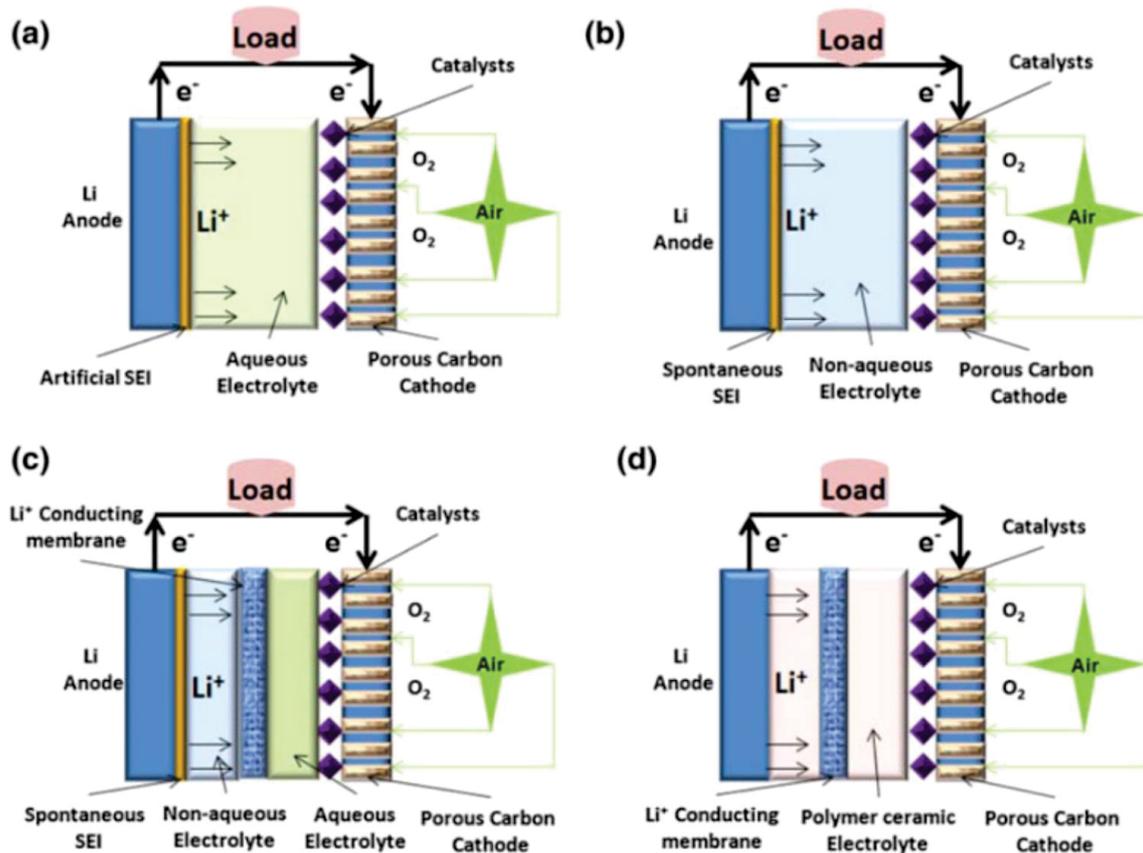


Figure 20 : Différentes configurations de batterie Li-air, source [21]

À ce jour, les verrous ne sont pas levés et ces systèmes font l'objet de recherches exploratoires. Il reste par conséquent hasardeux de donner un horizon de temps pour leur commercialisation.

5 – Conclusion

Les progrès sensibles réalisés ces dernières années par les batteries de véhicules électrifiés devraient se poursuivre et s'amplifier ces prochaines années, compte tenu du besoin des constructeurs automobiles en technologies de stockage toujours plus performantes, et des mesures (financement...) déployées par les états pour promouvoir les industries de fabrication de cellules (en Asie notamment, mais également en Europe).

Au-delà des cellules Lithium, cœur de la batterie, dont les performances (énergie, puissance, durabilité) continuent d'être améliorées sans pour autant augmenter leur coût par kWh, les autres composants de la batterie (composants électriques, électroniques et mécaniques) sont également optimisés en termes de performance (compacité, poids) et de coût.

La feuille de route technologique de la prochaine décennie fait consensus, à l'échelle européenne au moins, toutefois nous ne sommes pas exempts de surprises en matière de recherche. Désormais, les efforts de recherche autour des matériaux, couplés à leur mise en œuvre, doivent intégrer les défis de l'éco-conception et du recyclage pour minimiser l'empreinte carbone de la filière batterie. Pour relever l'ensemble de ces challenges dans le domaine du stockage de l'énergie, le message de la pluridisciplinarité reste plus que jamais d'actualité...

Références :

- [1]: Le véhicule électrifié, une solution d'avenir pour l'automobile ? A. Juton, F. Le Berr, https://eduscol.education.fr/sti/si-ens-paris-saclay/ressources_pedagogiques/le-vehicule-electrique-une-solution-davenir-pour-lautomobile
- [2]: Le Monde, « Chimistes oubliés, idées copies... Imbroglia autour du Prix Nobel de chimie » par David Larousserie, publié le 9/12/2019, https://www.lemonde.fr/sciences/article/2019/12/09/du-rififi-autour-du-prix-nobel-de-chimie_6022248_1650684.html
- [3]: « Systèmes embarqués de l'énergie », Valérie Sauvant-Moynot, chap. 4 de l'ouvrage « Les Véhicules Hybrides. Des composants au système », p187-272. Edité par François Badin en 2013 aux Editions Technip.
- [4]: The European Battery Alliance is moving up a gear, C. Mathieu, IFRI, May 2019
- [5]: Lithium-Ion battery cell production process, HeinerHeimes, Achim Kampker, Christoph Lienemann, Marc Locke, Christian Offermanns, Sarah Michaelis, EhsanRahimzei, RWTH Aachen University, février 2019
- [6]: X. Ji, K.T. Lee, L.F. Nazar, A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium-sulphur batteries, Nature Materials 8 (2009) 500-506
- [7]: aBattReLife - Automotive battery recycling and second life, Pasquier M. (ADEME) 2015, 32 p.
- [8]: IFP Energies Nouvelles 2018. Bilan transversal de l'impact de l'électrification par segment : PROJET E4T (Etude Economique, Energétique et Environnementale pour les technologies du transport routier français). ADEME. 21 pages. Cet ouvrage est disponible en ligne www.ademe.fr/mediatheque
- [9]: « Strategies to extend the lifespan of automotive batteries through battery modeling and system simulation. The MOBICUS Project. » S. Belaid, R. Mingant, M. Petit, J. Martin, J. Bernard. In 2017 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC), pp. 1-9.
- [10]: Safety focused modeling of lithium-ion batteries: A review. S. Abada, G. Marlair, A. Lecocq, M. Petit, V. Sauvant-Moynot, F. Huet, Journal of Power Sources 306 (2016), p178-192.
- [11]: Chargeurs de batteries pour véhicule électrique, C. Saber, N. Rouhana, https://eduscol.education.fr/sti/si-ens-paris-saclay/ressources_pedagogiques/chargeurs-de-batteries-de-voitures-electriques
- [12]: "Electric vehicle battery second life applications in stationary storage - feasibility analysis in Europe". SAKOVICA Julija. Bruxelles: The Institute for Environmental Management and Land-use Planning, 2017, 95 p.

- [13]: Lithium-ion Battery Costs and Market, Claire Curry, Bloomberg New Energy Finance, juillet 2017, <https://data.bloomberglp.com/bnef/sites/14/2017/07/BNEF-Lithium-ion-battery-costs-and-market.pdf>
- [14]: Who is winning the global lithium ion battery arms race ?, <https://www.benchmarkminerals.com/who-is-winningthe-global-lithium-ion-battery-arms-race/>
- [15]: Integrated SET-plan, Action 7. "Become competitive in the global battery sector to drive emobility and stationary storage forward", 2018. https://setis.ec.europa.eu/sites/default/files/set_plan_batteries_implementation_plan.pdf
- [16]: "Overview of battery cell technologies", M. Meuus, European battery cell R&I workshop, 11-12/01/2018, <https://ec.europa.eu/research/index.cfm?pg=events&eventcode=230DABFD-90AB-8F7D-083EF5BD909DD025>
- [17]: Keller M., Varzi A., Passerini S. Hybrid electrolytes for lithium metal batteries, Journal of Power Sources, 2018, 392, 206-225. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.04.099.
- [18]: J. Schnell et al. J Power Sources 382 (2018), 160-175
- [19]: Customcells, First All solid state Li battery in-hand conference, Itzehoe, 2019
- [20]: Feng Li, Advanced Materials (2017), 29, 1606823 DOI: 10.1002/adma.201606823
- [21]: Journal of Applied Electrochemistry. 44 (2014), p5.