

# Le paysage d'une technologie de stockage la batterie lithium-ion

**Christian M. Julien**

Université Pierre et Marie Curie, Paris

# Plan de l'exposé

---

- **Le stockage de l'énergie**
- **La technologie Li-ion**
- **Les électrodes d'insertion**
- **Applications de puissance : EV, HEV, ...**

# Sources d'énergie primaire sur la Terre



## Solaire

- Photosynthèse
- Thermique
- Photovoltaïque



## Hydraulique



## Nucléaire

- Fission
- Fusion



## Géo-énergie

- Géothermique
- Géodynamique



## Éolienne

## Modes de stockage de l'énergie

1.

**Stockage carbone**  
(C, CH<sub>x</sub>, CHO<sub>x</sub>...)

2.

**Stockage électrochimique**  
(Li, H<sub>2</sub>, redox...)

3.

**Stockage physique**  
(énergie cinétique, potentielle...)

# Énergie disponible dans 1 kg de matière

Production d'énergie	Energie spécifique (Wh/kg)
hydrogène	$10^5$
pétrole	$10^4$
batterie (stockage électrique)	$10^2$  (x1000 cycles = $10^5$ Wh/kg)

**batterie = mobilité**

# Qu'est-ce qu'une batterie ?

---

- ❑ Système électrochimique dans lequel l'énergie chimique est convertie en énergie électrique (électrons + ions)
- ❑ Comprend deux électrodes (cathode-positive + anode-négative) entre lesquelles un séparateur contient l'électrolyte + container, amenées de courant, fusible, ventilation..

- ❑ La loi de Faraday gouverne la réaction d'oxydo-réduction

$$\Delta q = \frac{mF}{M_w} \Delta x$$

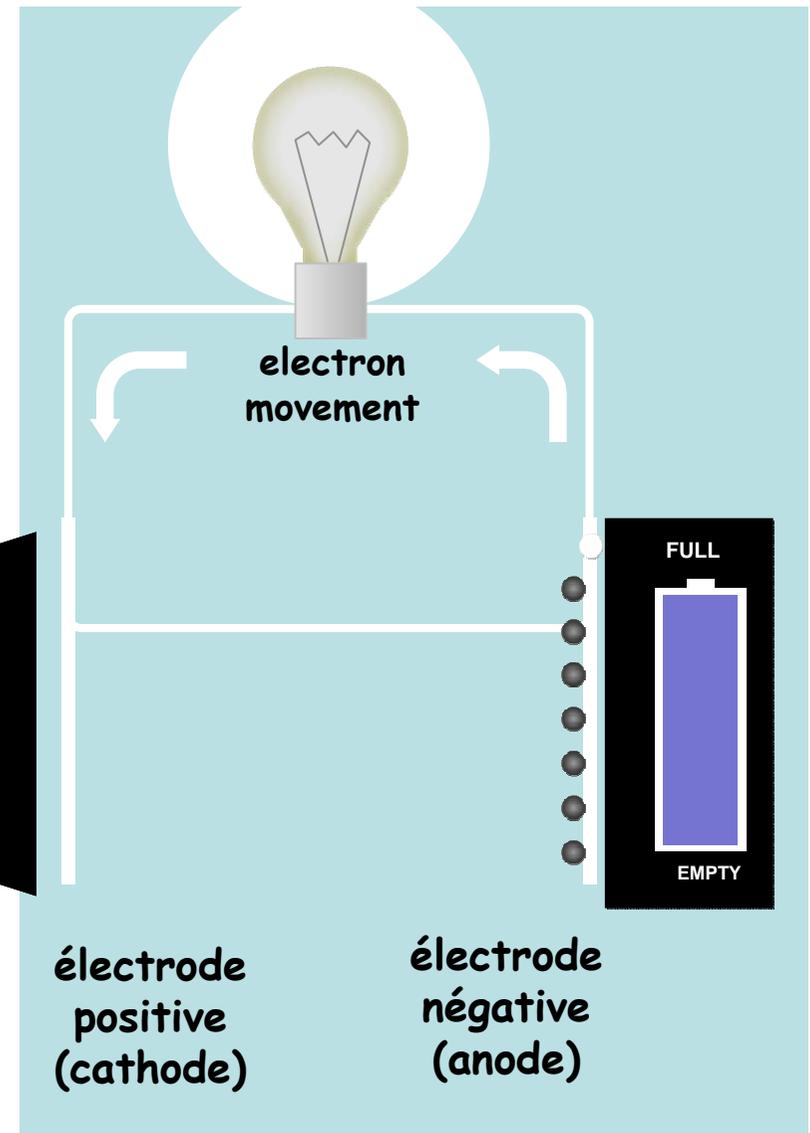
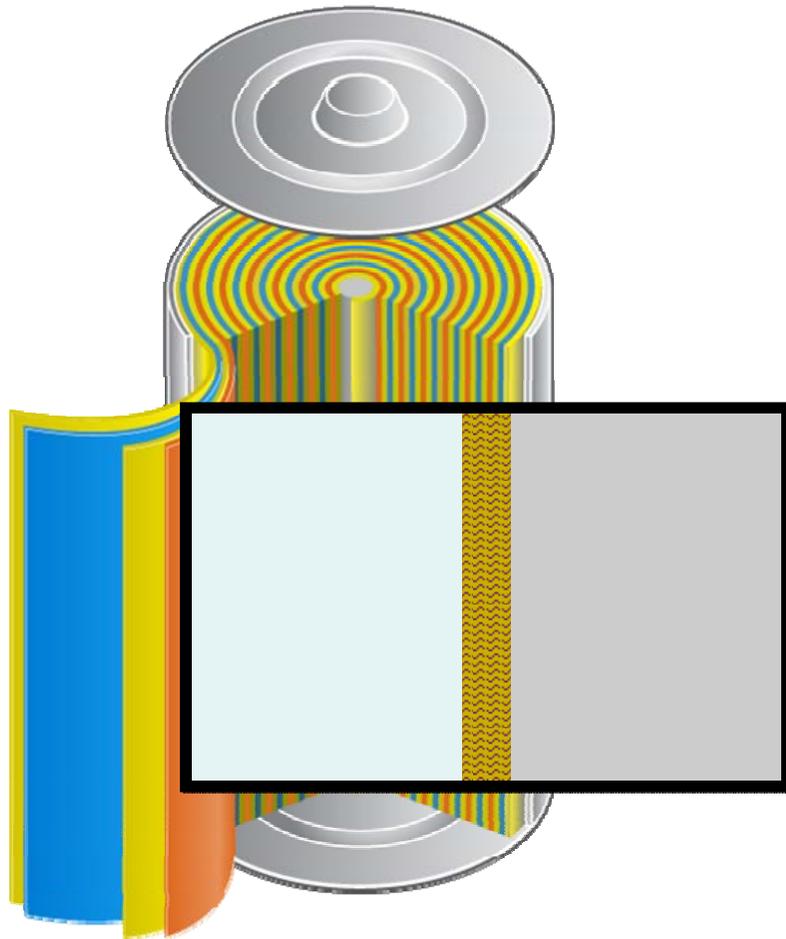
- ❑ **Choix du lithium**, le plus léger, le plus électronégatif des métaux (MAIS problème de sécurité (réactivité à l'air: H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>))

# La technologie Li-ion

Il faut distinguer la batterie lithium de la batterie lithium-ion

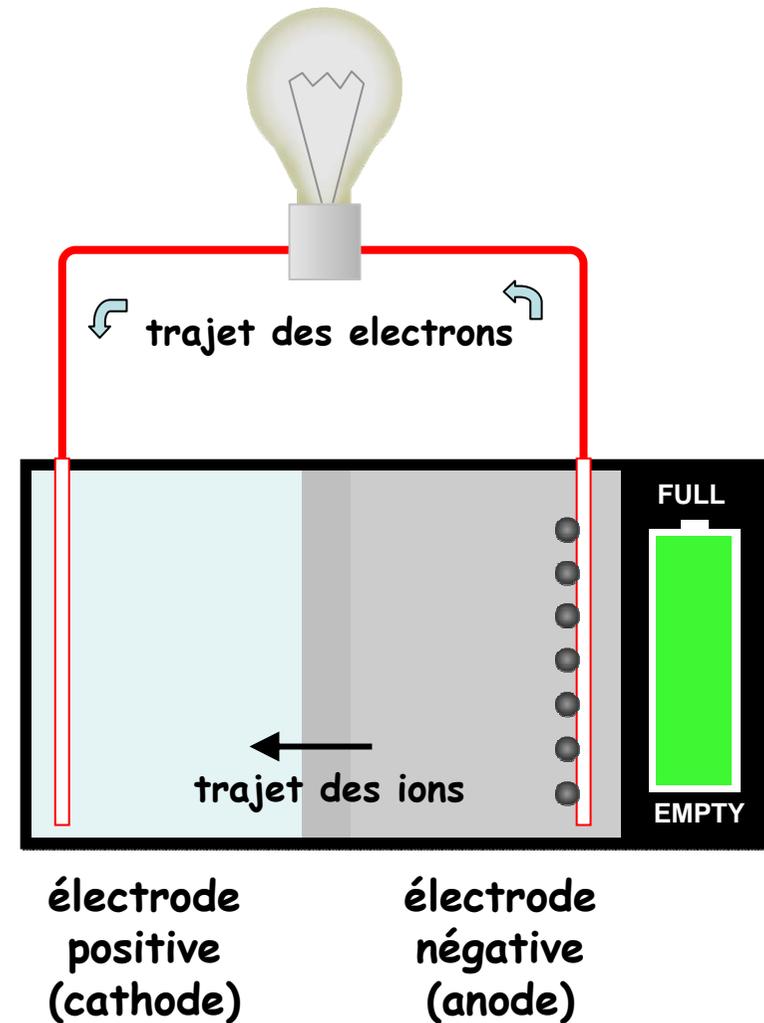
# Principe de la batterie Li-ion

Batterie de type "bobine"



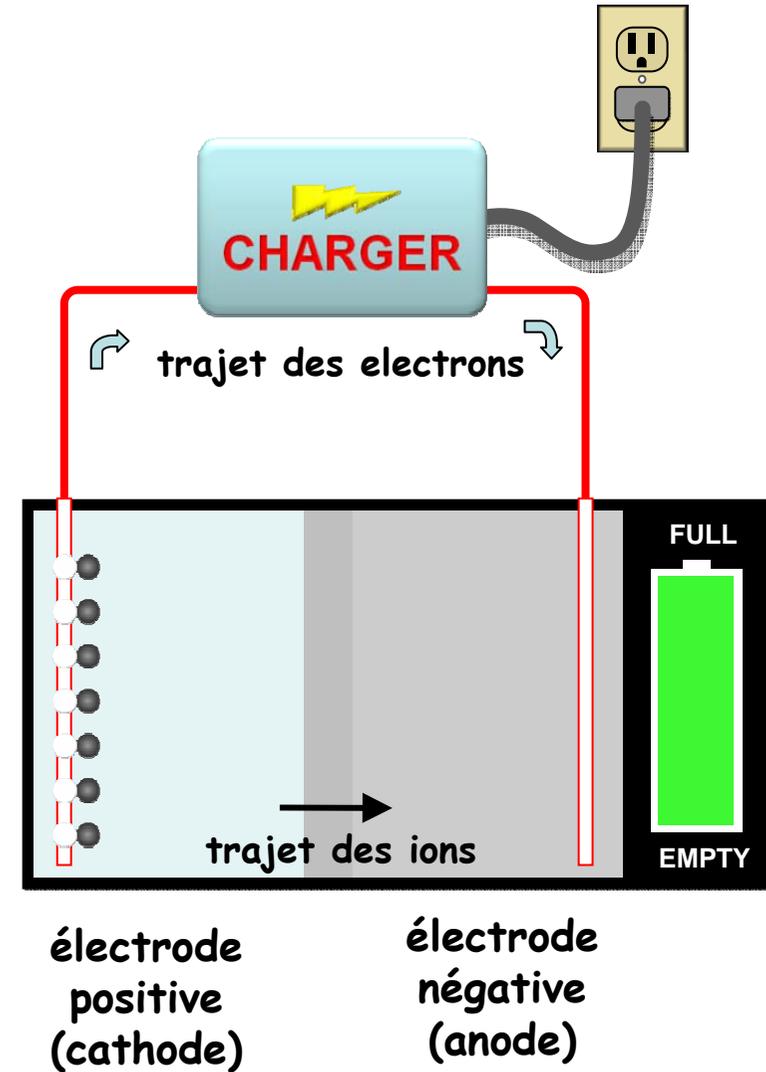
# Décharge de la batterie Li-ion

- Insertion des ions lithium dans la cathode ( $\text{FePO}_4$ )



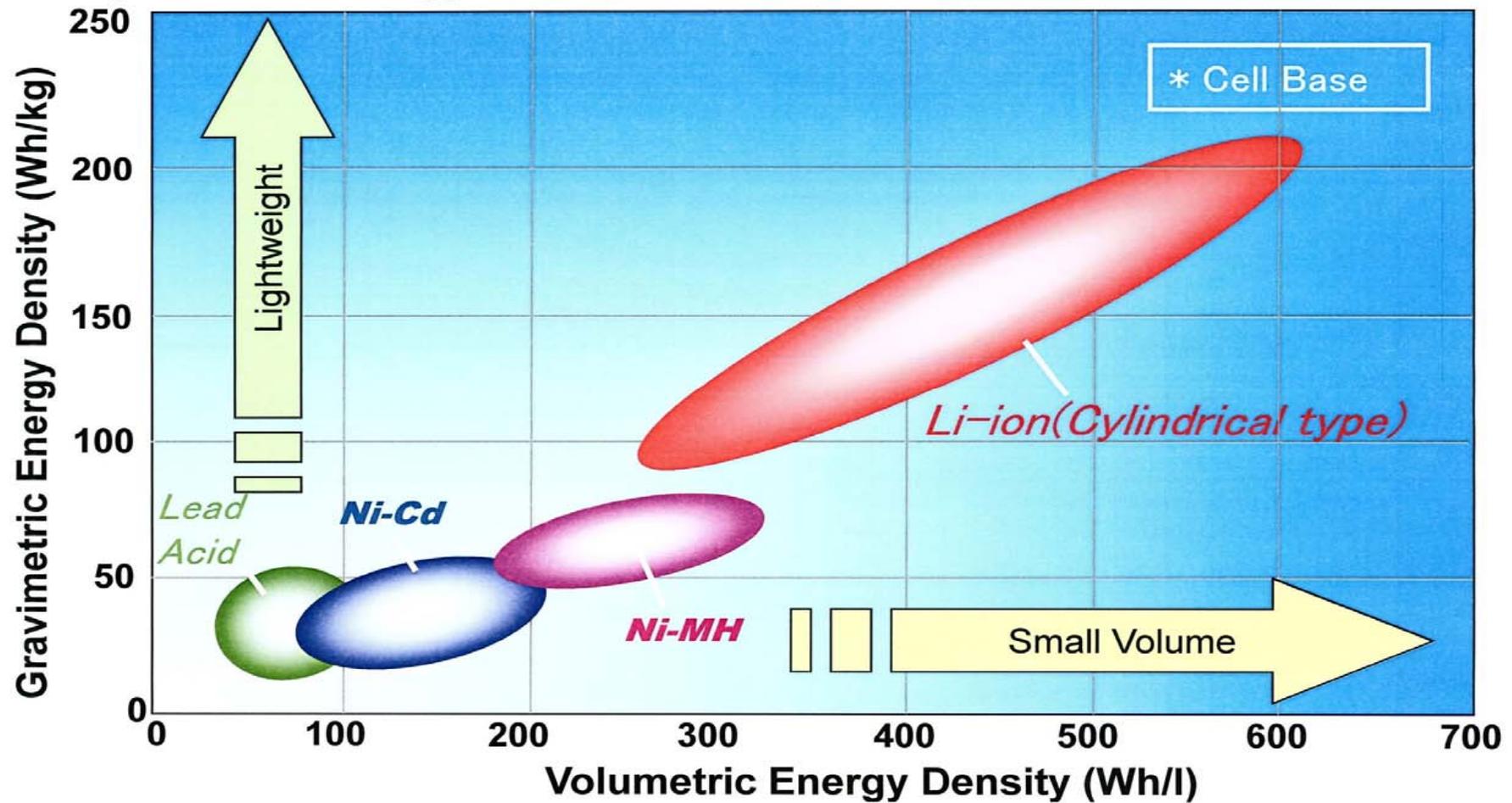
# Charge de la batterie Li-ion

- Insertion des ions lithium ion dans l'anode ( carbone)

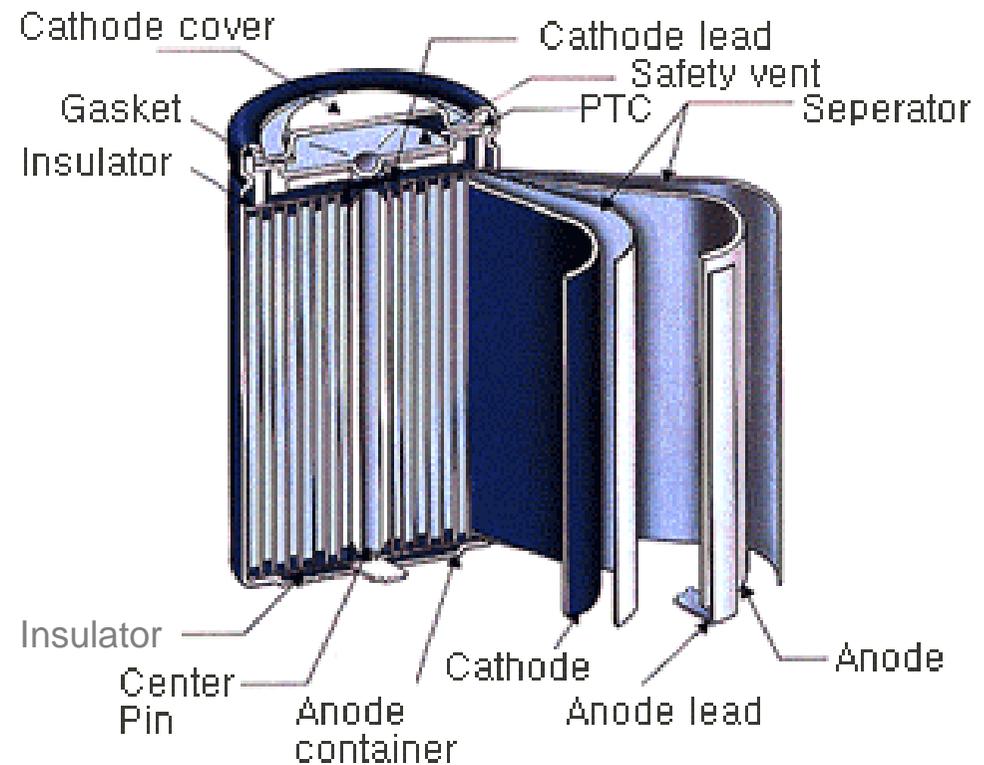
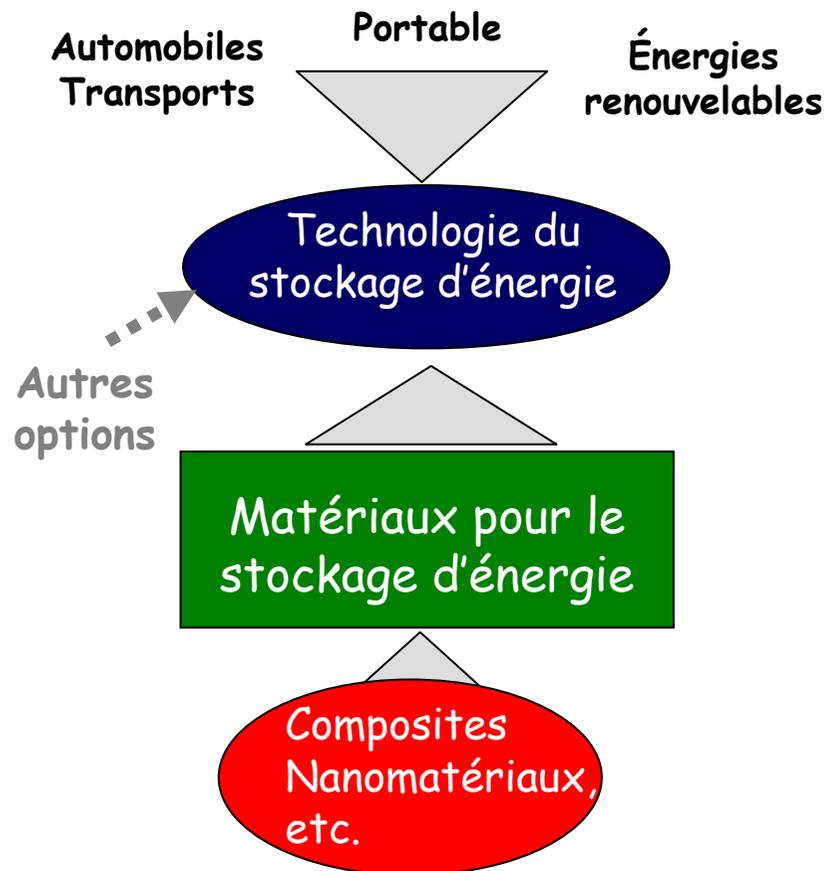


# Densité d'énergie par unité de masse et volume

Comparison of Energy Density



# Le stockage d'énergie et la science des matériaux

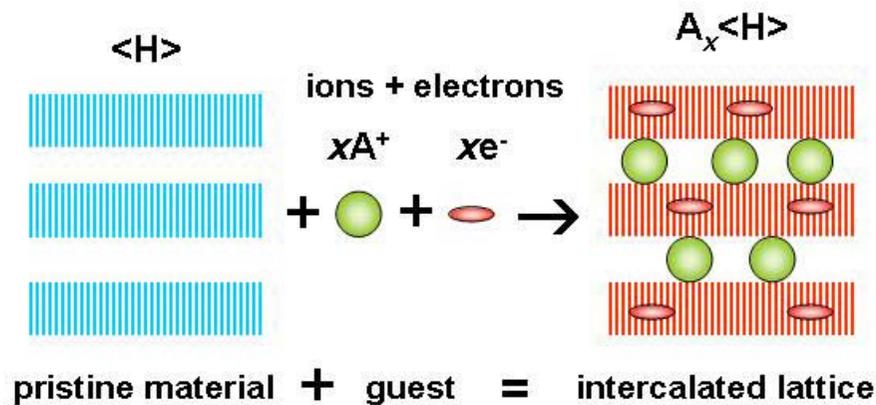


- très pertinent pour la société
- grande importance pour l'économie
- approche interdisciplinaire obligatoire

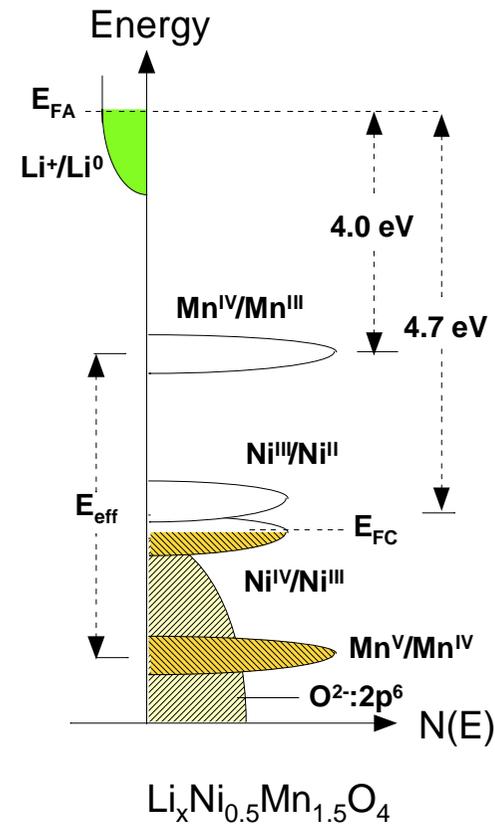
# Les électrodes d'insertion

# Schéma du processus d'intercalation dans une electrode idéale

*Glossaire:* réseau hôte, invité, ion, electron, transfert de charge, occupation de sites, stabilité structurale

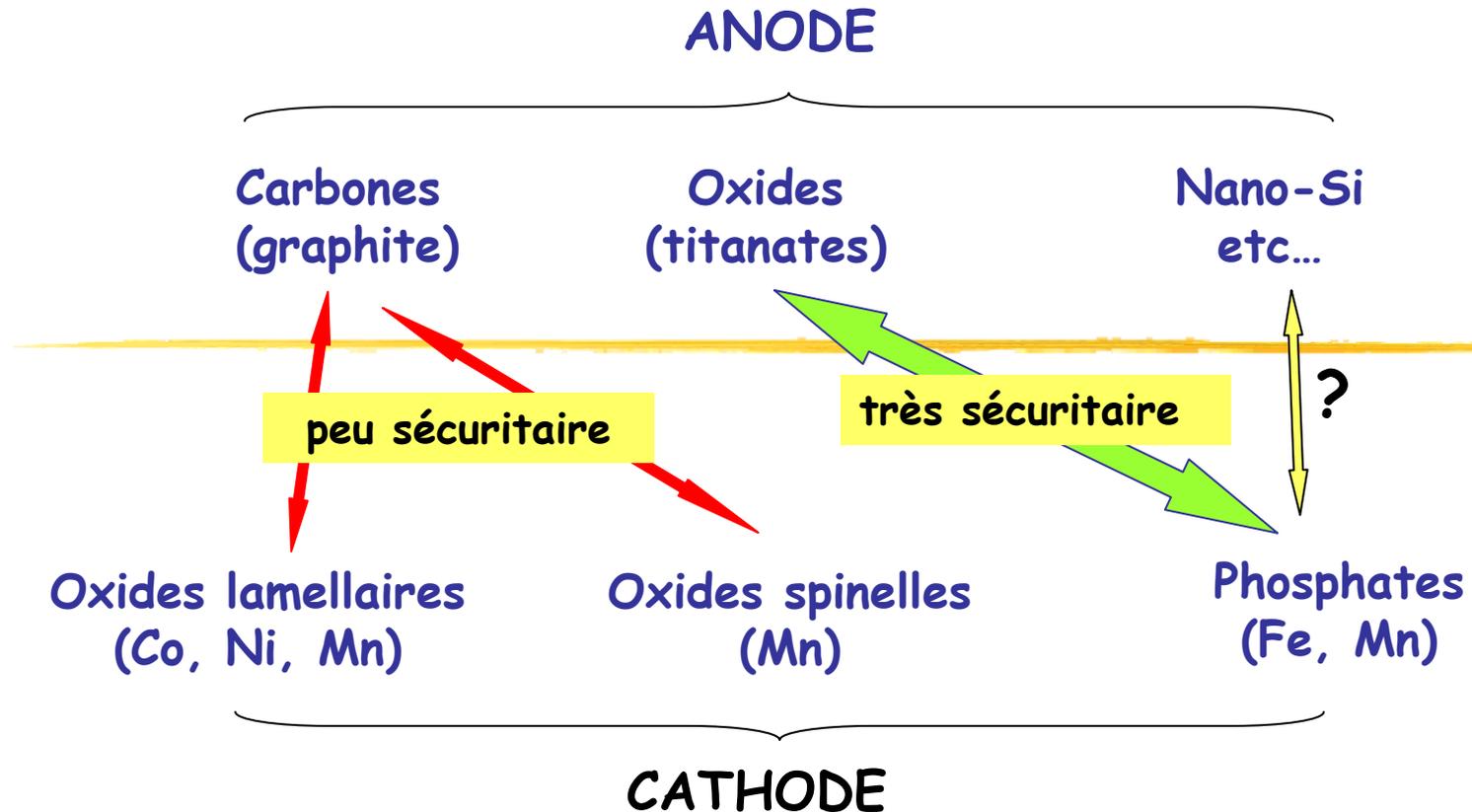


Réversibilité = rendement de la batterie



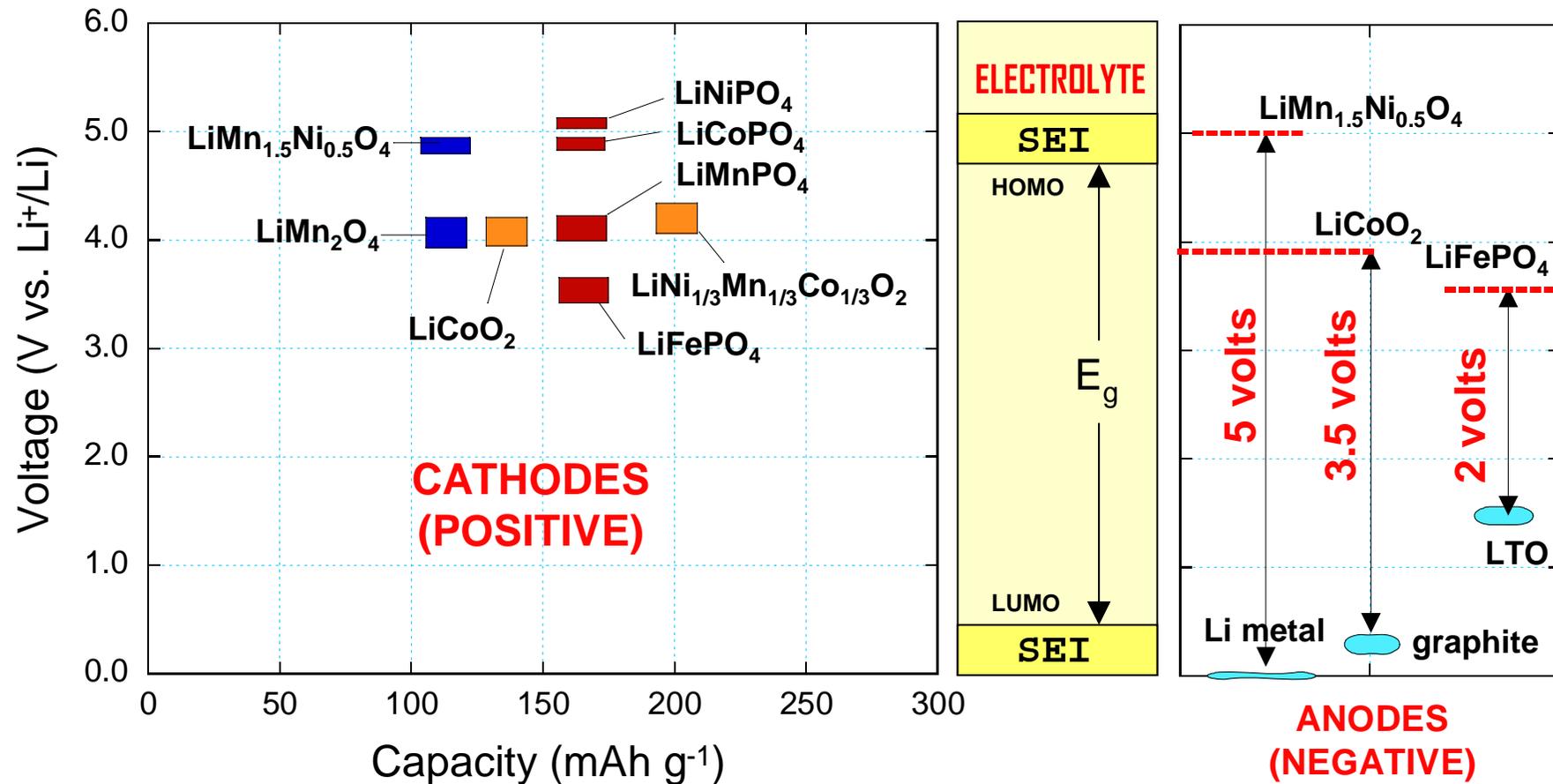
# Les électrodes des batteries Li-ion

Ingénierie chimique / Science des matériaux

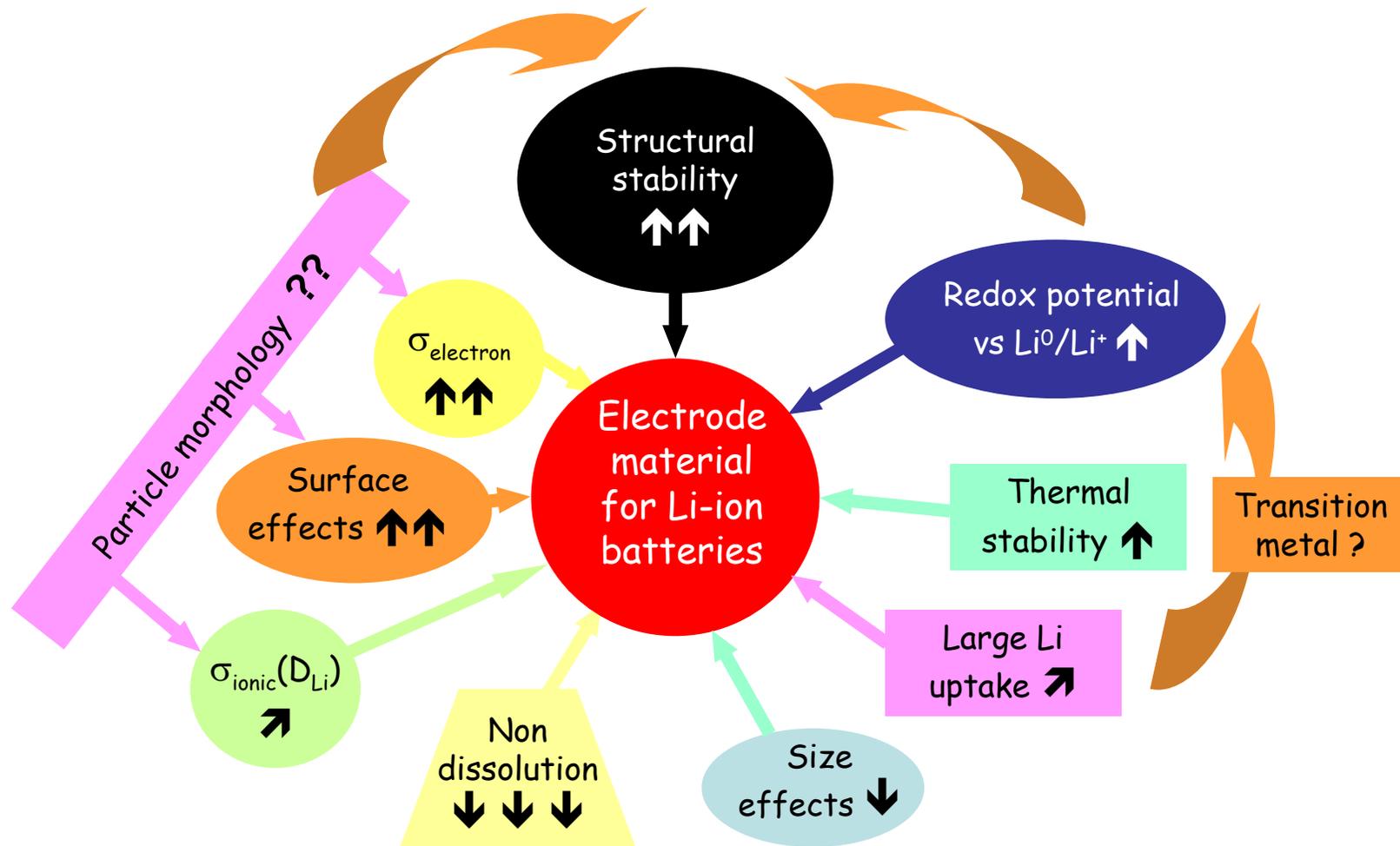


*toujours un métal de transition !!*

# La chimie des batteries Li-ion



# Conception des électrodes pour batterie Li-ion



# Le phosphate de fer $\text{LiFePO}_4$

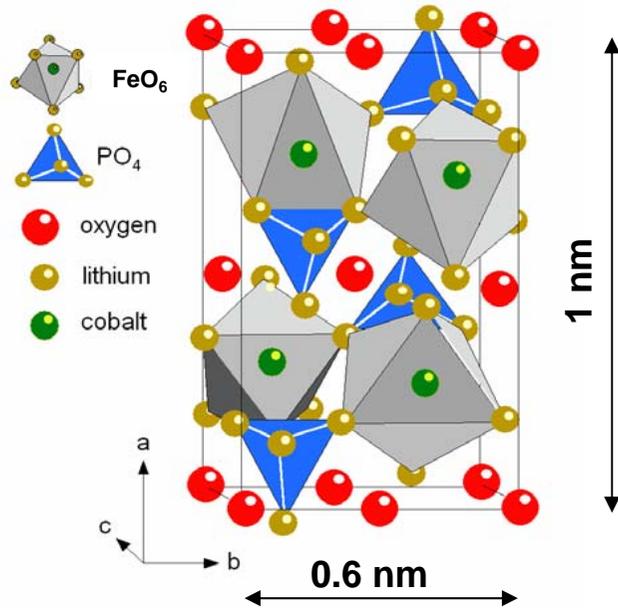


Schéma de la structure cristallographique

*Qu'est-ce que c'est ?*

$\text{LiFePO}_4$  mineral hétérosite (olivine)

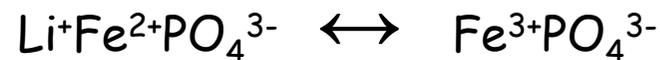
l'ion phosphate  $(\text{PO}_4)^{3-}$  assure la rigidité de la molécule

*Comment c'est fait ?*

Poudres nano-métriques (<50 nm) synthétisées par "chimie douce" (basse température)

Recouvertes d'un dépôt d'un film de carbone (<5 nm)

*Comment ça marche ?*



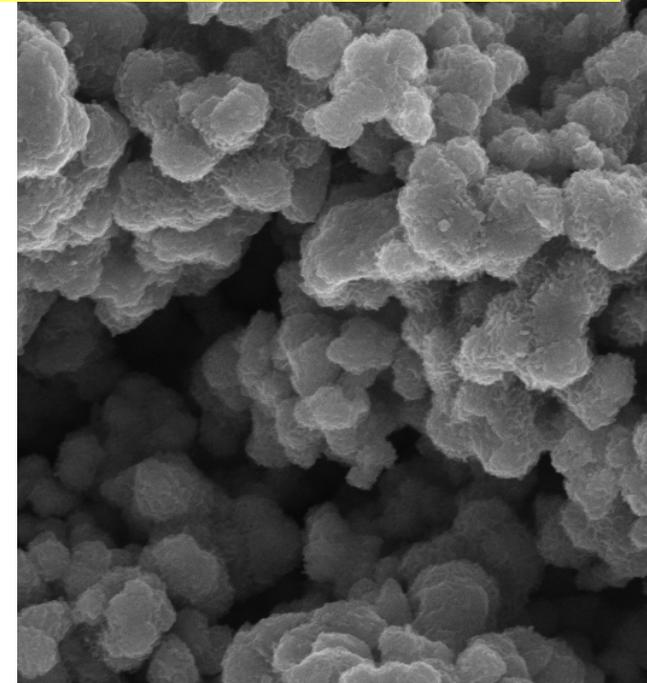
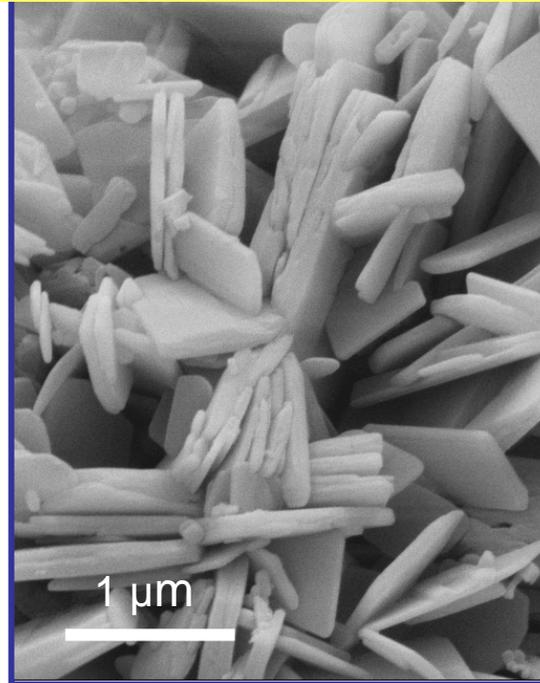
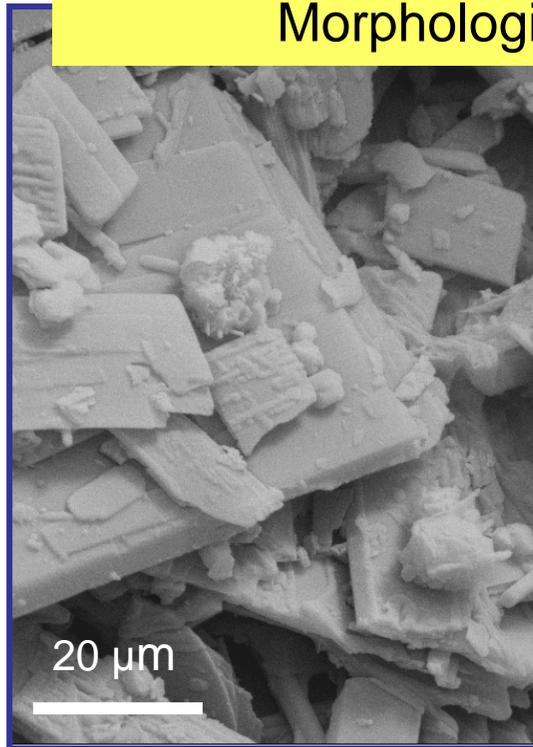
Pourquoi utilise-t-on le phosphate de fer dans les batteries ?

- ✓ le phosphate de fer est abondant et non toxique (alimentation -laitages)
- ✓ synthèse à bas prix (production de masse)
- ✓  $\text{LiFePO}_4$  est très stable en électrochimie (@ 60°C)
- ✓ le potentiel  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  est bien "calé" dans la fenêtre électrolytique

# Energie et nano-technologie

En conversion d'énergie, les processus élémentaires (réactions chimiques) ont lieu à l'échelle nanométrique

Morphologie de matériaux obtenus par "chimie douce"



200 nm EHT = 5.00 kV Signal A = InLens  
WD = 4 mm Date : 12 Jan 2011

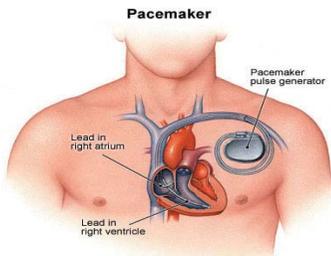
# Applications



**Figure 4** First lithium-ion-powered cordless tool, IXO, by Bosch. Source: Robert Bosch GmbH.

# Li-ion batteries applications

*strategies according to various applications areas*



**Medical**



**Camera**



**I-pad I-pod**



**Cellular phone**



**Computer**



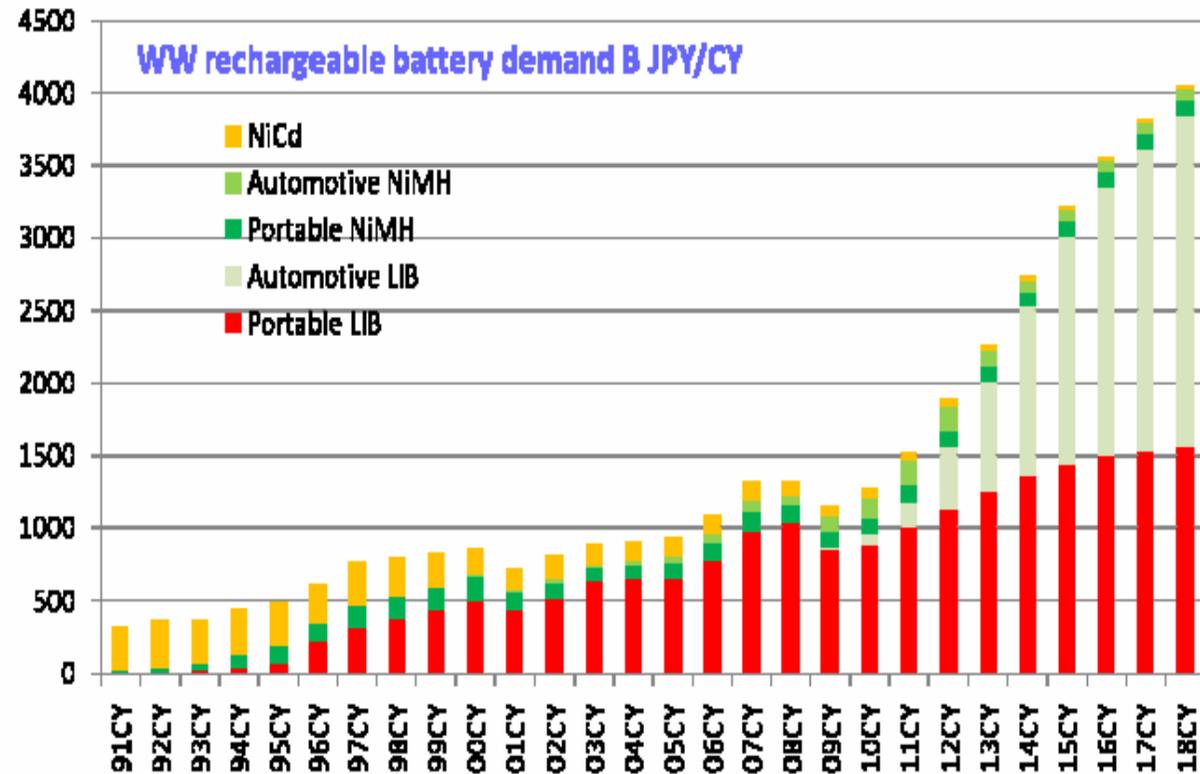
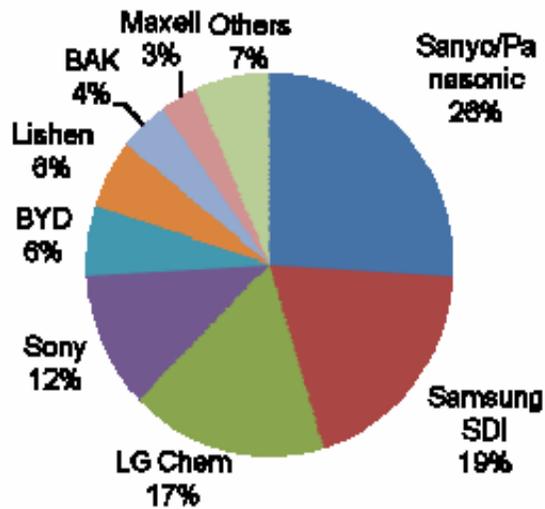
**Space**



**Electric vehicles**

# Marché : 20 M\$ en 2011 ( dominé par l'Asie)

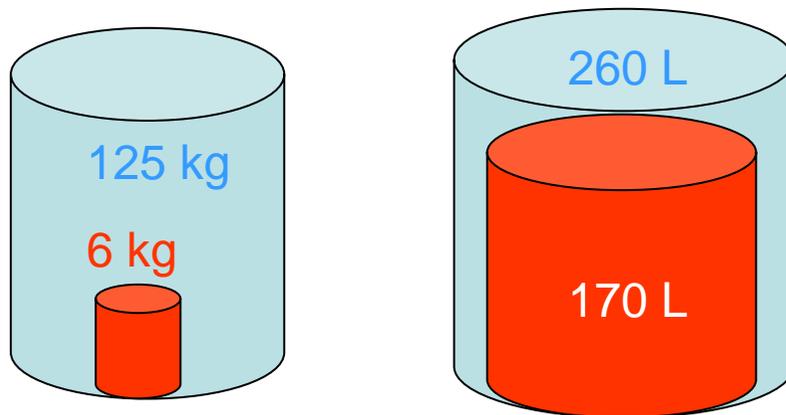
LIB cell shipment volume share  
In 10CY



# Li-ion versus hydrogène

Hydrogène comprimé @ 700 bar  
6 kg H<sub>2</sub> = 200 kWh énergie chimique

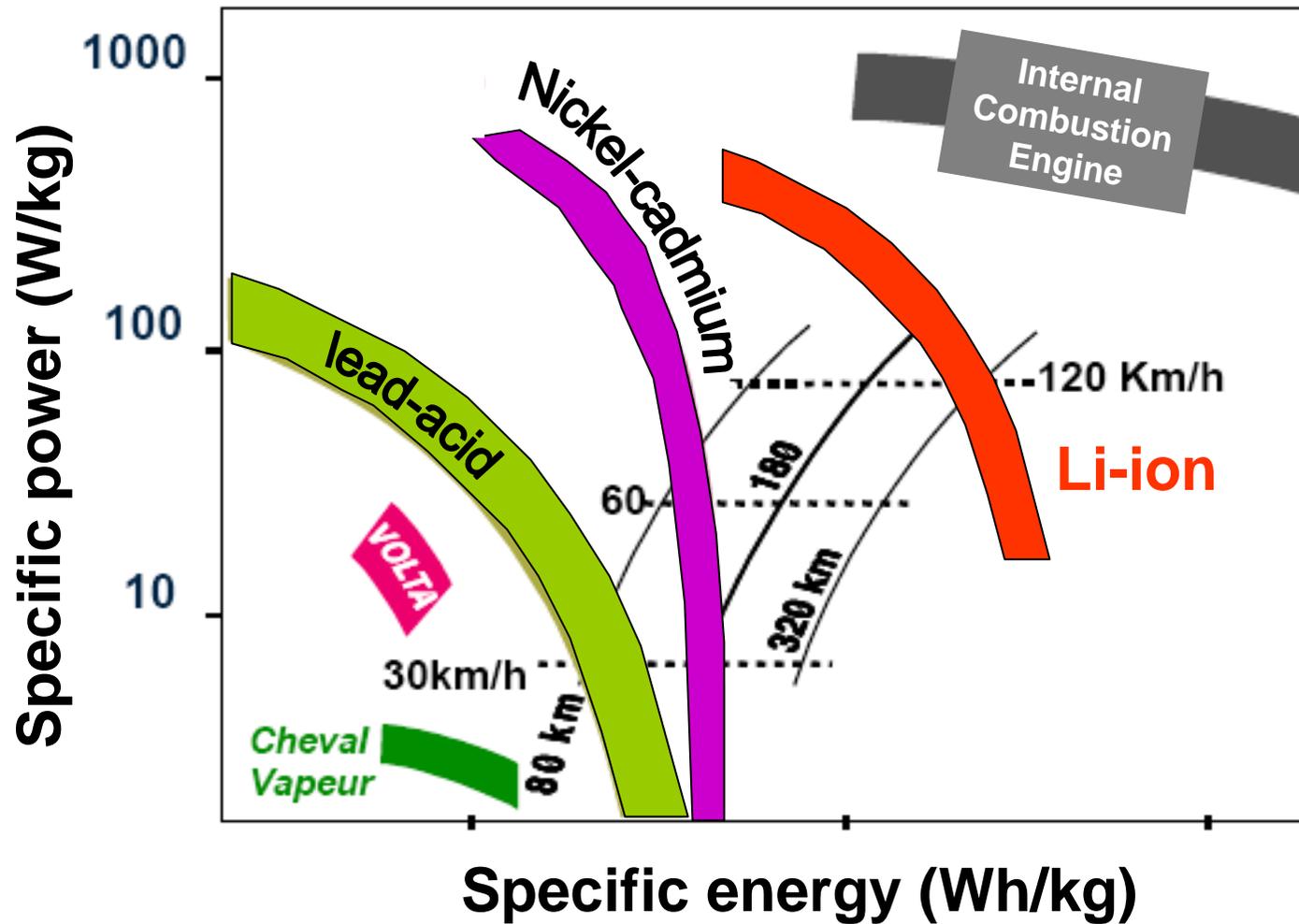
Comparaison volume versus masse hydrogène (🔴) et batterie (🔵)



Pour la même distance parcourue

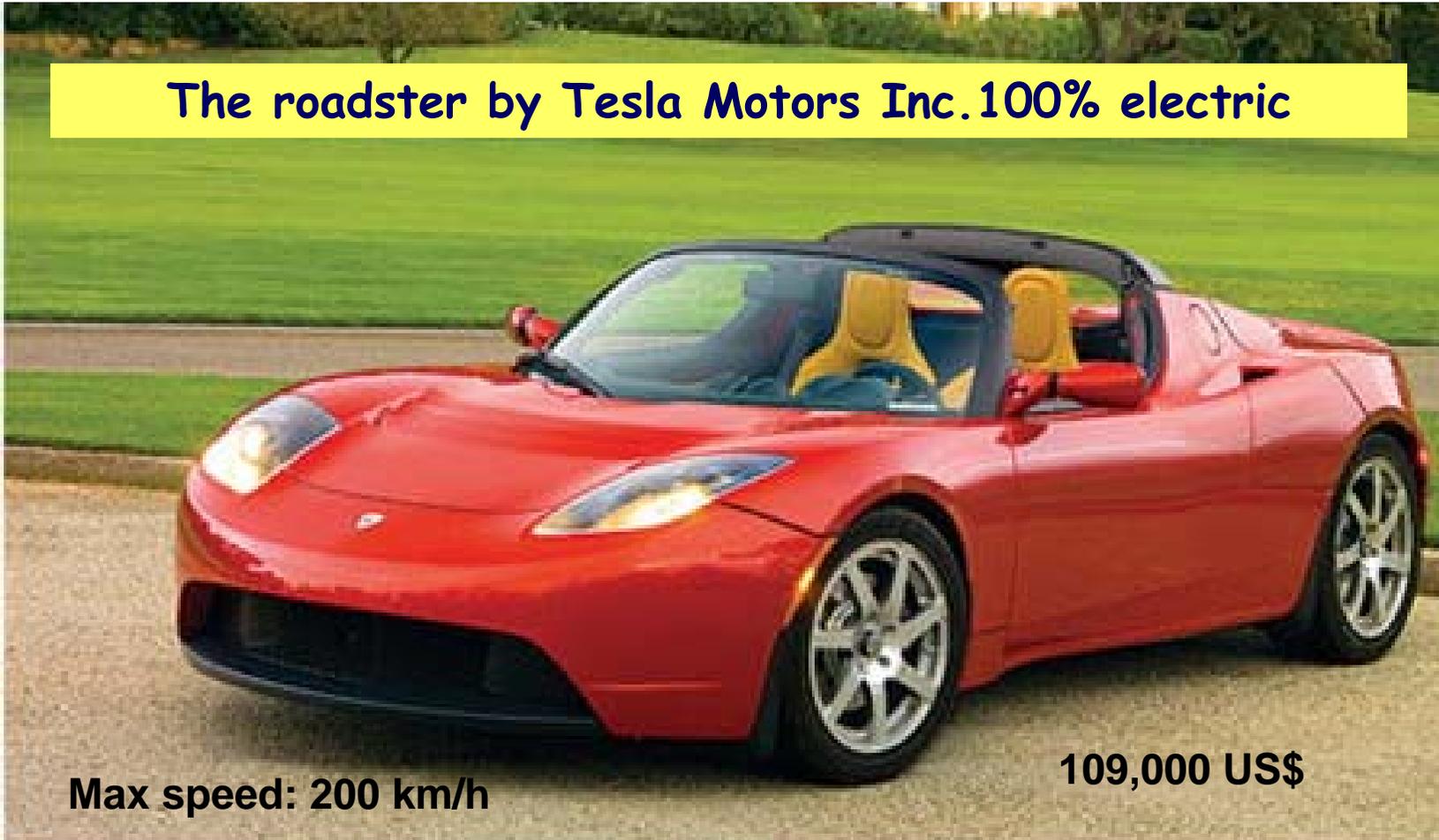
**TOYOTA: 5 kg H<sub>2</sub>, 95 L, 220 kg (métal hydrure) !!!**

# Puissance versus énergie des systèmes électrochimiques



The range for HEV (320 km @ 120 km/h) can be achieved using Li-ion batteries.

**The roadster by Tesla Motors Inc. 100% electric**



**Max speed: 200 km/h**

**109,000 US\$**

**Fuel: 53 kWh Li-ion battery - Travel ~400 km on single charge**

**Acceleration: 0-100 km/h in 3.7 s**

**It uses 135 Wh/km (4-pole a.c. induction motor producing 185 kW)**

# E-bus: Jeux olympiques, Pékin 2008



Source: Futon, 2011

Technologie: graphite-LiFePO<sub>4</sub>

## E-Bus LFP Battery pack specifications :

- 396V/360Ah
- 10 packs/bus
- 120Ah Cell 3 parallel connection and 124series connection
- Battery weigh: 1.6 t
- LFP weigh : 0.4 t
- Full charge duration: 3h
- Battery exchange



# RENAULT Z.E.

Les voitures électriques par Renault



ACCUEIL | [GAMME Z.E.](#) | MA VIE ÉLECTRIQUE | UNE JOURNÉE EN RENAULT ZOE | ENTREPRISES

## LES VOITURES ELECTRIQUES



### RENAULT TWIZY

✓ disponible en concession  
à partir de 6 990€ TTC

- > DEMANDEZ UNE BROCHURE
- > DÉCOUVREZ-LE
- > ESSAYEZ-LE



### RENAULT ZOE

✓ disponible en concession  
à partir de 13 700€ TTC\*

- > DEMANDEZ UNE BROCHURE
- > DÉCOUVREZ-LA
- > ESSAYEZ-LA

\*Bonus de 7000€ déduit et hors location de batterie



### FLUENCE Z.E.

✓ disponible en concession  
à partir de 18 900€ TTC\*

- > DEMANDEZ UNE BROCHURE
- > DÉCOUVREZ-LA
- > ESSAYEZ-LA

\*Bonus de 7000€ déduit et hors location de batterie



### KANGOO Z.E.

✓ disponible en concession  
à partir de 13 000€ HT\*

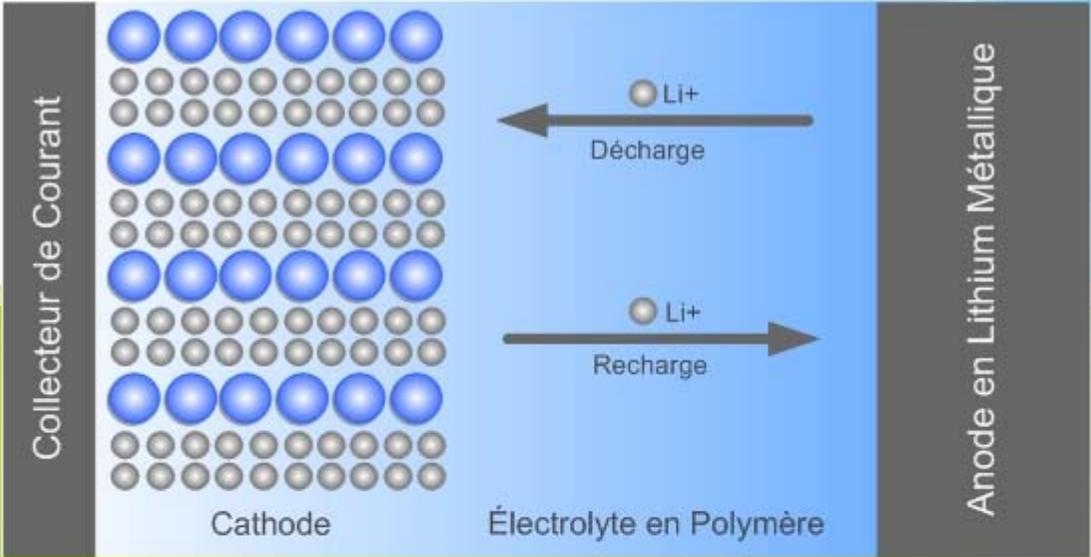
- > DEMANDEZ UNE BROCHURE
- > DÉCOUVREZ-LE
- > ESSAYEZ-LE

\*Bonus de 7000€ déduit et hors location de batterie

**Best Place (Israël)**

# La batterie Bathium (Li-polymère) et la sécurité

COMPAGNIE BATTERIE VE ACTUALITÉS CARRIÈRES BREVETS ENGLISH



Collecteur de Courant

Cathode

Électrolyte en Polymère

Anode en Lithium Métallique

Li+

Décharge

Recharge

Li+

La technologie des batteries Bathium repose sur l'association d'une anode en lithium métallique, d'un électrolyte solide en polymère et d'une cathode en phosphate de fer.  
Cette technologie permet de fabriquer des batteries qui associent haute performance, sécurité d'utilisation et absence d'entretien.

ACCUEIL CONTACTS LIENS PLAN

batHium

- ✓ le lithium métal chauffé à  $\sim 60-80^{\circ}\text{C}$
- ✓ croissance de dendrites = court circuit
- ✓ masse excessive de Li (x3)
- ✓ épuisement des réserves mondiales de Li ?

# Remarques

---

- Le stockage de l'énergie est le clef pour un usage intensif des énergies renouvelables et pour des applications automobiles et portables.
- Nano-matériaux ont déjà conduit à plusieurs percées dans ce domaine.
- Les limites physiques des matériaux solides de stockage sont très élevées.
- Des progrès considérables ont été faits depuis un changement de paradigme dans la fin des années 90.
- Batteries: nouveaux concepts sont nécessaires afin d'augmenter la densité de stockage par un facteur de 5-10 qui est nécessaire pour construire des véhicules électriques concurrentiels.
- Aujourd'hui: la production des batteries Li-ion est concentrée en Asie (Japon, Corée, Chine).