

## **Batteries lithium : du stockage de l'énergie pour la mobilité électrique**

Pr Philippe KNAUTH

MADIREL, Aix-Marseille Université, France

# Prix Nobel de Chimie 2019



**John B. Goodenough**  
University of Texas at Austin  
USA (1922-2023)

18/11/2023



**M. Stanley Whittingham**  
Binghamton University  
State University of New York  
USA (\* 1941)

Cycle de conférences du CPPM



**Akira Yoshino**  
Asahi Kasei Corporation, Tokyo  
Meijo University, Nagoya  
Japon (\* 1948)

Philippe Knauth 2

## Justification du Prix Nobel

***“For the development of lithium-ion batteries”***

*“John Goodenough, Stanley Whittingham and Akira Yoshino*

*have created the right conditions for a **wireless** and **fossil fuel-free** society  
and so brought the **greatest benefit to humankind.**”*

« Ont créé les bonnes conditions pour une société sans fils et sans combustibles fossiles  
et ont ainsi apporté le plus grand bénéfice à l’humanité »

**Les batteries lithium-ions ont rendu le monde mobile possible!**



Ordinateurs portables

Téléphones portables

Véhicules électriques

Mais aussi: stockage d'énergie solaire ou éolienne...

# Qu'est qu'une pile électrochimique?

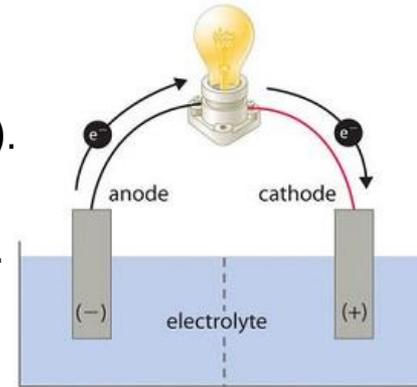
Une **pile électrochimique** transforme l'énergie d'une réaction chimique en énergie électrique.

Ces réactions chimiques (dites « **redox** ») comportent une réduction et une oxydation (deux demi-réactions).

Toute pile électrochimique comporte donc deux **électrodes**, présentant chacune un potentiel défini: la **négative** et la **positive**.

L'**oxydation** se passe sur le pôle négatif de la pile (perte d'électrons). Cette électrode est appelée l'**anode**.

La **réduction** se passe sur le pôle positif de la pile (gain d'électrons). Cette électrode est appelée la **cathode**.



Les électrodes sont séparées par un **électrolyte**, un matériau qui conduit uniquement les **ions** et pas les électrons.

Par conséquent, lors du fonctionnement de la pile, les **électrons** doivent circuler dans le circuit extérieur pour alimenter les équipements.

# Table des potentiels électrochimiques standards

Réducteur le plus fort

Oxydant	Réducteur	$E^0$ (V)
$\text{Li}^+$	<b>Li</b>	-3,04
$\text{K}^+$	K	-2,92
$\text{Ba}^{2+}$	Ba	-2,9
$\text{Ni}^{2+}$	Ni	-0,257
$\text{Sn}^{2+}$	Sn	-0,14
$\text{Pb}^{2+}$	Pb	-0,13
$\text{H}_3\text{O}^+$	$\text{H}_2(\text{g})$	0
$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}$	1,23
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	$\text{Cr}^{3+}$	1,33
$\text{Cl}_2(\text{aq})$	$\text{Cl}^-$	1,39
$\text{PbO}_2$	$\text{Pb}^{2+}$	1,45
$\text{MnO}_4^-$	$\text{Mn}^{2+}$	1,51
$\text{Au}^{3+}$	Au	1,52
$\text{MnO}_4^-$	$\text{MnO}_2$	1,69
$\text{S}_2$	$\text{SO}_4^{2-}$	2,1
<b><math>\text{F}_2</math></b>	$\text{F}^-$	2,87

mauvais oxydant

Force des oxydants

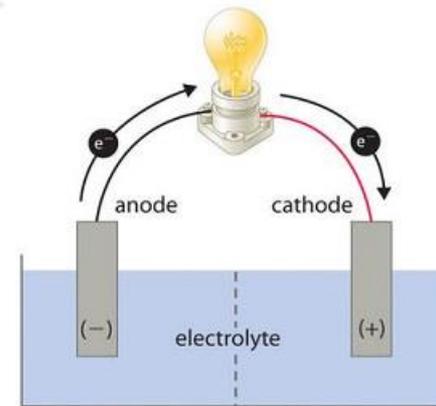
Très bon oxydant

Force des réducteurs

Très bon réducteur

mauvais réducteur

**Electrodes négatives (Matériaux d'anode)**



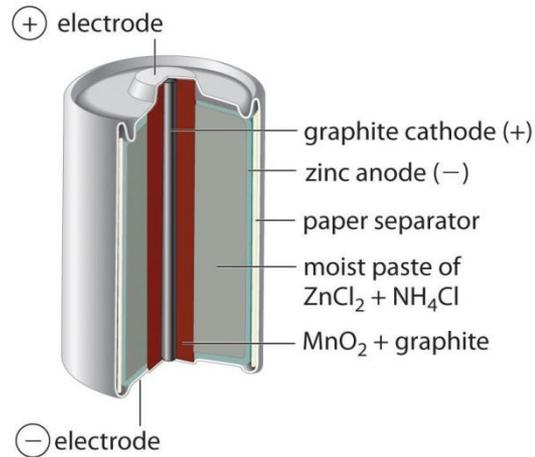
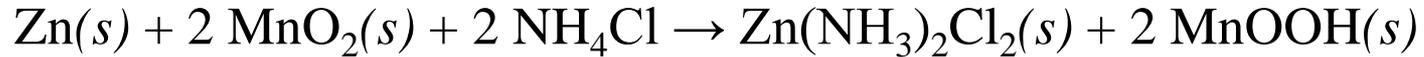
**Electrodes positives (Matériaux de cathode)**

Oxydant le plus fort

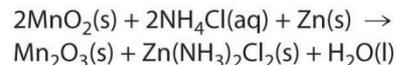
© L. Miseur



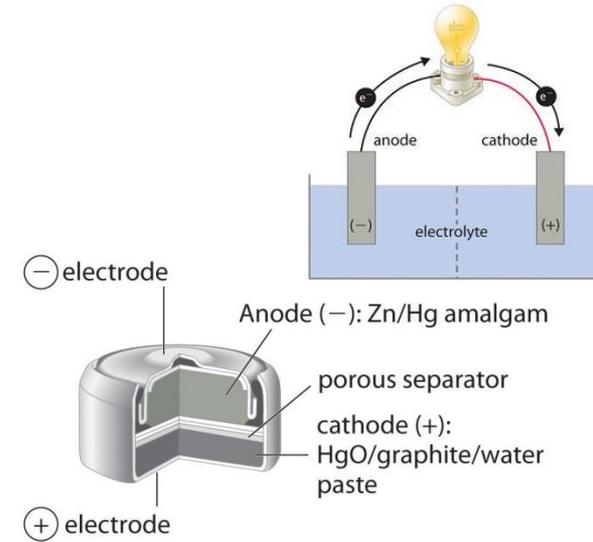
## Pile alcaline non-rechargeable (Georges Leclanché, 1866)



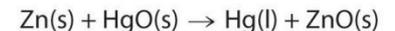
cell reaction:



(a) Leclanché dry cell



cell reaction:



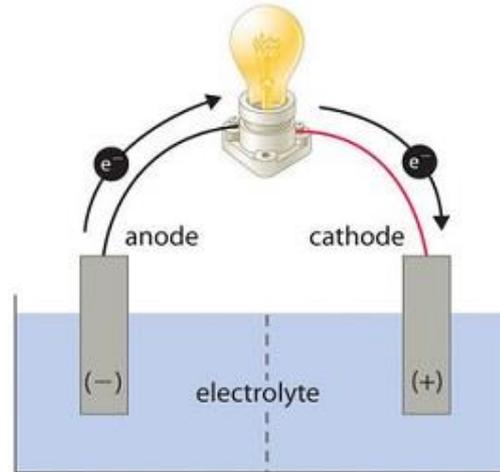
(b) Button battery

Button cell (Mallory 1950):  $\text{Zn}(s) + \text{HgO}(s) \rightarrow \text{ZnO}(s) + \text{Hg}(l)$

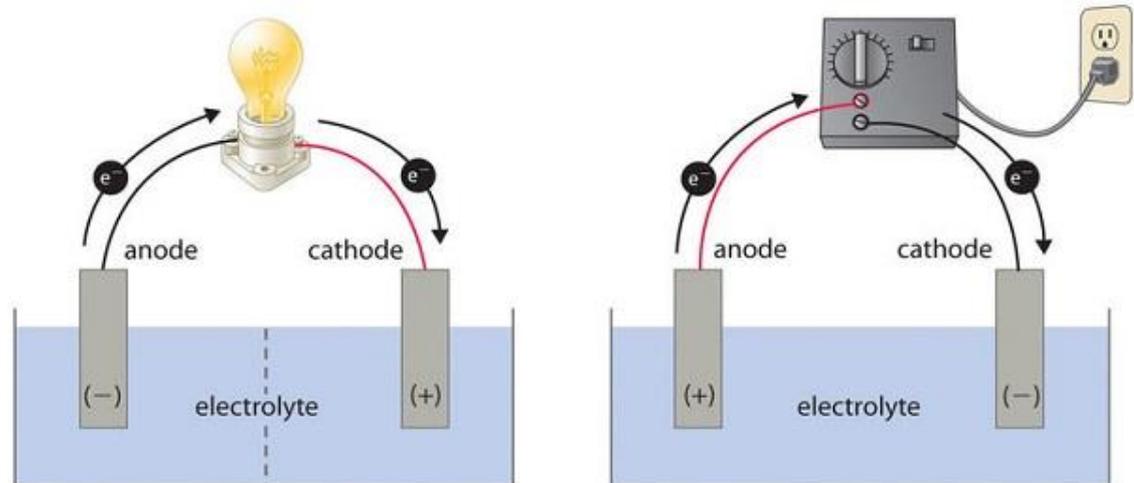
Duracell:  $\text{Zn}(s) + \text{Ag}_2\text{O}(s) \rightarrow \text{ZnO}(s) + 2 \text{Ag}(s)$

# Pile et accumulateur

## Pile: cellule non-rechargeable



## Accumulateur: cellule rechargeable

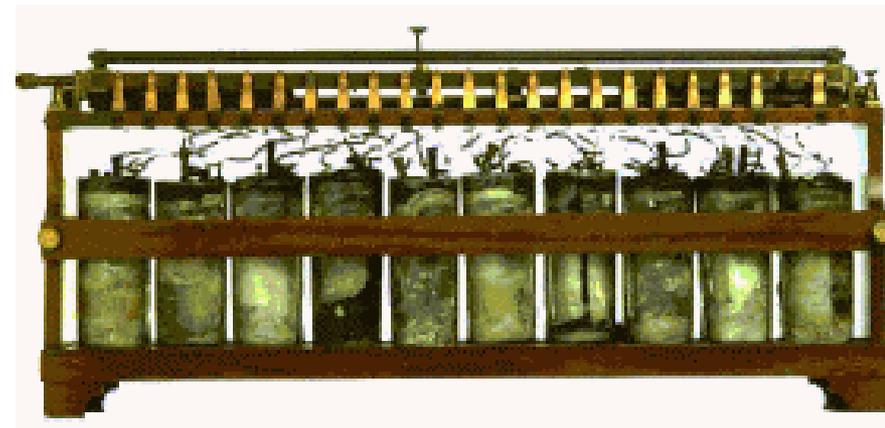
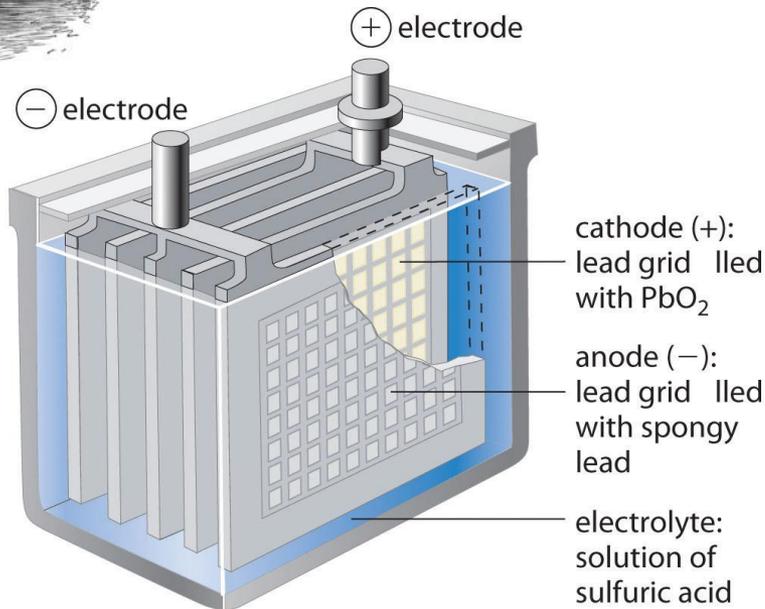
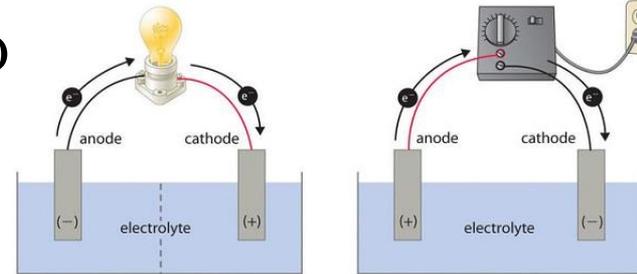




## Batterie Plomb-Acide (Gaston Planté, 1860)



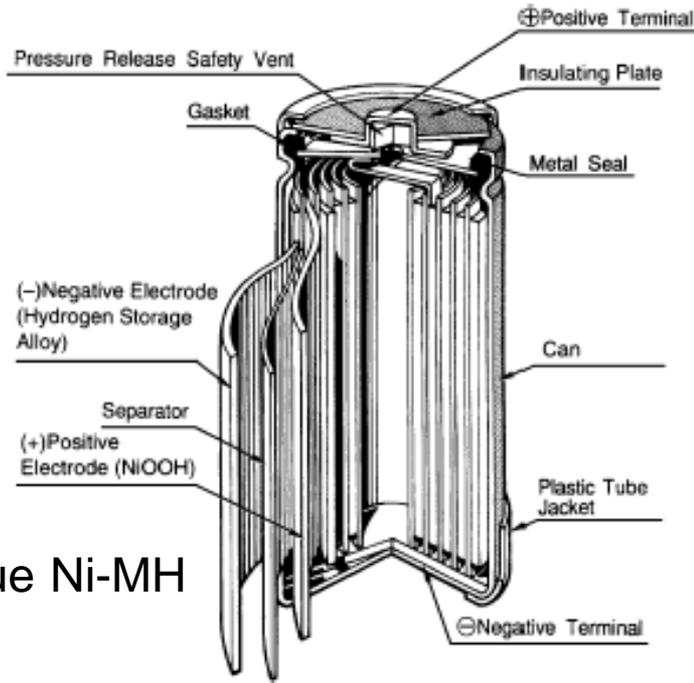
« Accumulateur »: pile rechargeable



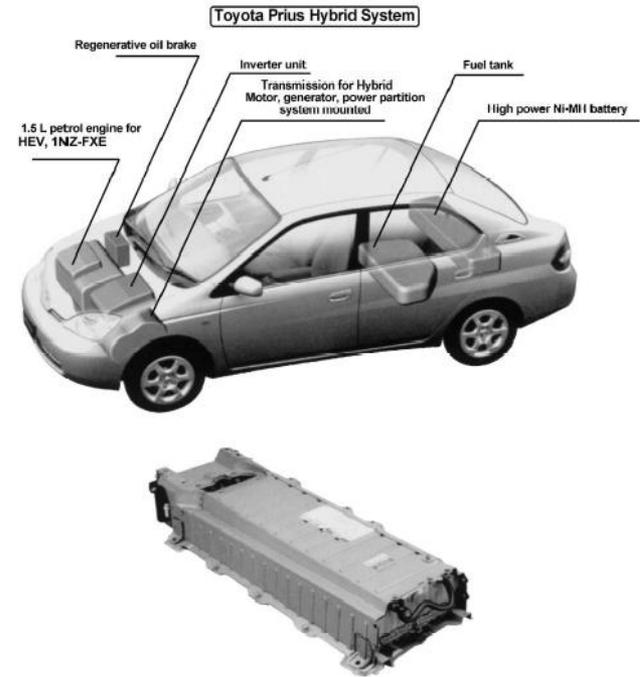
« Batterie »: plusieurs piles connectées en série

G. Planté, Nouvelle Pile Secondaire d'une Grande Puissance. Comptes Rendus Acad. Sci. 1860

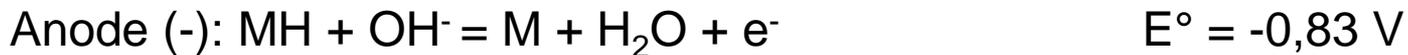
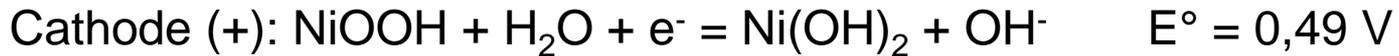
# Accumulateurs Ni-hydrures (Ni-MH battery)



Cylindrique Ni-MH



Décharge:



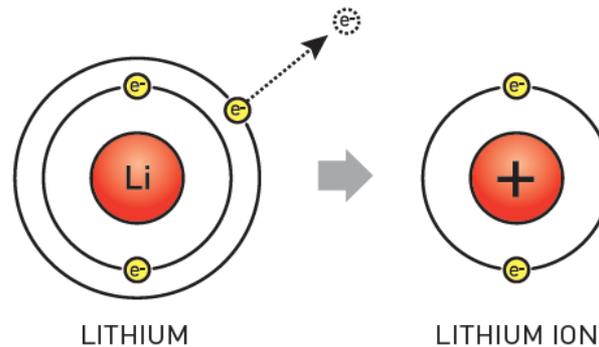
MH: solution solide (Commercial: type ANi<sub>5</sub>)

# La batterie lithium: comment ça marche?

Deux types: lithium métal et lithium-ions

Tableau périodique des éléments (Mendeleiev 1869)

1 H		
3 Li	4 Be	
11 Na	12 Mg	
19 K	20 Ca	21 Sc
37 Rb	38 Sr	39 Y



## Avantages des batteries Li

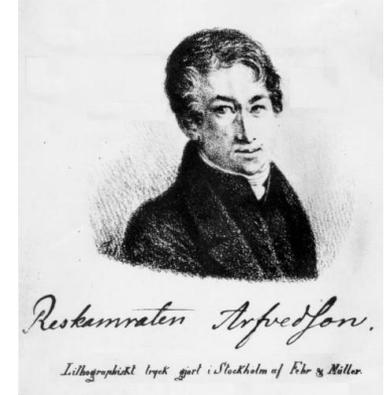
Le lithium (découvert en 1817 par Arfwedson et Berzelius) est un **élément très léger** (le plus léger après l'hydrogène).

Il est très réactif (oxydable) et possède une énergie de réaction très élevée.

Par conséquent, sa **densité énergétique** massique et volumique est inégalée pour un élément solide (l'hydrogène est un gaz).

Son **potentiel électrochimique** est le plus bas de tous les éléments.

Combiné avec un oxydant fort, la tension des batteries lithium est potentiellement inégalée.



1	H				
3	Li	4	Be		
11	Na	12	Mg		
19	K	20	Ca	21	Sc
37	Rb	38	Sr	39	Y

# Piles Li (non-rechargeables)

## Cellule bouton (80 % du marché des piles lithium)

### Chimie

Anode: Li métal

Cathode:  $\text{MnO}_2$

Electrolyte: perchlorate de lithium en solvant organique  
(carbonate de propylène)

### Propriétés

Tension en circuit ouvert: 3.3 V

Densité énergétique: 280 Wh/kg, 580 Wh/L

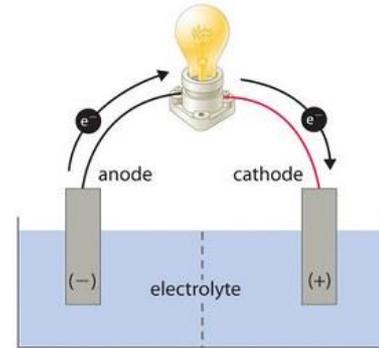
### Avantages/inconvénients

Utilise des matériaux peu onéreux

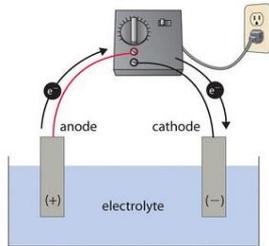
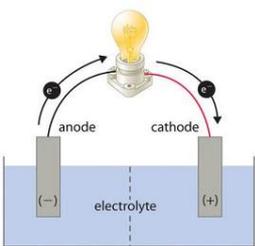
Pour des applications bas coût, faible puissance, longue durée.

**Pas rechargeable**

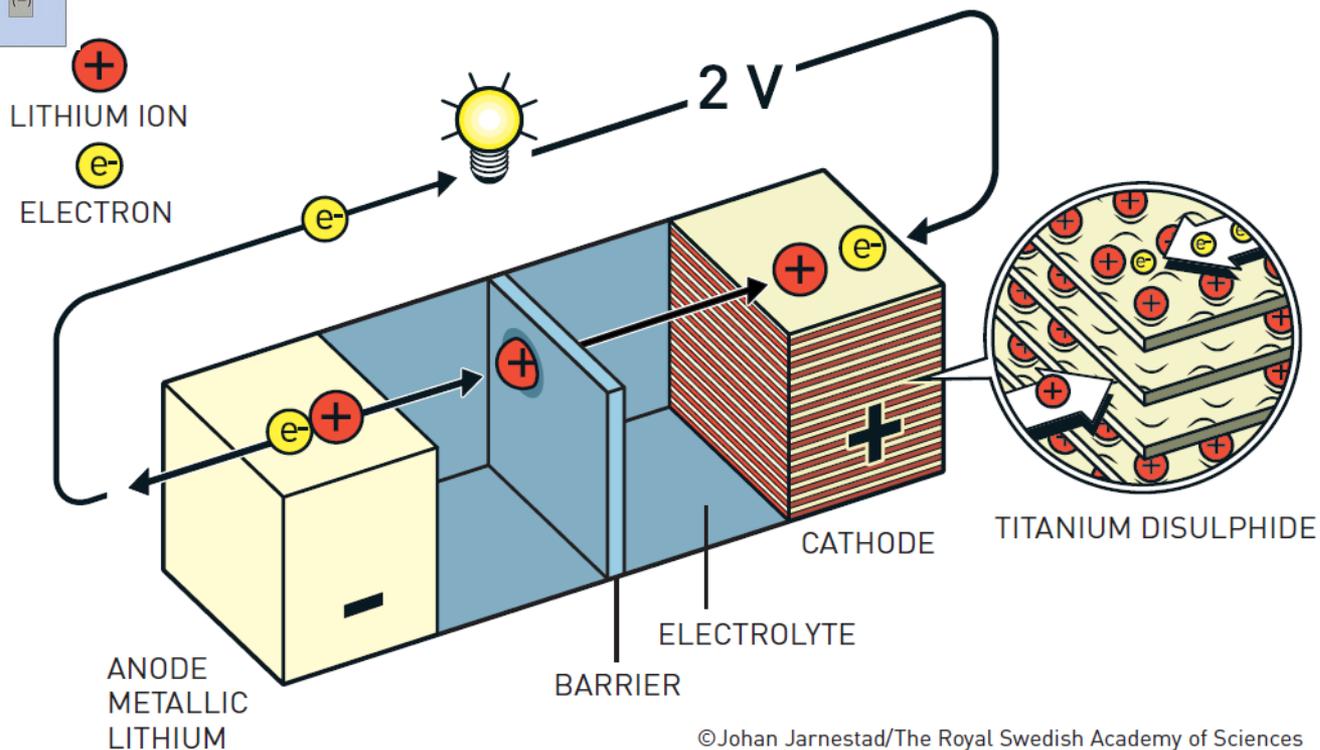
**Peu de recyclage**



# Batterie Li métal rechargeable (Whittingham 1974)



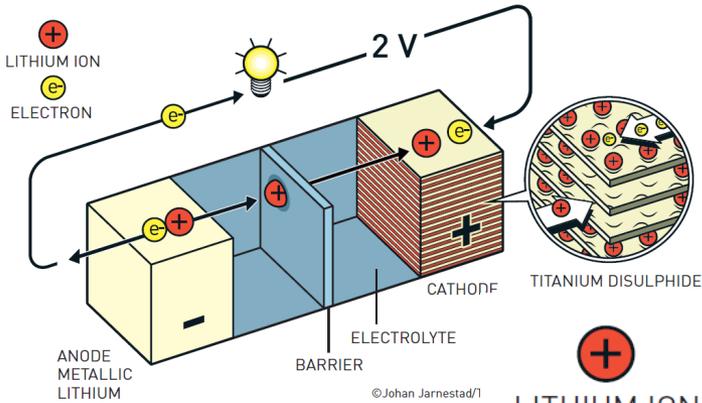
Whittingham, M. S. Electrointercalation in Transition-Metal Disulphides. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1974, 328–329



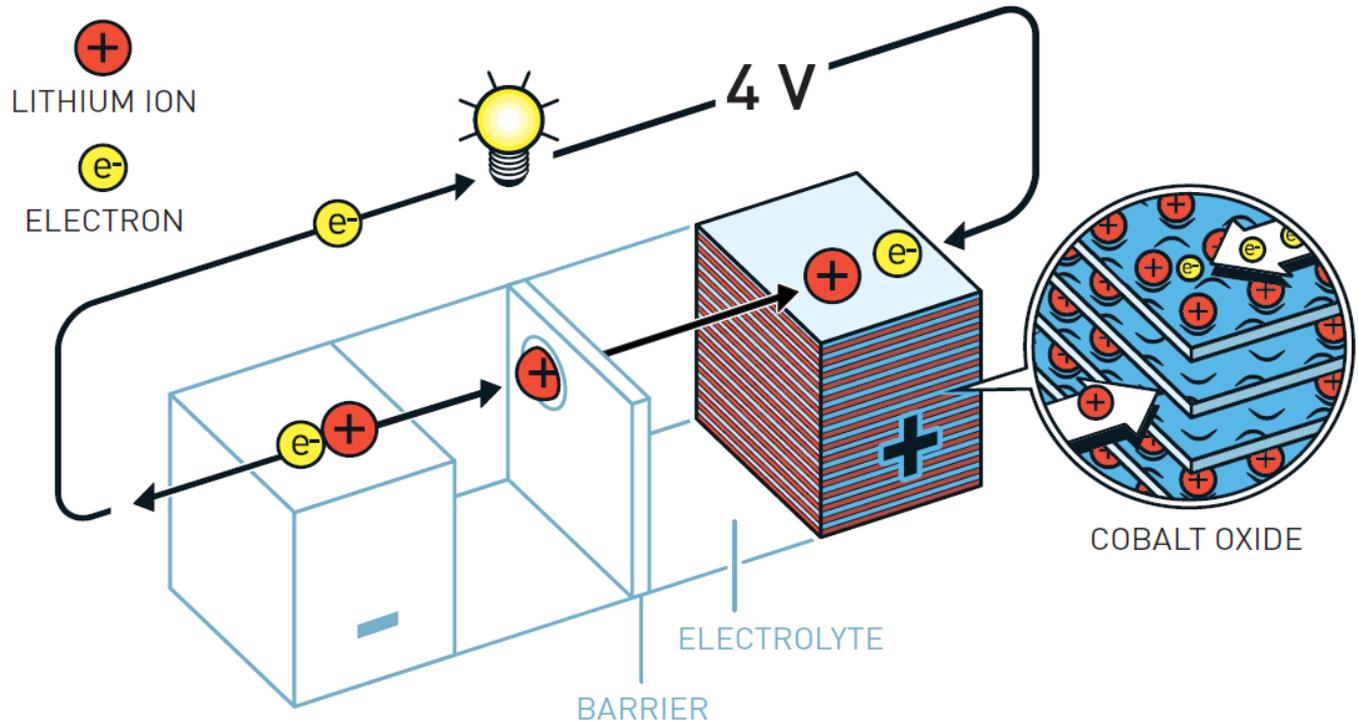
©Johan Jarnestad/The Royal Swedish Academy of Sciences

Bichon, J.; Danot, M.; Rouxel, J. Systématique Structurale pour les Séries d'Intercalaires  $M_xTiS_2$  ( $M = Li, Na, K, Rb, Cs$ ). *Comptes Rendus Acad. Sci., Ser. C, Sci. Chim.* 1973, 276, 1283–1286

# Batterie Li métal rechargeable (Goodenough 1980)



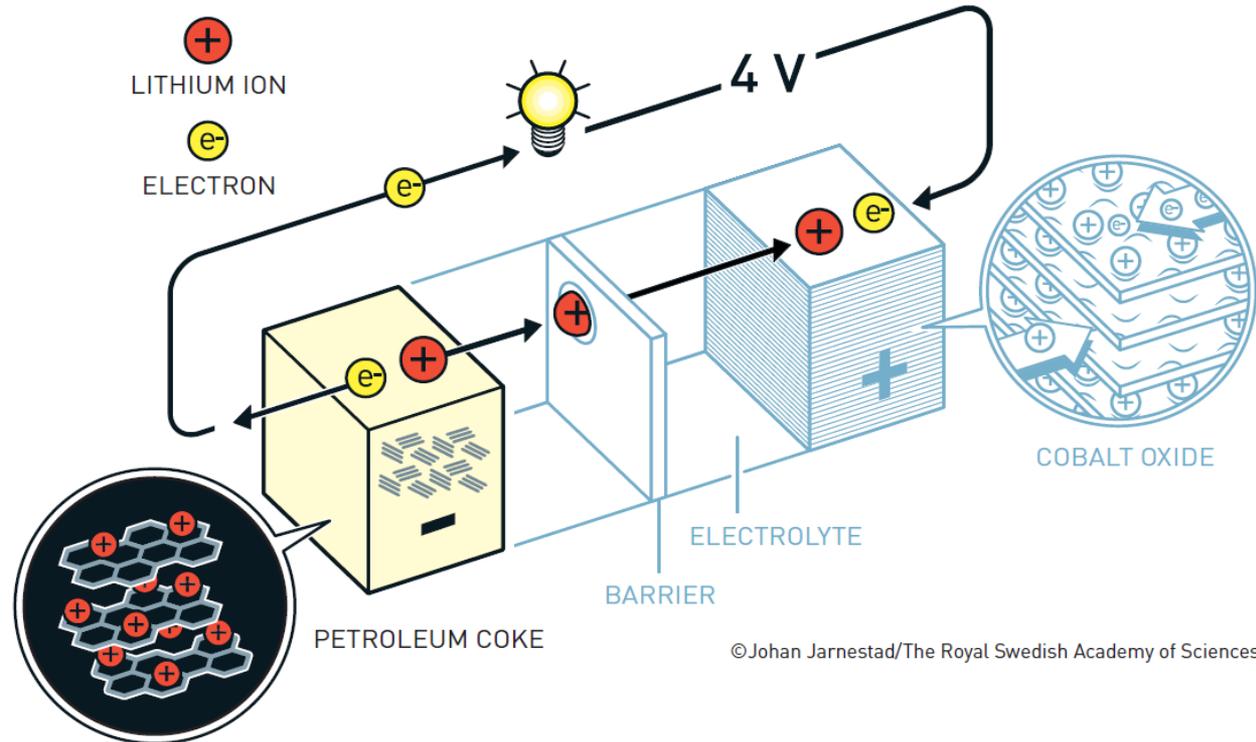
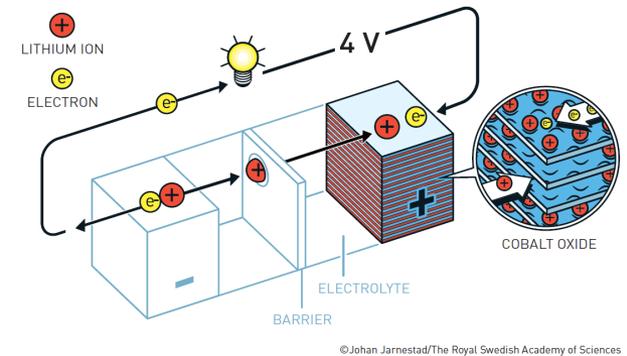
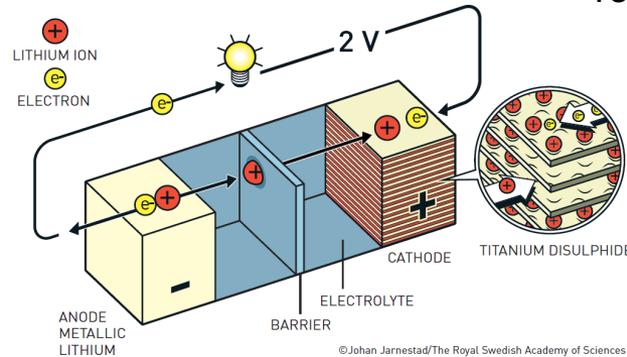
Mizushima, K.; Jones, P. C.; Wiseman, P. J.; Goodenough, J. B.  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $0 < x < 1$ ): A New Cathode Material for Batteries of High Energy Density. *Mater. Res. Bull.* 1980, 15 (6), 783–789



©Johan Jarnestad/The Royal Swedish Academy of Sciences

# Batterie lithium-ions (Yoshino, 1985)

Yoshino, A.; Sanechika, K.; Nakajima, T. Japanese patent no. 1989293, 1985



Armand, M.; Touzain, P. Graphite Intercalation Compounds as Cathode Materials. *Materials Science Eng.* 1977, 31, 319–329  
 Yazami, R.; Touzain, P. A reversible graphite-lithium negative electrode for electrochemical generators. *Journal of Power Sources.* 1983, 9, 365–371.

# Critères d'un accumulateur

## Capacité (Ah/kg)

quantité d'électricité

**Combien de temps fonctionne l'appareil?**

## Densité d'énergie (Wh/kg)

énergie par unité de masse

**Quel appareil peut-on faire fonctionner?**

## Tenue en cyclage

possibilité de recharges multiples

**La réaction de décharge est-elle invertible?**

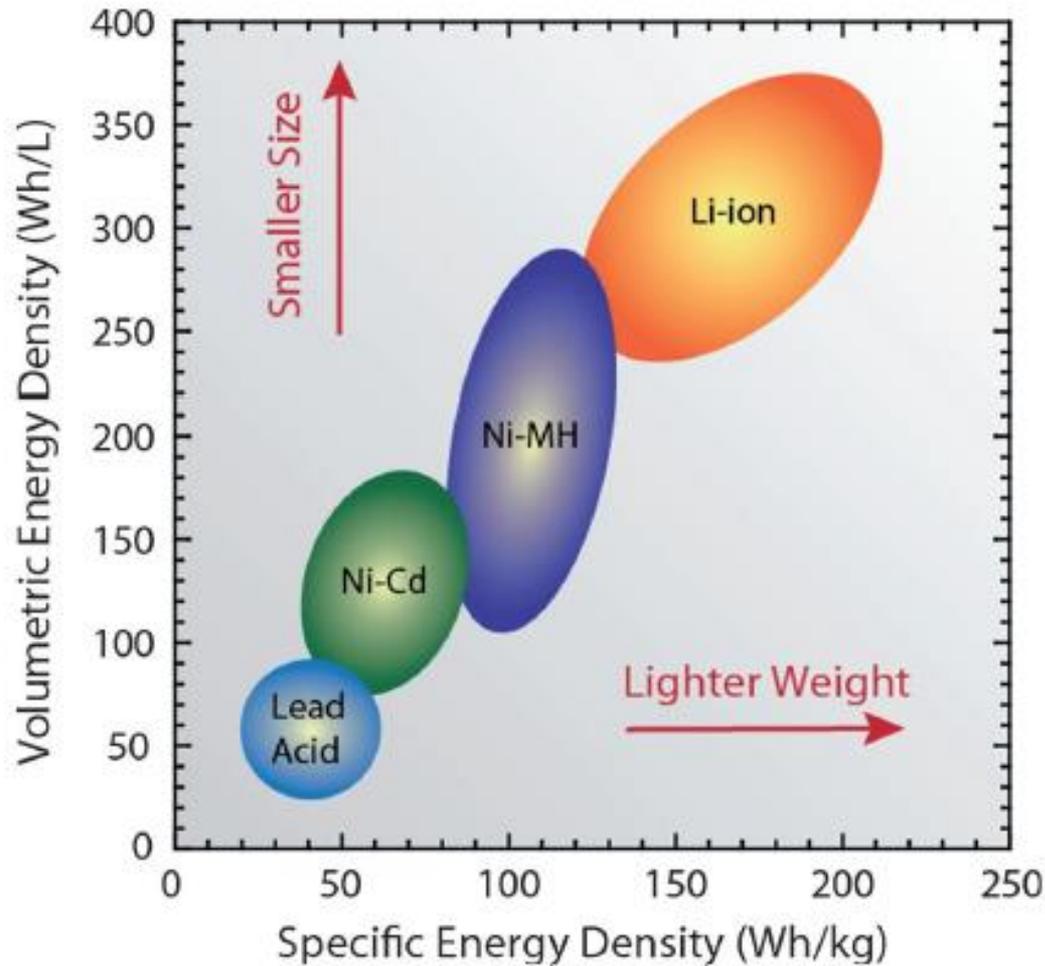
## Durabilité/vieillessement

perte de capacité et de rechargeabilité

**Qualité des  
matériaux d'électrode**

**Qualité des interfaces entre  
électrodes et électrolyte**

# Comparaison d'accumulateurs: Densité d'énergie volumétrique et gravimétrique



**Mais:**

**Prix: Pb < Ni < Li**

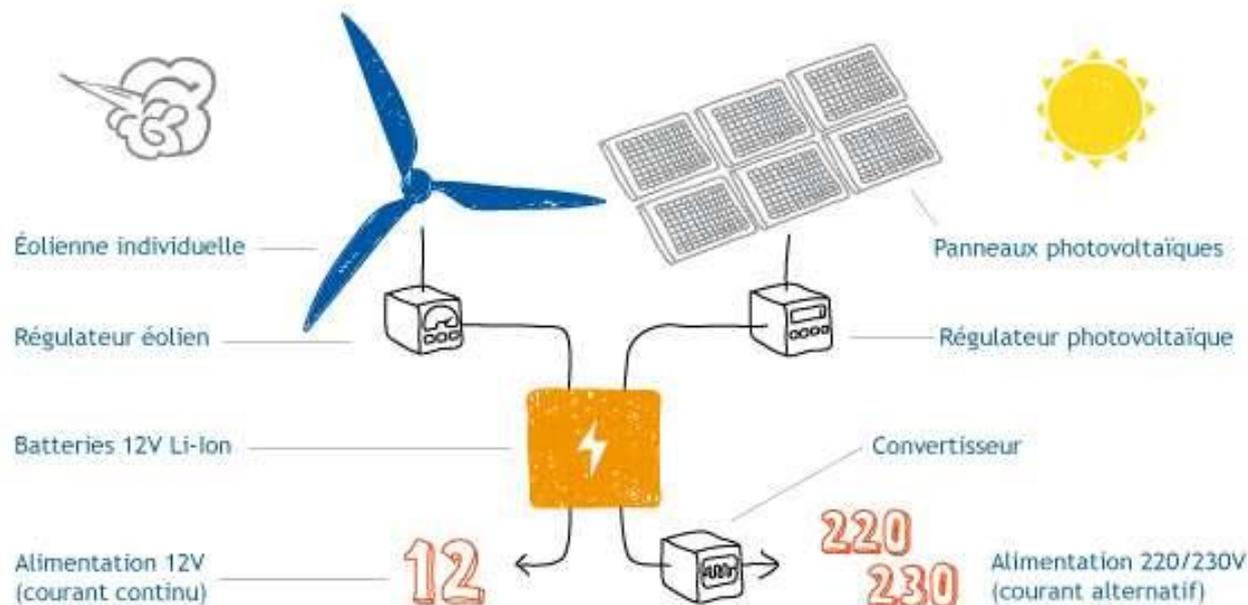
**Durée de vie: Li < Pb < Ni**

# Les applications: stockage de l'énergie verte

Les énergies **photovoltaïque et éolienne** sont par nature intermittentes.

Les dispositifs doivent donc être associés à un système de stockage de l'énergie, par exemple des batteries Li-ions. Toutefois, les **batteries au plomb** sont toujours leader du marché aujourd'hui (prix, durée de vie).

Dispositif de stockage de l'énergie solaire et éolienne au sein d'une maison individuelle



# Les applications: véhicules électriques 1



« La jamais contente » (1899)

Moteur: 50 kW, 200 V et 124 A

Record du monde de vitesse : 105.9 km/h

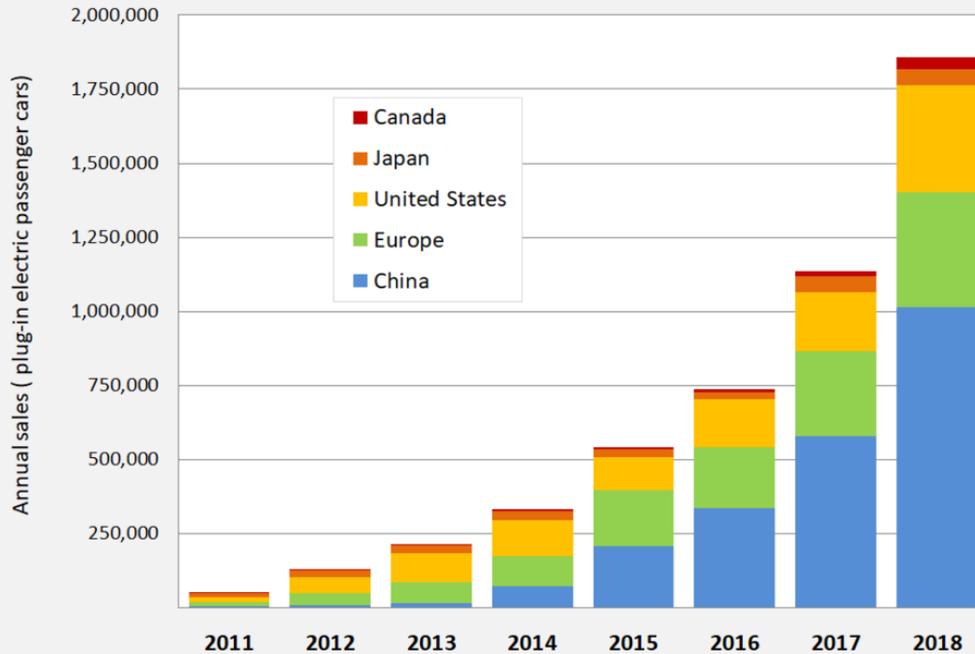
Nissan Leaf (en haut): n°1 voiture électrique  
(> 400000 unités en Mars 2019)

Tesla Model S (en bas): n°2  
(263500 unités en Décembre 2018).

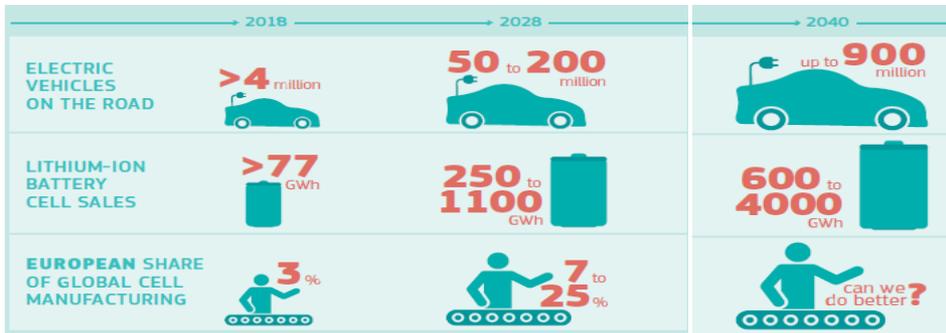


Model	Market launch	Global sales	
		Since inception	2018
<a href="#">Nissan Leaf</a>	Dec 2010	+380,000	87,149
<a href="#">Tesla Model S</a>	Jun 2012	263,504	50,630
<a href="#">BAIC EC-Series</a>	Dec 2016	172,844 <sup>(3)</sup>	90,637
<a href="#">Tesla Model 3</a>	Jul 2017	147,819	146,055
<a href="#">Renault Zoe</a>	Dec 2012	133,645	40,508
<a href="#">BMW i3</a>	Nov 2013	133,397 <sup>(2)</sup>	34,829
<a href="#">Tesla Model X</a>	Sep 2015	120,739	48,680
<a href="#">Chery eQ</a>	Nov 2014	~119,000 <sup>(3)</sup>	46,967

Global annual sales of plug-in electric passenger cars in top selling markets (2011 - 2018)



# Batteries Li-ions en Europe et dans le monde



Lithium-ion cell manufacturing capacity in Europe [GWh]



Manufacturing	Company name	Capacity, GWh	Headquarters
<b>Currently operating facilities</b>			
Hungary	Samsung SDI Co Ltd	2	South Korea
UK	Nissan	1.4-1.5	Japan (2)
France	Bolloré SA	0.5	France
Germany	Leclanche GmbH	0.1	Switzerland
France	SAFT	0.06 (3)	France
Finland	European Batteries Oy	0.03	Finland
Germany	Custom Cells	0.02	Germany
<b>Facilities under construction, expected to begin production by 2021</b>			
Poland	LG Chem Ltd	4 (2019), up to 9-12	South Korea
Italy	SERI (FAAM)	0.2 (2019)	Italy
<b>Announced facilities, expected to begin production after 2021</b>			
Sweden	NorthVolt AB	8 (2020), 32 (2023)	Sweden
Hungary	SK Innovation	7.5 (2022)	South Korea
Germany	CATL	14 (2022)	China

## Les problèmes à résoudre

**Toxicité et dangerosité** des matériaux employés (Cobalt Co, solvant organique, beaucoup d'énergie)

Métaux à forte **criticité** (65% production mondiale de Co, 75% de Li)

**Coût élevé** (éléments peu disponibles)

Consommation globale de lithium a augmenté de **283 %** entre 2010 et 2021, le prix de la tonne est passé de **4450\$ en 2012 à 78000\$ en 2022!**

Des recherches sont en cours pour trouver des

**électrodes plus performantes et plus sûres.**

Remplacer  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  par  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  (olivine)?

Plus grande sécurité, mais potentiel plus faible (pb pour véhicules électriques)

Padhi, A. K.; Nanjundaswami, K. S.; Goodenough, J. B. Phospho-Olivines as Positive Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *J. Electrochem. Soc.* 1997, 144, 1188– 1194

Cathode: batteries lithium-**air**, lithium-**soufre** ?

Anode: remplacement du carbone par du **silicium nanocristallin** ?

# Métaux critiques

Démultiplie le problème de **l'impact écologique de l'extraction minière**, généralement consommatrice d'énergies fossiles et de produits chimiques pour séparer les métaux du minerai.

Deux voies de recherche nécessaires à court terme : le **recyclage des batteries** et le développement du « **post lithium-ion** ».

Remplacer l'élément lithium par d'autres éléments bien plus abondants sur terre: le sodium, le calcium, le magnésium et le potassium

**Batteries sodium-ion** pouvaient avoir des performances en puissance supérieures aux batteries lithium-ion

Batteries à base de calcium, de magnésium ou de potassium: actuellement verrous scientifiques importants (disponibilité et coût des matériaux d'électrodes positives, réactivité aux interfaces).

# Recyclage des batteries Li

Le recyclage est **très insuffisant**:

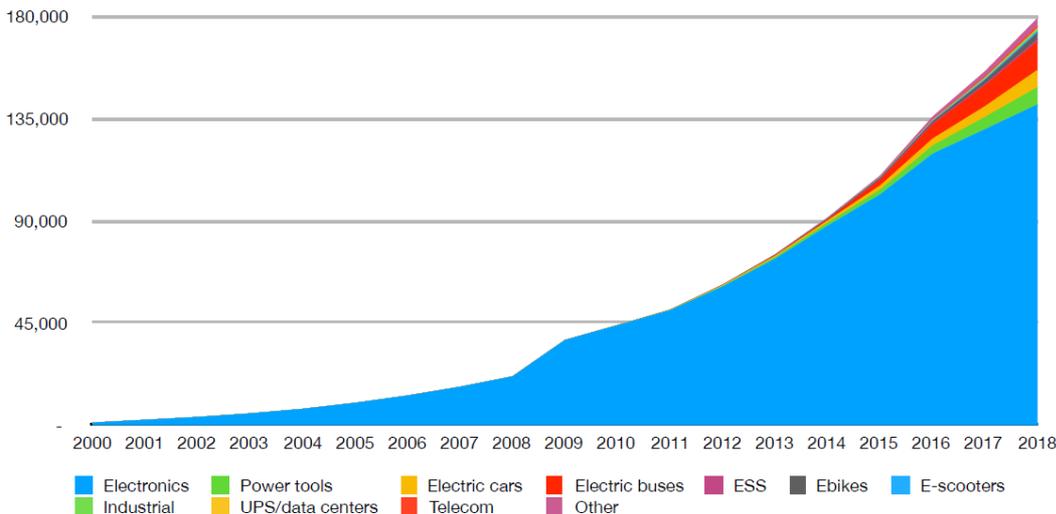
50% seulement des batteries sont recyclées en fin de vie!

Il est basé sur des **procédés métallurgiques haute température** très énergivores. De plus, une partie importante du lithium (léger et donc assez volatil) est perdue.

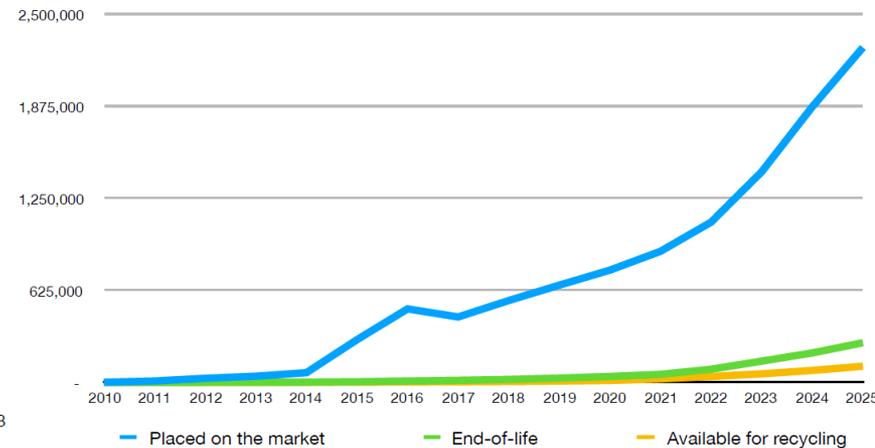
Tous les métaux lourds ne sont pas recyclés (pollution!)

Solution: développer des **procédés hydrométallurgiques** !

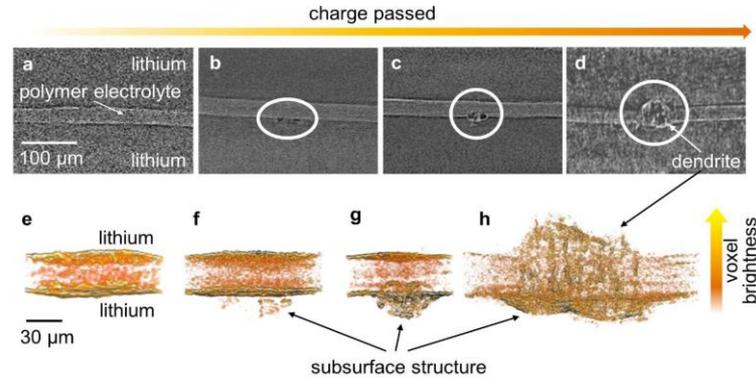
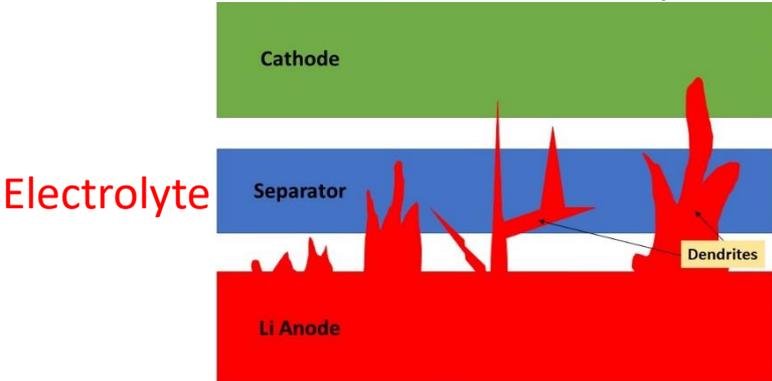
Li-ion, reaching end-of-life, global 2000-2018 (tonnes)



EV batteries POM, EOL, recycling (tonnes, global)



Formation de **dendrites** (dendron: arbre) et court-circuit de la batterie



Risques de **surchauffe/emballement/combustion/explosion** (solvant organique!)



*“ HP Recalls 50,000  
Lithium-Ion Laptop  
Batteries Over Fire Risk  
”*



**Solution: développement de séparateurs à base d'électrolytes solides (« batterie tout solide ») ou séparateurs renforcés (couche d'alumine)**

Remplacer les constituants liquides inflammables des batteries Li-ion (batterie « tout solide »): développement d'électrolytes solides

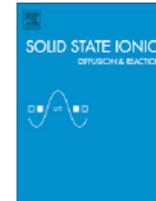
Solid State Ionics 180 (2009) 911-916



Contents lists available at [ScienceDirect](http://www.sciencedirect.com)

Solid State Ionics

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/ssi](http://www.elsevier.com/locate/ssi)

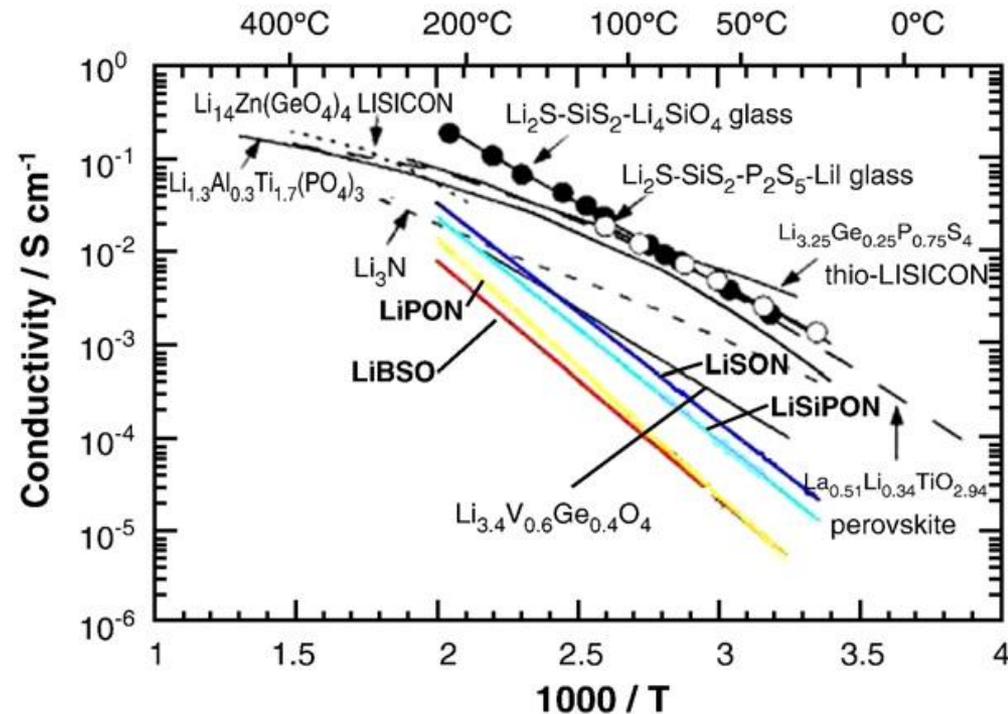


Review

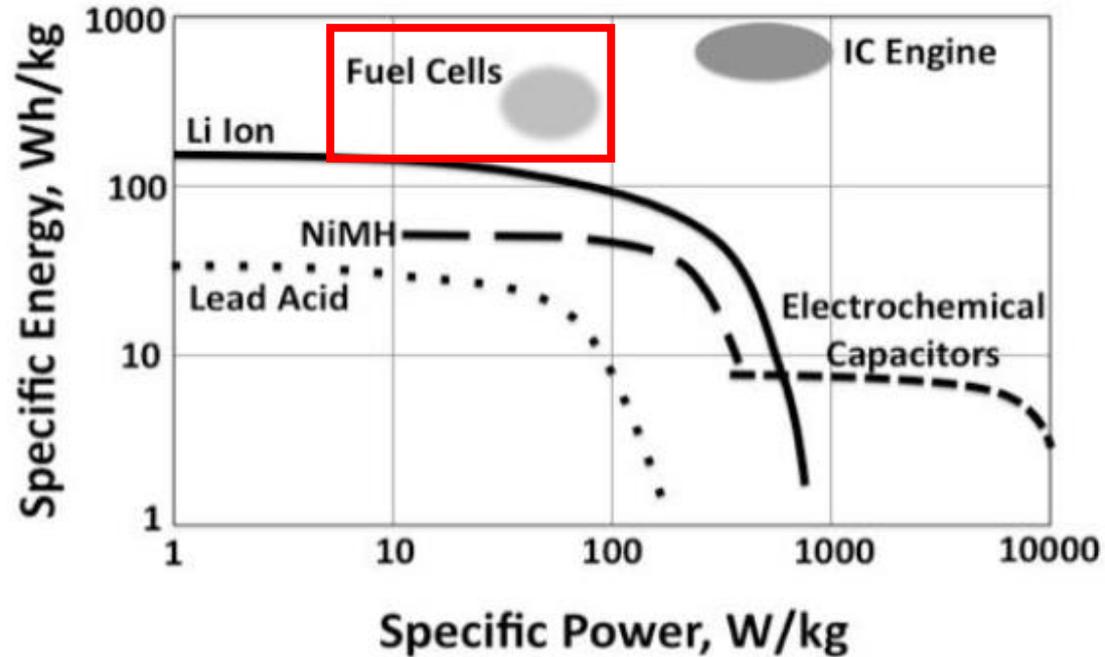
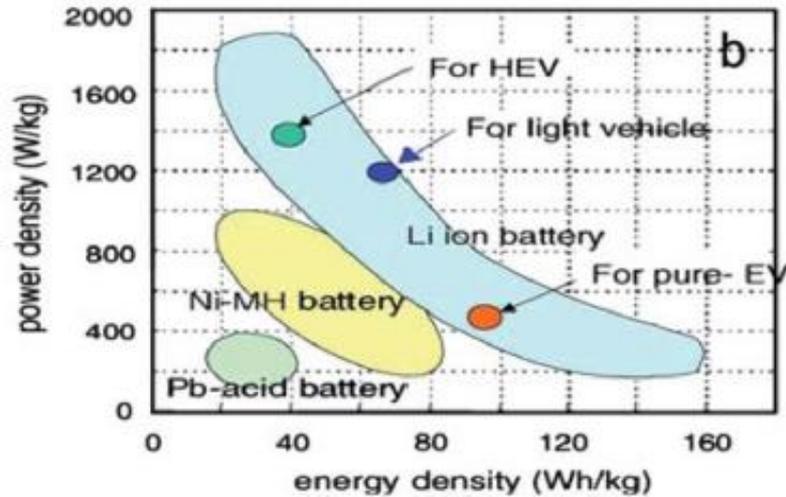
Inorganic solid Li ion conductors: An overview

Philippe Knauth

> 1000 citations sur SCI



# Ragone plot



PAC: solution alternative, si de l'hydrogène « vert » peut être utilisé.

Hydrogène « vert »: électrolyse de l'eau à partir d'électricité à faible empreinte carbone (pas produite à partir de combustibles fossiles!)

## Nomenclature

**VTH:** Véhicule Thermique

**GNV / GNC / GNL:** Gaz Naturel Véhicule / Comprimé / Liquéfié

**VHR:** Véhicule Hybride Rechargeable

**VEB:** Véhicule à Batteries

**VEH:** Véhicule à Hydrogène (Pile à Combustible)

**EnR:** Energies Renouvelables

Source: TRANSPORT ROUTIER : QUELLES MOTORISATIONS ALTERNATIVES POUR LE CLIMAT ?

Comparaison des émissions en cycle de vie, France et Europe, Novembre 2020

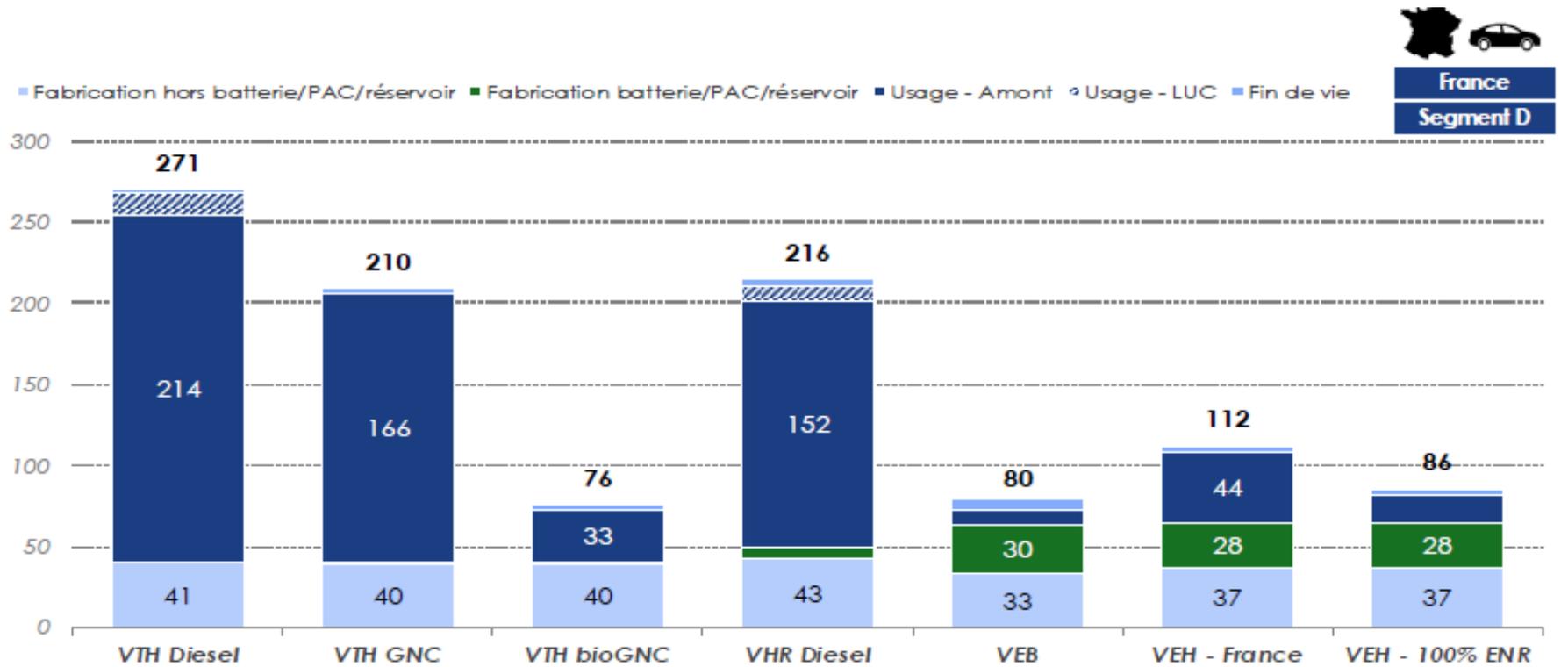
S. Amant, Responsable pôle Mobilité, N. Meunier, Consultant Mobilité, C. de Cossé Brissac, Consultant

# Empreinte carbone 1

L'évaluation de l'empreinte carbone est réalisée pour l'ensemble de la vie d'un véhicule, en prenant en compte **la fabrication, l'usage et la fin de vie**, et ce pour l'ensemble des gaz à effet de serre.

 <b>Segment D</b> <b>Motorisation</b>	<b>Invariant au cours du temps</b>		<b>Varié au cours du temps</b>	<b>2020</b>	<b>2030</b>
	<b>Poids</b>	<b>Durée de vie</b>			
<b>VTH Essence</b>	1 520 kg	200 000 km 12 ans	<b>Conso réelle (MHEV)</b>	8,3 L/100 km	6,2 L/100 km
			<b>Part éthanol*</b>	9%	13%
<b>VTH Diesel</b>	1 560 kg	200 000 km 12 ans	<b>Conso réelle (MHEV)</b>	6,9 L/100 km	5,2 L/100 km
			<b>Part biodiesel*</b>	6%	8%
<b>VTH GNV</b>	1 609 kg dont réservoir : 89 kg	200 000 km 12 ans	<b>Conso réelle (MHEV)</b>	5,8 kg/100 km	4,3 kg/100 km
			<b>Part bioGNV*</b>	5%	11%
<b>VEB</b>	1 770 kg dont batterie : 375 kg	200 000 km 12 ans	<b>Conso réelle</b>	21 kWh/100 km	20 kWh/100 km
			<b>Capacité batterie</b>	60 kWh	90 kWh
<b>VEH</b>	1 595 kg dont batterie+réservoir : 137 kg	200 000 km 12 ans	<b>Conso réelle</b>	1,3 kg/100 km	1,2 kg/100 km
			<b>Taille réservoir</b>	6,3 kgH <sub>2</sub>	= 6,3 kgH <sub>2</sub>
<b>VHR</b>	Essence : 1 791 kg Diesel : 1 731 kg	200 000 km 12 ans	<b>Conso réelle identique à celles des MHEV et BEV ci-dessus</b>		
			<b>Capacité batterie</b>	13 kWh 30% km élec	20 kWh 50% km élec

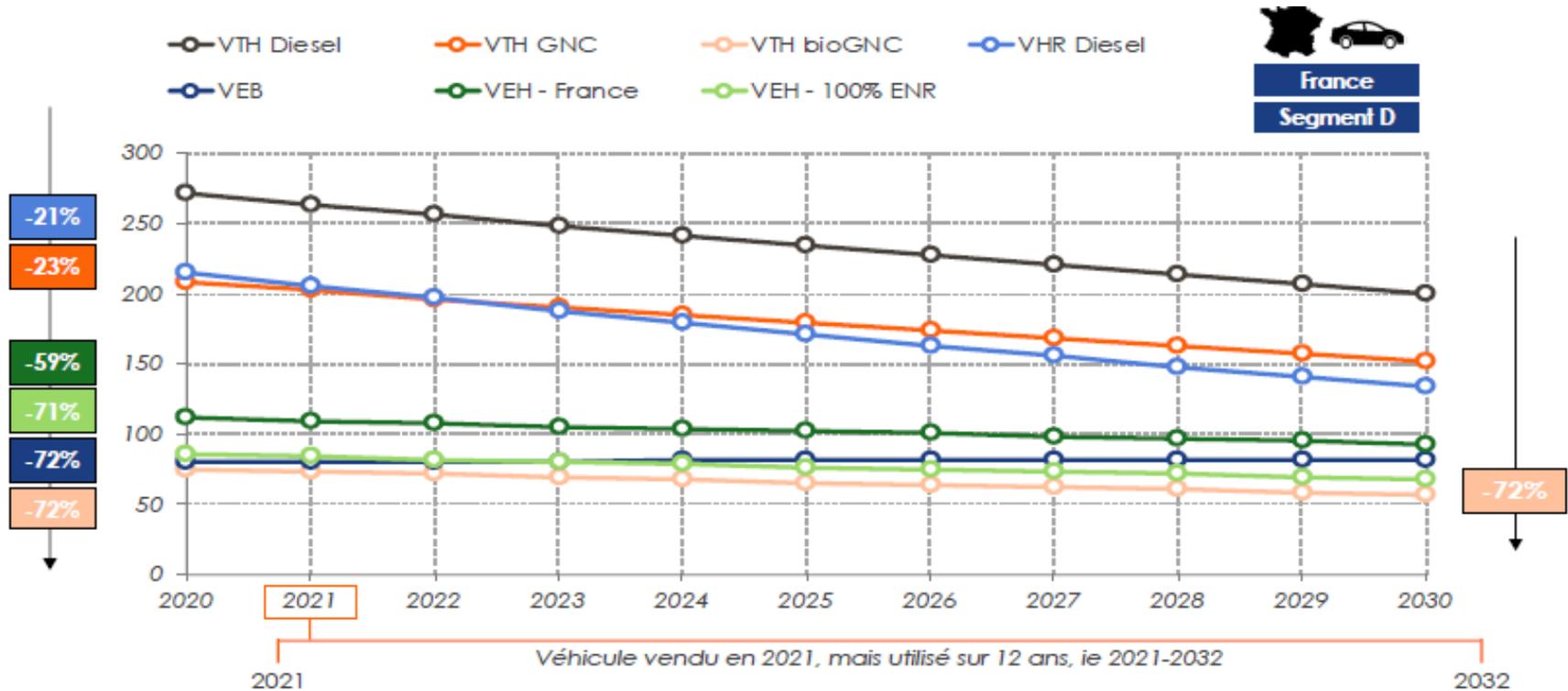
# Empreinte carbone 2



Sources : Analyses Carbone 4



# Evolution empreinte carbone France



Les batteries du BEV augmentent de 60 à 90 kWh de 2020 à 2030, ce qui freine la baisse des émissions sur la période.

Bio-GNC: méthanisation de déchets organiques divers et parfois combinés :  
ordures ménagères, boues des stations d'épuration, produits agricoles, résidus de l'industrie agroalimentaire ...

## Futur du stockage

On assiste à une **diversification des technologies** en réponse à des besoins spécifiques en fonction de la nature de l'application.

Tant que les prix du lithium resteront acceptables pour un système économique mondial globalisé, la **technologie lithium-ion** a encore de beaux jours devant elle, dans le domaine de l'électronique portable en particulier.

Pour le véhicule électrique, ce sera plutôt **la technologie lithium « tout solide »**, si tous les verrous scientifiques et logistiques peuvent être levés. Les alternatives au lithium, notamment le **sodium-ions**, restent légèrement moins performantes mais pourraient s'avérer acceptables si le prix du lithium venait à croître fortement à cause de tensions géopolitiques.

Les batteries électriques ne sont pas la seule solution technologique. Le stockage d'énergie grâce à **l'hydrogène « vert »** par exemple est une solution complémentaire.

# Batterie Li métal polymère rechargeable (LMP)

**BlueCar (2011): batteries 30 kWh avec un électrolyte solide polymère**



**La batterie LMP ne contient aucun solvant**, un avantage en termes de protection de l'environnement et qui facilite son recyclage.

L'absence de solvant limite les risques de dégagement gazeux et d'événement thermique au niveau de la batterie, même en cas de forte chaleur ou de fort appel de puissance.

**La batterie LMP ne contient aucun cobalt**, ce qui permet un meilleur recyclage. Les éléments constitutifs de la batterie sont le lithium, des polymères, du phosphate de fer et du carbone, matières premières dont l'approvisionnement pérenne est assuré par les ressources naturelles.

Des processus de recyclage innovants brevetés existent pour récupérer le Lithium.