



La technologie des batteries au lithium

D. Guyomard

Contact : Dominique.Guyomard@cnrs-imn.fr

Directeur : **Guy OUVRARD** Directeur adjoint : **Guy LOUARN**

Effectif 01/12/09 : 180

Enseignants-Chercheurs	44
Chercheurs CNRS	20
Administratifs techniques	42
Doctorants	54
Post-doctorants	20



Stockage et transformation de l'énergie : accumulateurs au lithium et piles à combustible HT

Accumulateurs au lithium

Resp. : **Dominique GUYOMARD** Adjoint : **Bernard LESTRIEZ**

9 permanents, 5 post-docs, 6 docs

Collaborations : régionales (PERLE, PERLE2), nationales (CEA, 5 ANR), européennes (Alistore ERI), internationales (INRS Canada, TIT Japon), industrielles (BatScap, Arkema, STMicro, GM, Umicore)

Production Scientifique (2006-09) :

39 publications, 9 brevets, 23 conférences invitées internationales

Plan : les batteries au lithium

- 1- Pourquoi et pour quoi faire ?**
- 2- Comment ça marche ? Comment c'est fabriqué ?**
- 3- Impact écologique**
- 4- Voies d'amélioration des performances**

Problèmes du XXIe siècle :

- **énergie** et réchauffement climatique
- nourriture, eau

nouvelles technologies pour le stockage de l'énergie

☞ *Pour mieux gérer les ressources en énergie renouvelables de notre planète*

Énergies fossiles



Vent



Soleil



Marées



☞ *Pour favoriser le développement de véhicules hybrides ou électriques:
Transports moins polluants*



Thermique

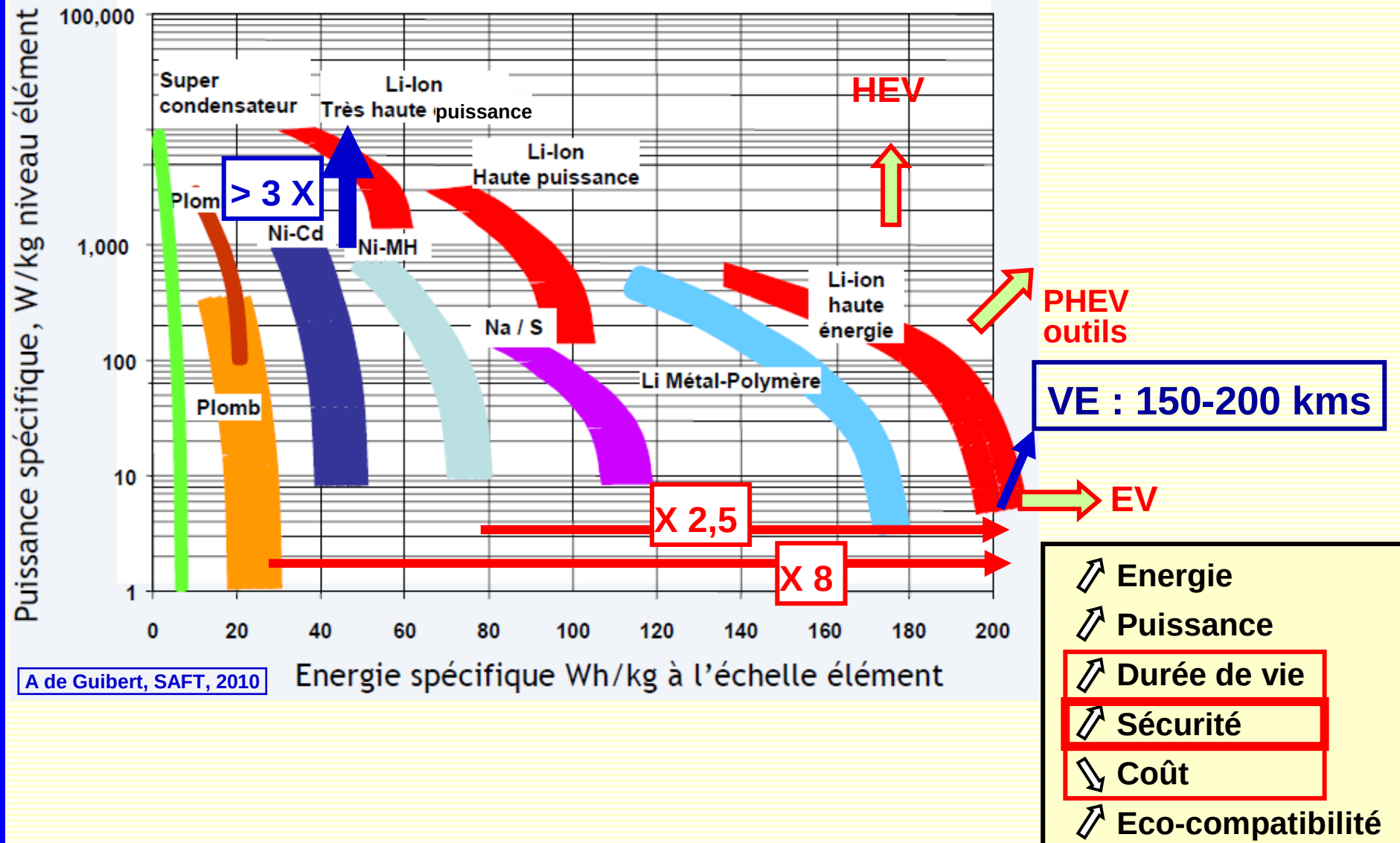


électrique

☞ *Pour permettre une meilleure qualité de l'énergie distribuée
"A Grid-Enhanced Management)*

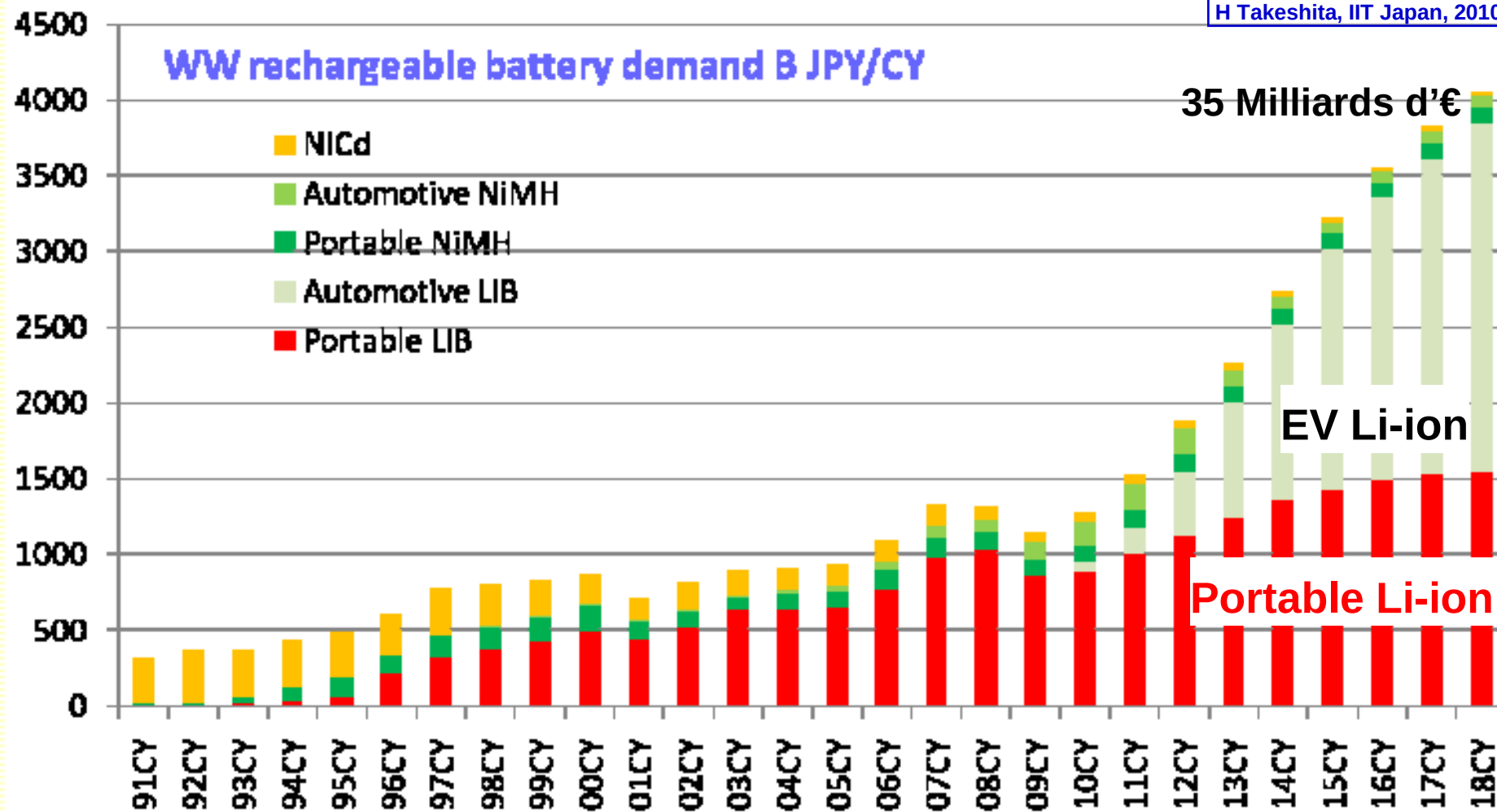


Les accumulateurs au lithium, une rupture technologique



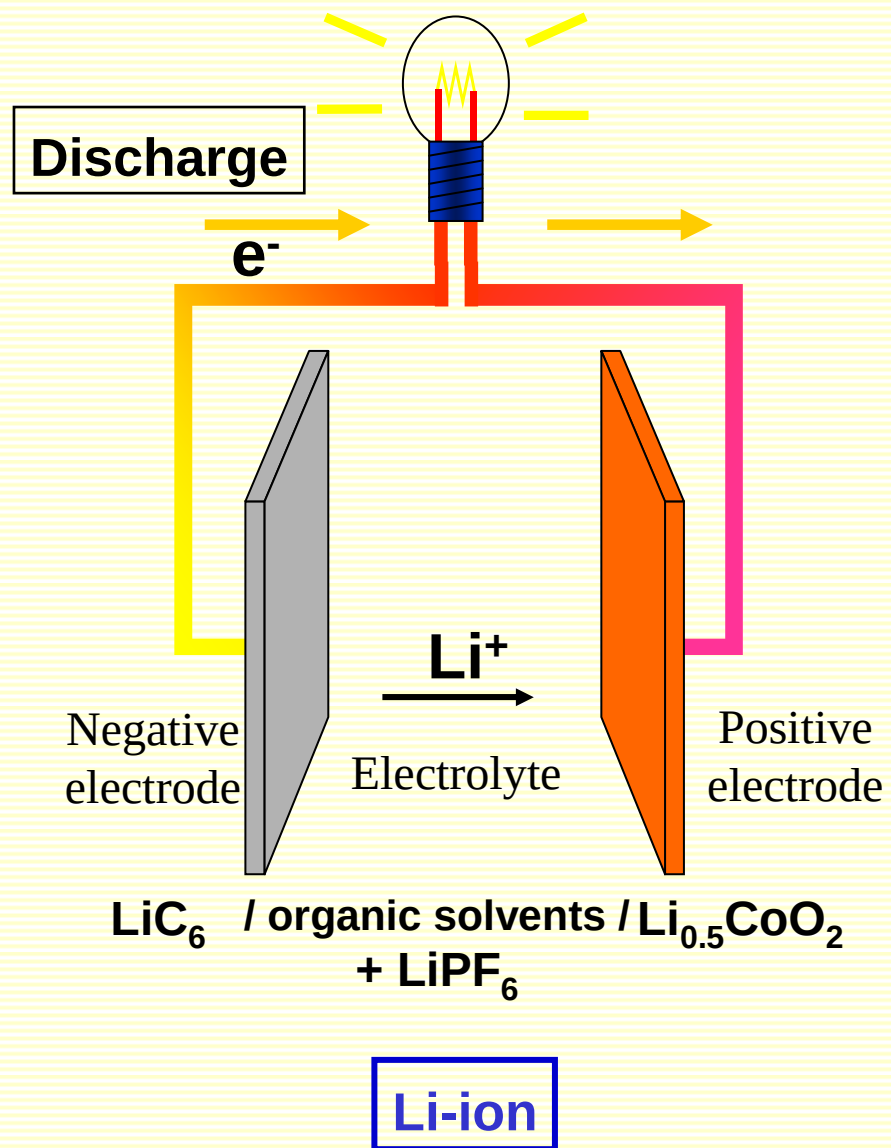
Evolution du marché

H Takeshita, IIT Japan, 2010

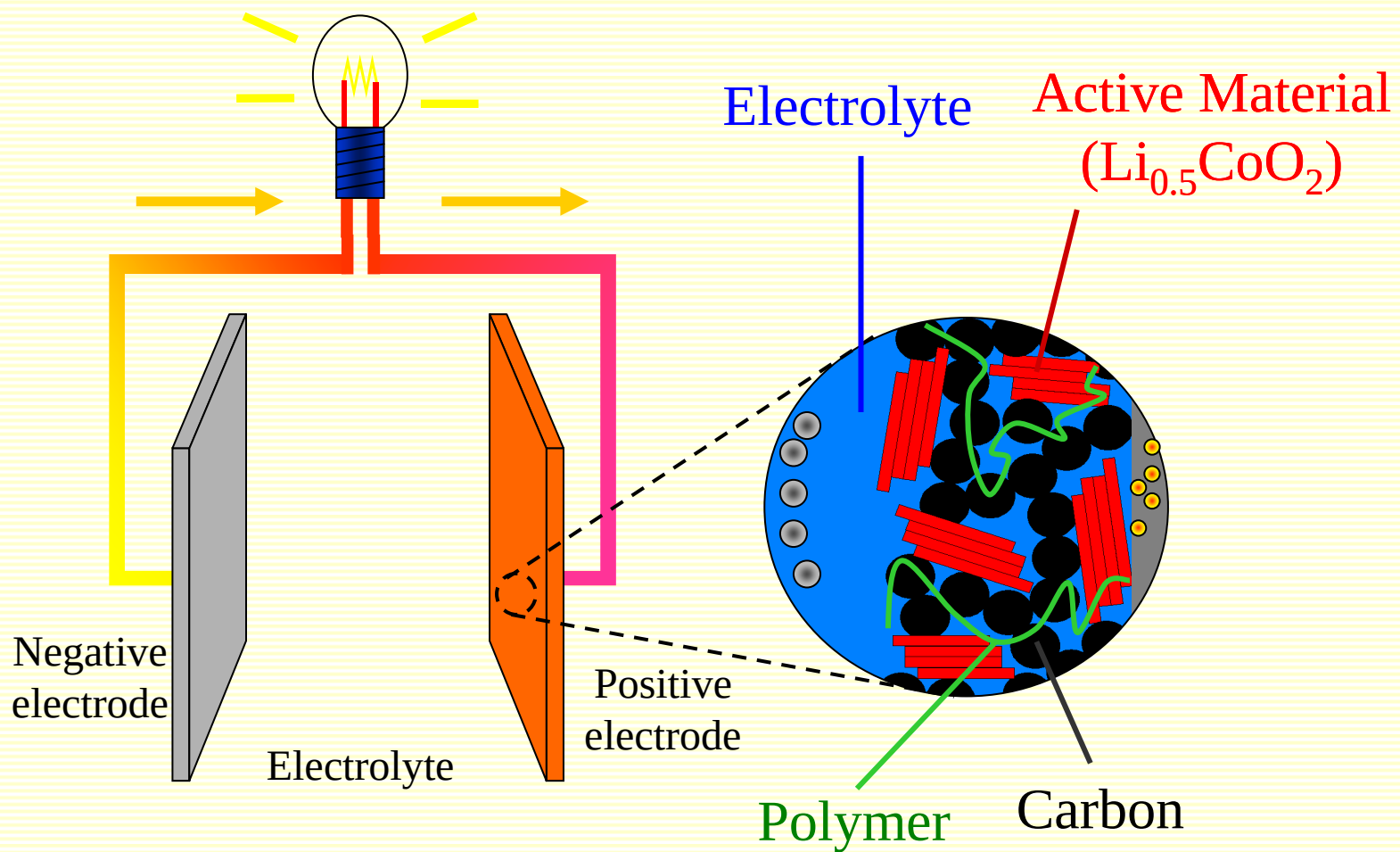


→ bus électrique, gestion de l'énergie, stationnaire

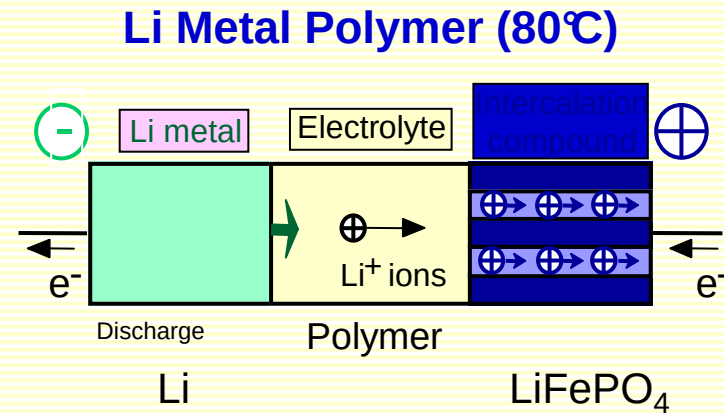
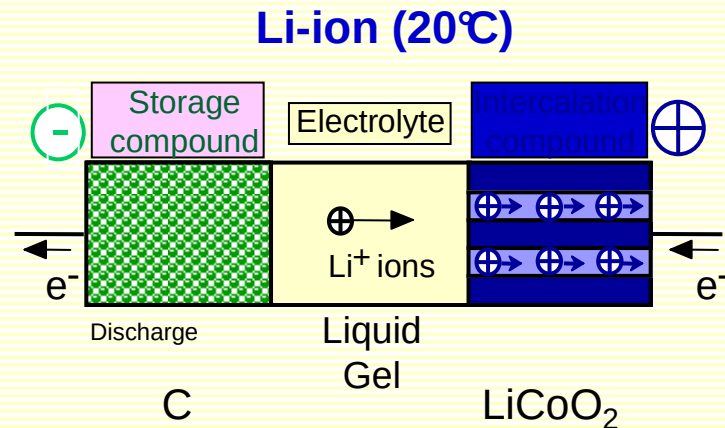
Principle of Li-ion batteries



Principle of Li-ion batteries



The 2 types of Li batteries

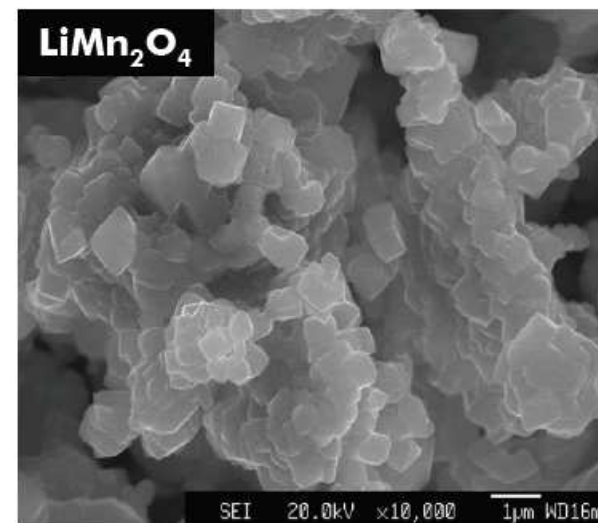
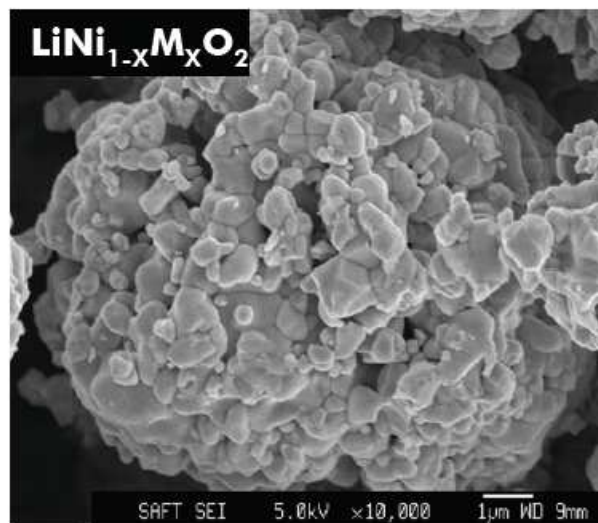
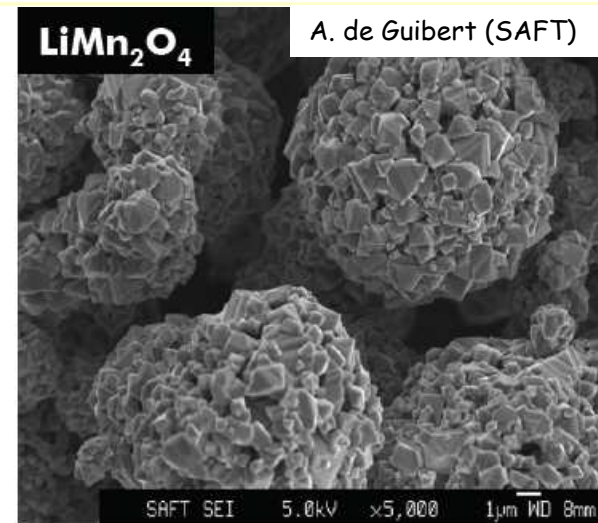
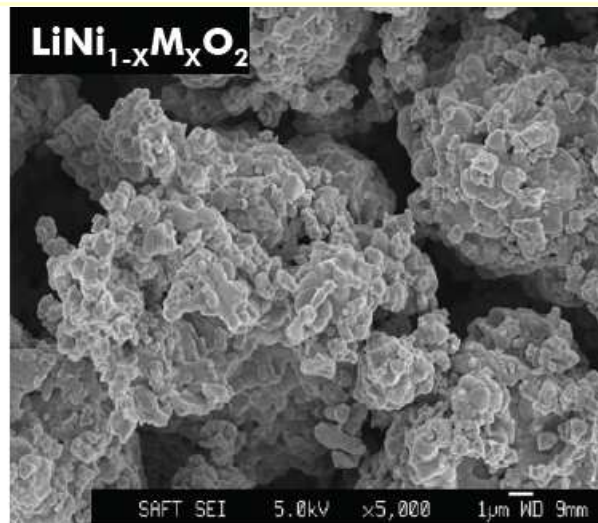


Portable (>1993)
Commercial
 (Japanese, Chinese, Korean, Saft)

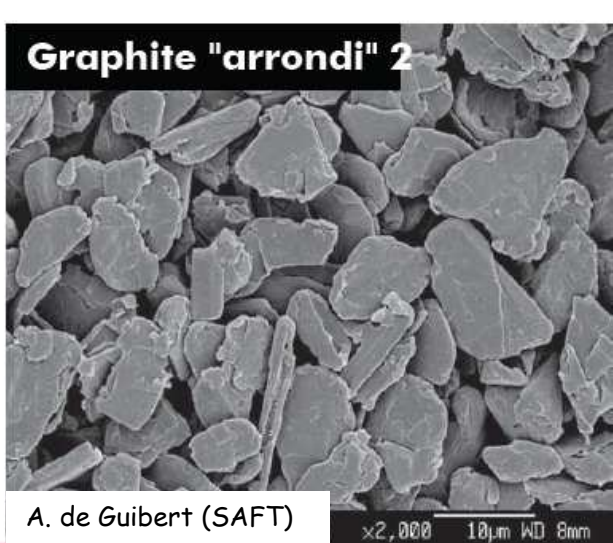
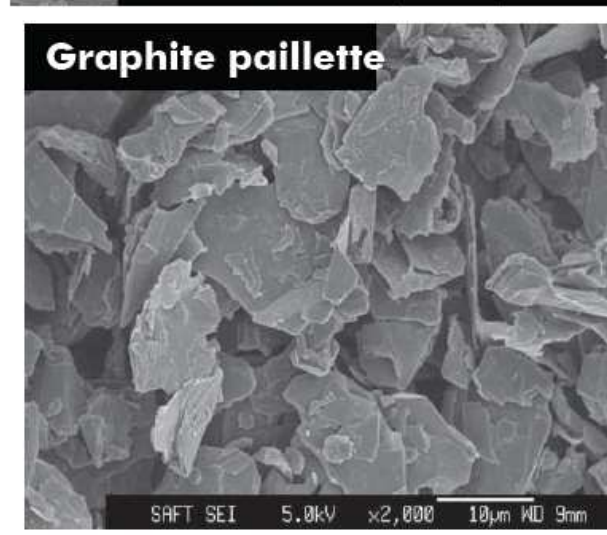
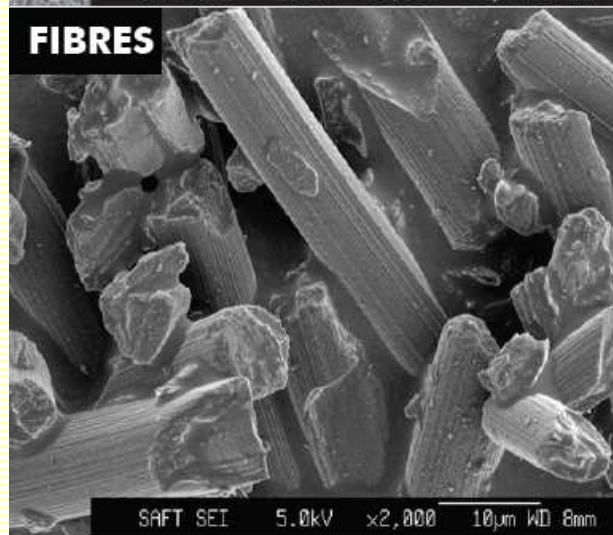
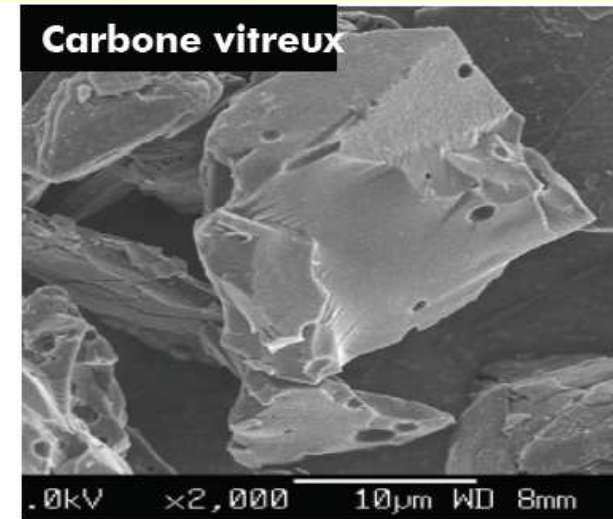
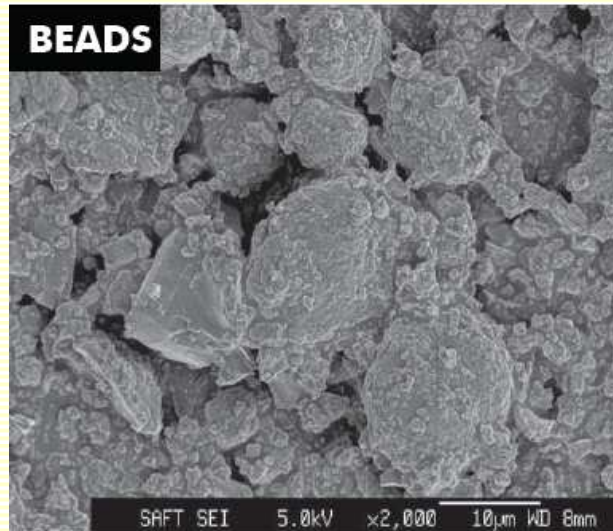
Electric traction
Prototypes (>2005)
 (Japanese, Chinese, Korean, Saft)
Commercial (>2009)
 (Chinese)

Electric traction
Prototypes (>2005)
 (BatScap, Bathium)

Commercial positive active materials

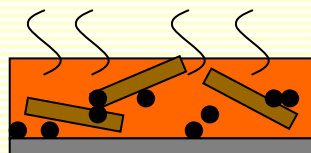
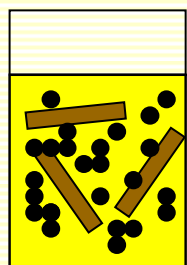


Commercial negative active materials



Processing

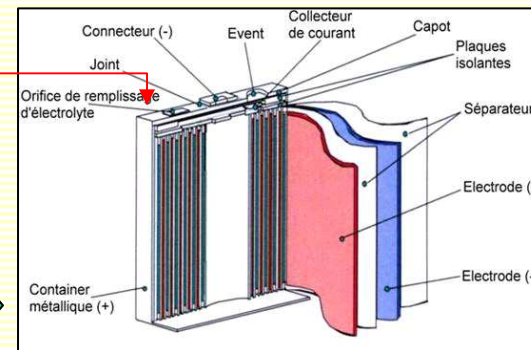
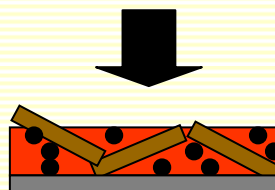
Mixing AM+CB+B in a solvent



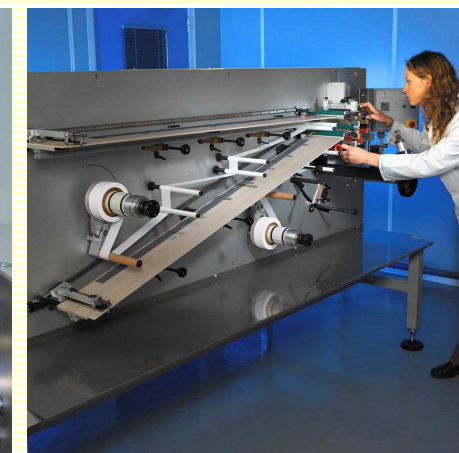
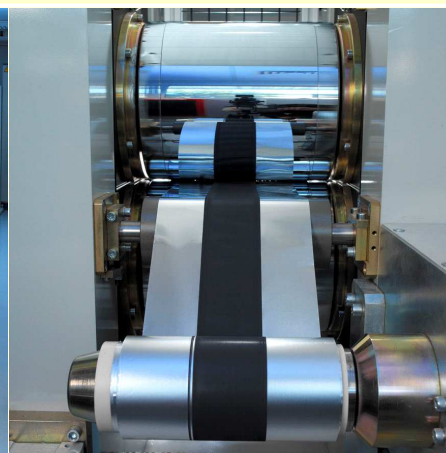
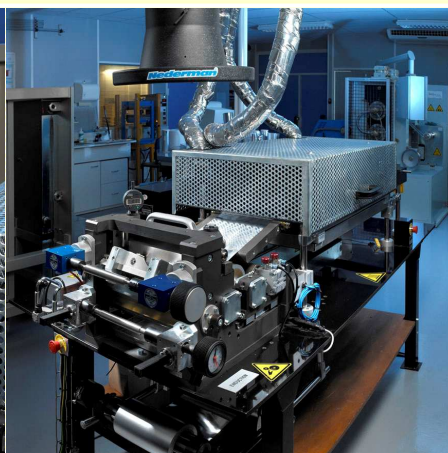
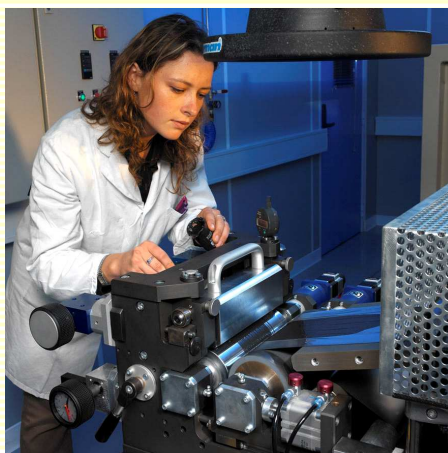
Drying

Liquid electrolyte

Calendaring



Battery assembly



Typical speed for this machine: 5 m / min

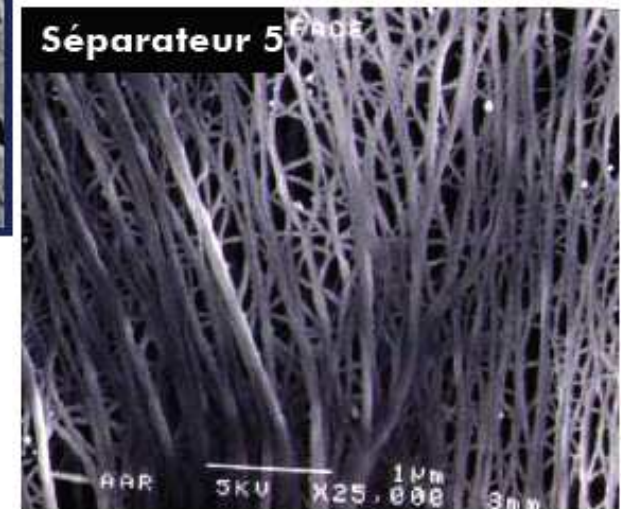
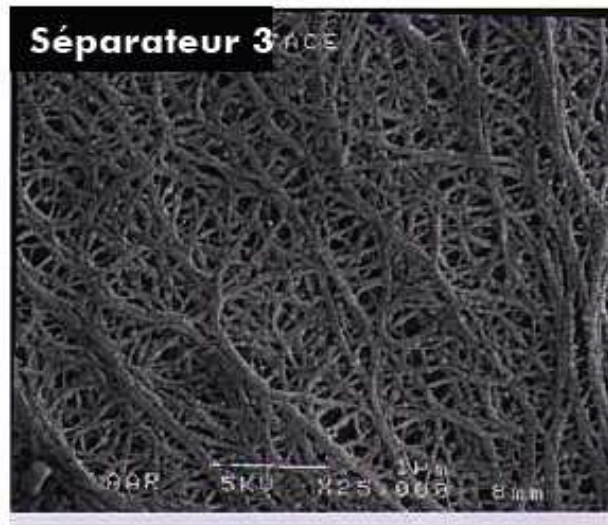
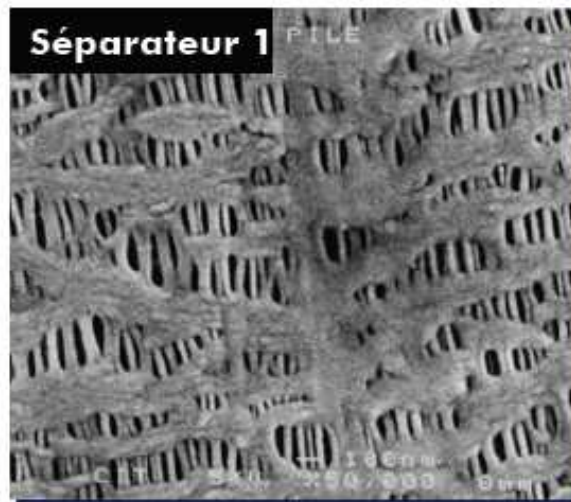
From CEA

Cell

Séparateur



Fin ($<30\text{ }\mu\text{m}$)
Résistant à la traction



Fabrication et assemblage des batteries



Automotive
Energy Supply
Corporation

Matériaux



LiMn_2O_4 / Graphite



Electrodes

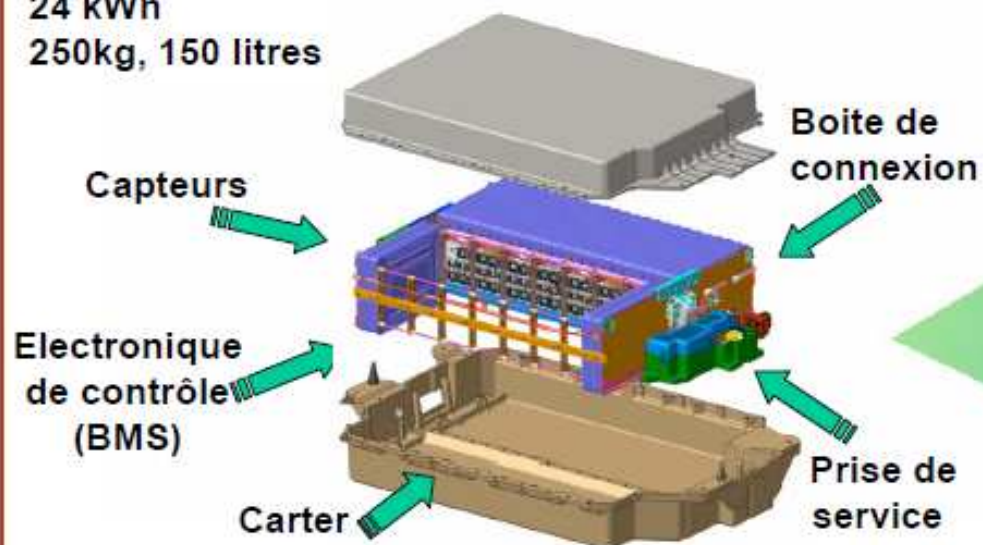


Cellule

200 Wh/kg

Système Batterie

24 kWh
250kg, 150 litres



100 Wh/kg

J Perrin, Renault, Mars 10

Combien de Li dans un accumulateur ?

- 0.5 g dans un téléphone
- 10g dans un ordinateur
- 200g dans un HEV,
- 3.5 kg dans un EV
- 1.5 t dans un système de secours de 8 MWh

Combien faut-il de Li en 2020 ?

- | | | |
|-------------------|-----------|------------|
| - portable | : 6 500 M | → 4 500 t |
| - VE | : 10 M | → 35 000 t |
| - Secours 1 MWh : | 10 000 | → 1 700 t |

Total : < 50 000 t

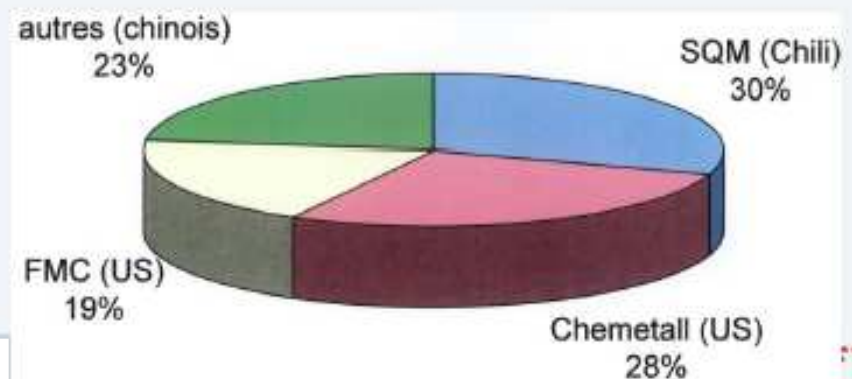
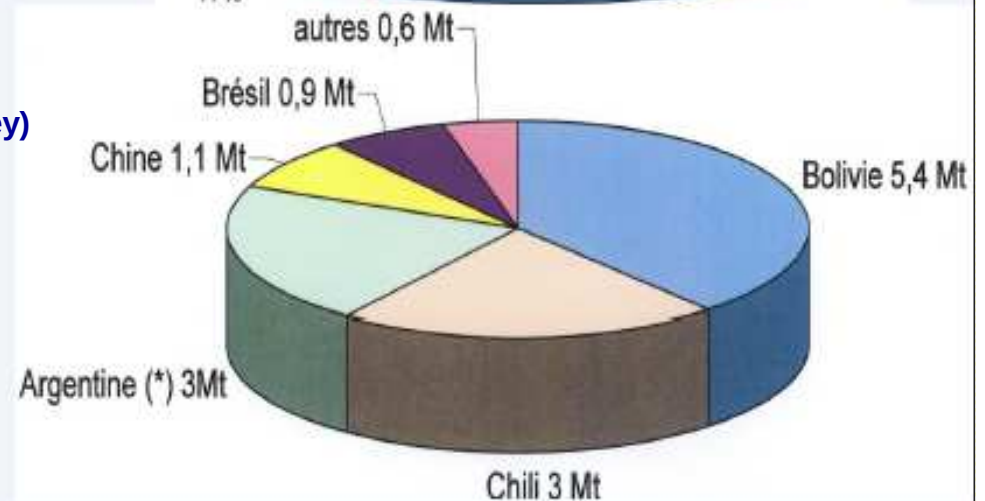
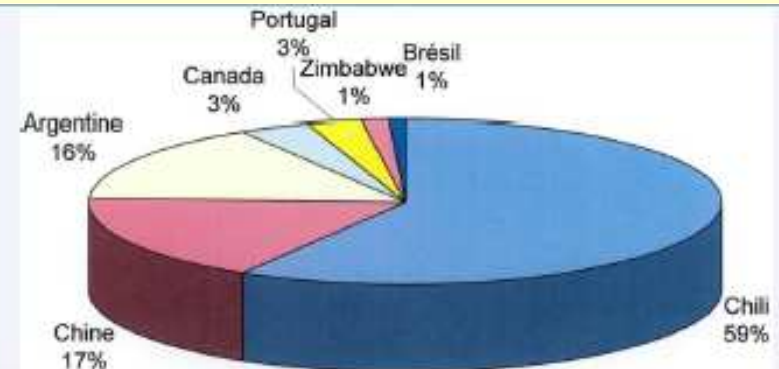
Production & réserves de lithium

- Production de lithium 2008 : 27400 tonnes

- Réserves de lithium des salars 11 millions de tonnes (US Geological Survey)



- Les producteurs : 3 gros et des sociétés d'état chinoises



Lithium : pénurie ou spéculation ?

**Pas de pénurie,
mais de la spéculation**

Evolution du prix du Li

350 €/t en 2003 → 2000 €/t en 2008

Facteurs de stabilisation

→ recyclage

**→ nombreux minerais (ex : spodumène $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$)
avec meilleure répartition géographique**

La ressource cobalt

Le Co est rare et cher

Production de Co en 2010 : 60 000 t Co

Portables en 2020 : 6,5 Milliards → 65 000 t Co

Note : pas de Co dans les VE

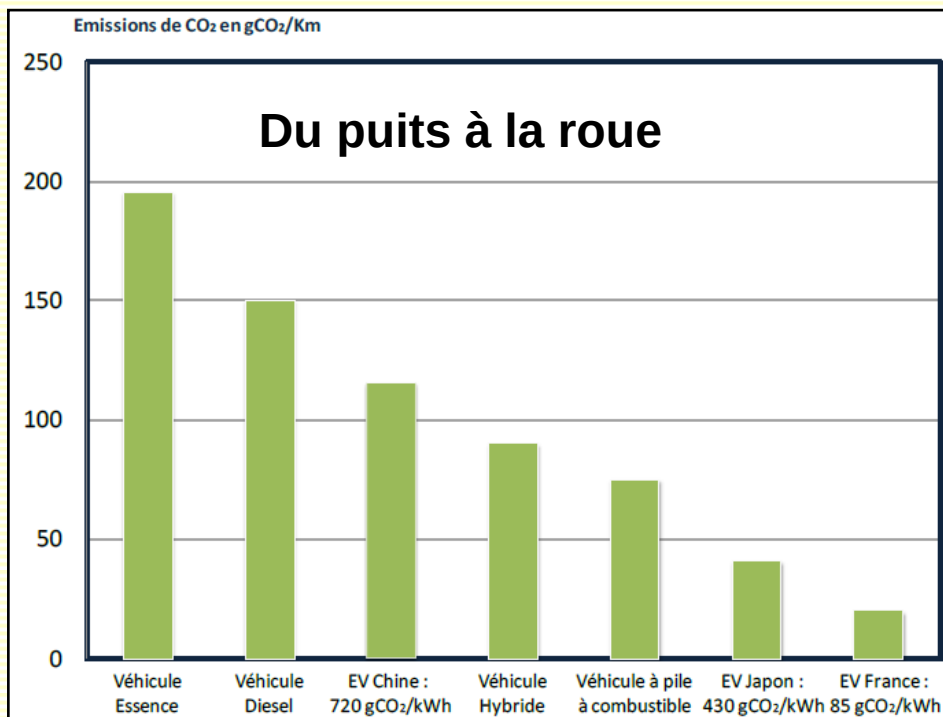
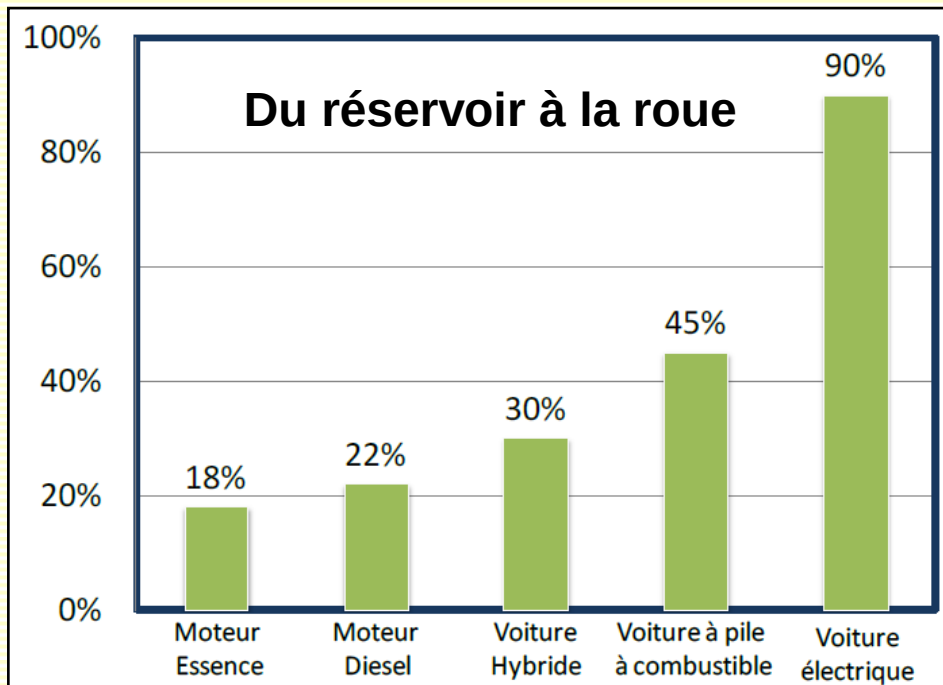
Positive LiCoO_2 100% Co

→ $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$ 33% Co

→ $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$ 15% Co

→ LiMn_2O_4 0% Co

→ LiFePO_4 0% Co



→ Analyse du cycle de vie

→ 2^e vie des batteries

Amélioration des performances : recherche et R&D sur le Li-ion

Augmentation de l'énergie

- nouvelles positives : spinelle 5V **IMN**
 - nouvelles positives : haute capacité (surlithées) **IMN**
 - nouvelles négatives : composites C-Sn, C-S **IMN**
- X2, 2015

Augmentation de la puissance

- nouvelles négatives : Titanates | IMN

Augmentation de la sécurité

- positives plus stables, interfaces plus stables **IMN**
- électrolytes plus stables (liquides ioniques **IMN** / membranes séparateurs)
- meilleure gestion électronique

Augmentation de la durée de vie

- interfaces plus stables, électrolytes plus stables (additifs)

Réduction du coût

- choix des matériaux et du procédé de synthèse
- simplification de la gestion électronique

Conclusion

- Le lithium a encore un très bel avenir
- il existe des technos concurrentes
- le futur : après le Li-ion ?

Quelques chiffres

VE :

100 Wh/kg et 100 Wh=1 km (1 t)

1-2 € électricité/100 km

Recharge rapide (80%) en 30 min

30 kWh=300 kg=300 l =250 km

200 000 km= 700 cycles

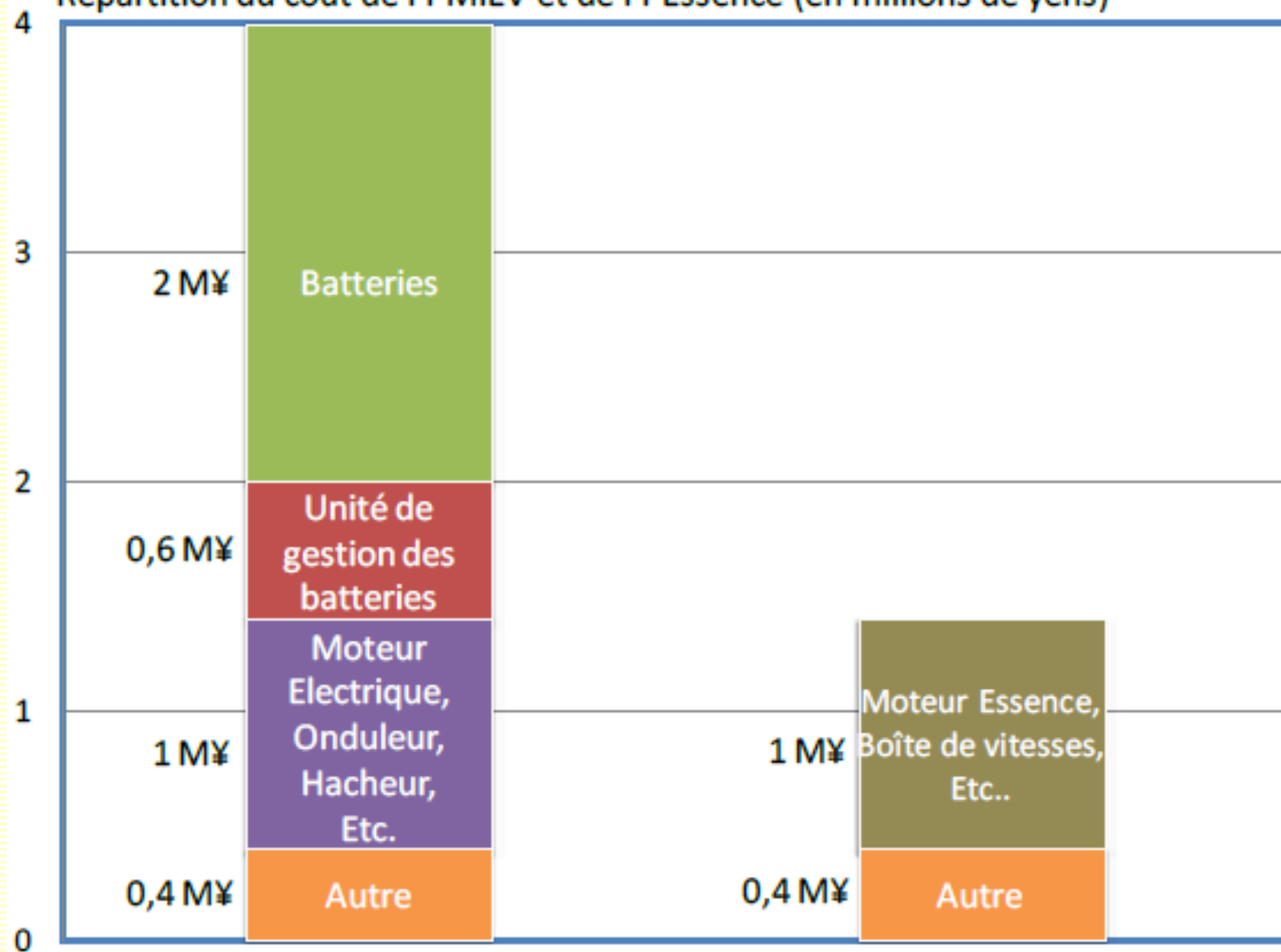
Prix :

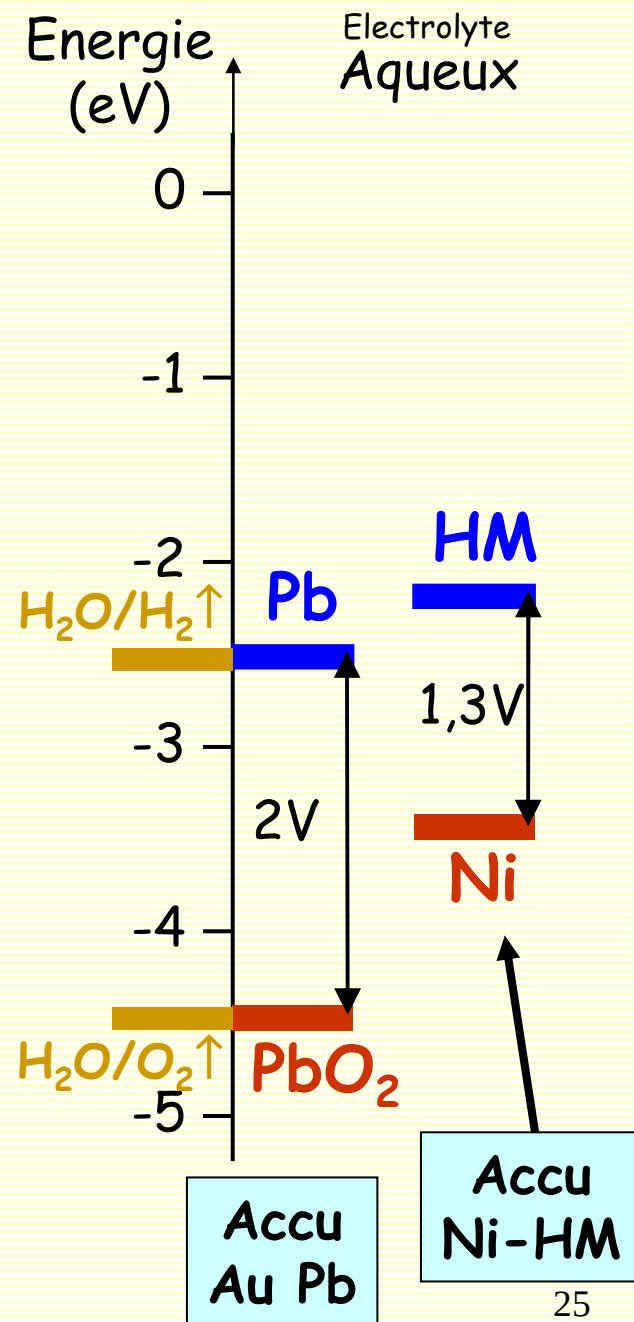
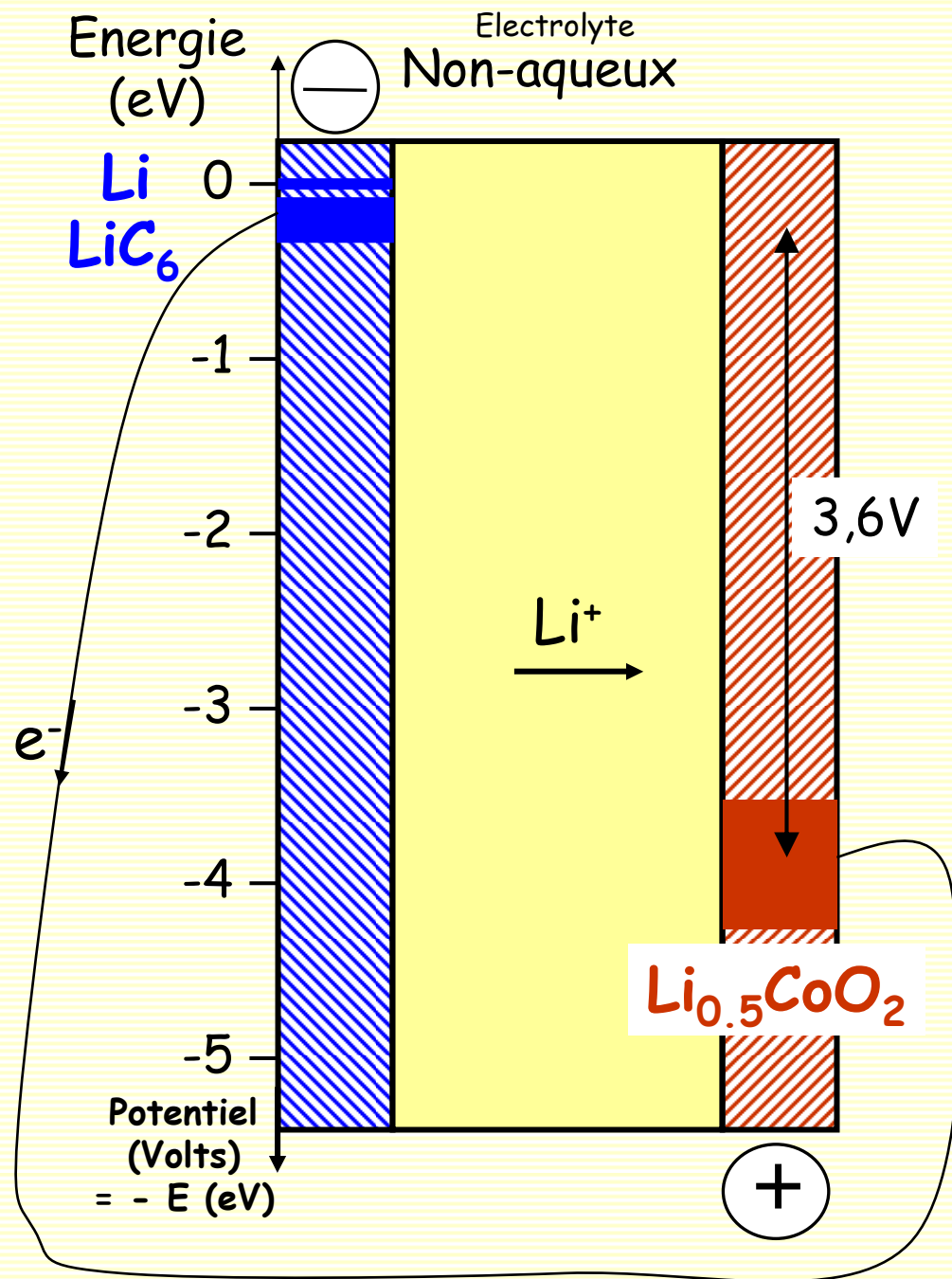
EV 600 \$/kWh (18000 \$) → 200 \$/kWh

PHEV 1000 \$/kWh → 300 \$/kWh

HEV 35 \$/kW → 25 \$/kW

Répartition du coût de l'i-MiEV et de l'i-Essence (en millions de yens)





Auto maker	Nissan Renault	Nissan	Toyota	GM BASplus	Mitsubishi Motor PSA	Toyota VW/audi	VW
Type of car	BEV	HEV	HEV/PHEV	HEV	BEV	HEV/PHEV	BEV
Cell supplier	AESC	AESC	PEVE	HVE	LEJ	Sanyo	Toshiba
Outer case	Pouch	Pouch	Al Prismatic	SUS Cylindrical	SUS Prismatic	Al Prismatic	Al Prismatic
	DNP	DNP	Fuji Exceed	Power Precision	Hashimoto	Fuji Exceed	?
Elements	Stacked	Stacked	Wound	Wound	Wound	Wound	Wound
Cathode main	LMO	LMO	LNO	LMO	LMO	NMC	LNMO
	Nippon Denko	Nippon Denko	SMM	Mitsubishi Chem	Mitsubishi Chem	Nichia Chem	JCI or Honjo
Cathode sub	LNO	LNO		NMC	NMC		
	Toda Kogyo	Toda Kogyo		Mitsubishi Chem	Mitsubishi Chem		
Anode	Gr	HC	Gr	HC/SC	Gr	SC	LTO
	Hitach Chem	Kureha	Mitsubishi Chem	Kureha/Hitachi Chem	Showa Ele.	Hitachi Chem	Ishihara(Titanium Kogyo)
Cu foil	Pressed	Pressed	Pressed	Pressed	Deposition	Deposition	(Al foil)
	Nippon foil	日本製箔	Hitachi cable	Hitachi cable	Furukawa	Furukawa	?
Separator	PP dry	PE/PP/PE dry	PE/PP/PE dry	PE/PP/PE dry	PE wet	PE/PP/PE dry	Celrose type
	Celgard	Ube	Ube	Ube	Asahi ND	Ube	Nippon Kohdoshi
(Shut down)	No need	No need	Required	Required	Required	Judgement difficult	No need
Electrolyte	EC type w A	PC type w A	EC type w/o A	PC type w A	EC type w A	PC type w A	?
	Tomiyaama	Tomiyaama	Mitsubishi Chem	Ube	Mitsui Chem	Ube	Tomiyaama

H. Takeshita, 27th Internat. Battery Semair & Exhibit, March 2010

Hyundai GM Volt	Daimler S400 BMW 7 series	Th!nk Chrysler ENVI	Th!nk BEV Volvo PHEV/BEV	Fisker PHEV	BMW	BYD Auto
HEV/PHEV	HEV/PHEV	PHEV/BEV	BEV	HEV	PHEV/BEV	PHEV/BEV
LGC	JCS	A123	EnerDel	EnerDel	SB-Limotive	BYD
Pouch	SUS Cylindrical	Al Cy & pouch	Pouch	Pouch	Al Prismatic	Al Prismatic
DNP	?	Chinese & Showa	DNP	DNP	?	Chinese
Stacked	Wound	Cy wound, Po stacked	Stacked	Stacked	?	Wound
LMO	LNO	LFP	NMC	LMO	LMO	LFP
Nikki Catalysis	Toda Kogyo	In-house	Toda Kogyo	?	Pheonix	In-house
NMC						
Umicore						
HC	Gr	Gr	HC	LTO	Gr	Gr
Kureha	?	ConocoPhilips	Kureha	JP	Nippon Carbon	BTR
Deposition	?	Deposition	?	(Al foil)	Deposition	?
LS cable	?	Iljin	?	?	Iljin	?
PP dry/SRS	PP dry	PP dry	PE wet	PE wet	PE wet	PP dry
Celgard	Celgard	Celgard	Tohnen/Asahi	Tohnen/Asahi	Tohnen	Celgard
No need	No need	No need	関係なし	関係なし	Required	No need
PC type w A	EC type w VC	EC/PC type	PC type w A	?	EC type w A	EC type w/o A
In-house	Mitsubishi Chem	Chinese	Tomiyaama	?	Chiel	In-house

Uncoated edge