

**BATTERIES ELECTROCHIMIQUES :
PRINCIPES, TECHNOLOGIES ET
PERSPECTIVES**

Stéphane Raël, Université de Lorraine

- **Généralités : définitions, diagrammes de Ragone**
- **Principes de base : générateur électrochimique, fem, propriétés énergétiques, fonctionnement**
- **Batteries acide-plomb : constitution, propriétés énergétiques, types de batteries, autodécharge, causes de défaillance**
- **Batteries alcalines : principe, batteries NiCd, batteries NiMH**
- **Batteries lithium-ion : lithium métal, principe, constitution, propriétés énergétiques, modèle électrochimique 1D**
- **Conclusions de perspectives : comparaison des technologies, les batteries du futur**

BATTERIES ELECTROCHIMIQUES : GENERALITES

terminologie	définition	exemples
générateur électrochimique	dispositif transformant de l'énergie chimique contenue dans ses matières actives directement en électricité par une réaction redox	pile pile à combustible accumulateur
élément, cellule	unité de base d'un générateur	compartiment d'une batterie au plomb cellule lithium-ion
batterie	assemblage série et/ou parallèle d'éléments	pile plate 4,5 V batterie de démarrage automobile
pile	générateur électrochimique non rechargeable	pile alcaline pile lithium
pile à combustible	pile dont au moins une des matières actives est stockée à l'extérieur du générateur	PEMFC SOFC
accumulateur	générateur électrochimique électriquement rechargeable	batterie acide-plomb batterie NiCd, batterie NiMH batterie lithium-ion

terminologie	définition	exemples
oxydation	réaction chimique avec production d'électrons	$\text{H}_2 \rightarrow 2 \cdot \text{H}^+ + 2 \cdot \text{e}^-$ $\text{Li}_{y+dy}\text{C}_6 \rightarrow \text{Li}_y\text{C}_6 + dy \cdot \text{Li}^+ + dy \cdot \text{e}^-$
réduction	réaction chimique avec consommation d'électrons	$1/2 \cdot \text{O}_2 + 2 \cdot \text{H}^+ + 2 \cdot \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ $\text{Li}_z\text{MO}_2 + dz \cdot \text{Li}^+ + dz \cdot \text{e}^- \rightarrow \text{Li}_{z+dz}\text{MO}_2$
anode	électrode siège d'une réaction d'oxydation	électrode négative d'une batterie ou d'une pile en décharge électrode positive d'une batterie en charge
cathode	électrode siège d'une réaction de réduction	électrode positive d'une batterie ou d'une pile en décharge électrode négative d'une batterie en charge
électrode	conducteur électronique contenant les matières actives	batterie plomb : PbO_2 / Pb
électrolyte	conducteur ionique et isolant électronique, transportant des espèces actives d'une électrode à l'autre	batterie plomb : acide sulfurique

terminologie	définition	exemples
capacité, C	quantité d'électricité que peut stocker ou restituer une batterie généralement spécifiée en Ah pour un régime de décharge donné	batterie de démarrage 100 Ah : peut débiter 5 A pendant 20 heures
régime C/n	niveau de courant permettant de (dé)charger complètement une batterie en n heures	batterie de traction : spécifiée à C/5 batterie stationnaire : spécifiée à C/10 batterie de démarrage : spécifiée à C/20
SOC	état de charge d'une batterie, quantité d'électricité restante, relativement à une référence	SOC = 50 % : le réservoir est à moitié plein
énergie spécifique	énergie (en Wh/kg) que peut restituer une batterie, rapportée à sa masse	batterie plomb : de 20 à 40 Wh/kg lithium-ion énergie : jusqu'à 160 Wh/kg
puissance spécifique	puissance maximum (en W/kg) que peut fournir une batterie, rapportée à sa masse	batterie plomb : jusqu'à 400 Wh/kg lithium-ion puissance : plusieurs kW/kg
SOH	état de santé d'une batterie, que l'on estime généralement au travers de la capacité ou de la résistance interne	fin de vie : C - 20 %, et/ou R + 100 %

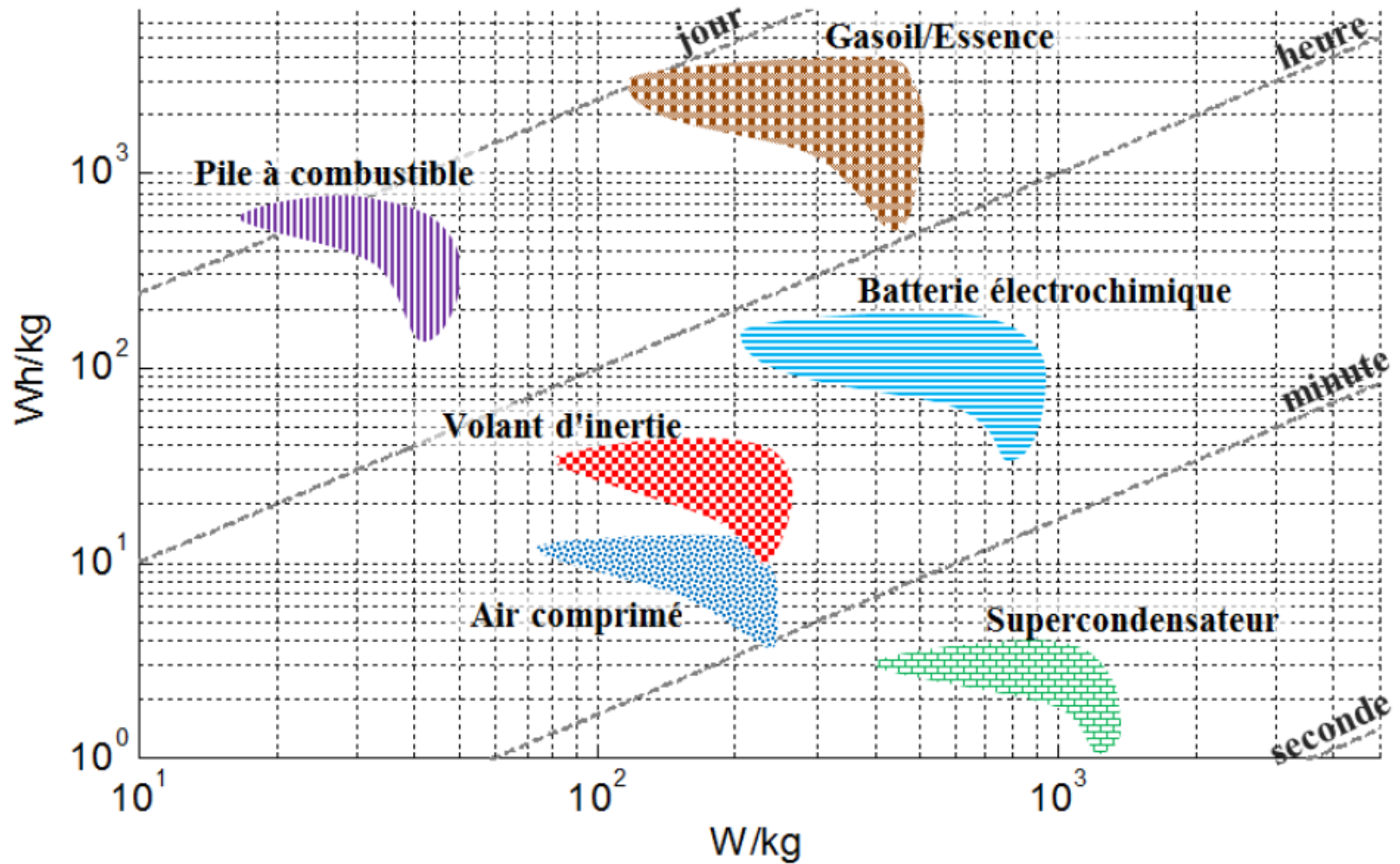


diagramme de Ragone de différents systèmes de stockage + moteur pour le transport

(source : mémoire de thèse d'Aurélien Lièvre, Université Claude Bernard Lyon 1)

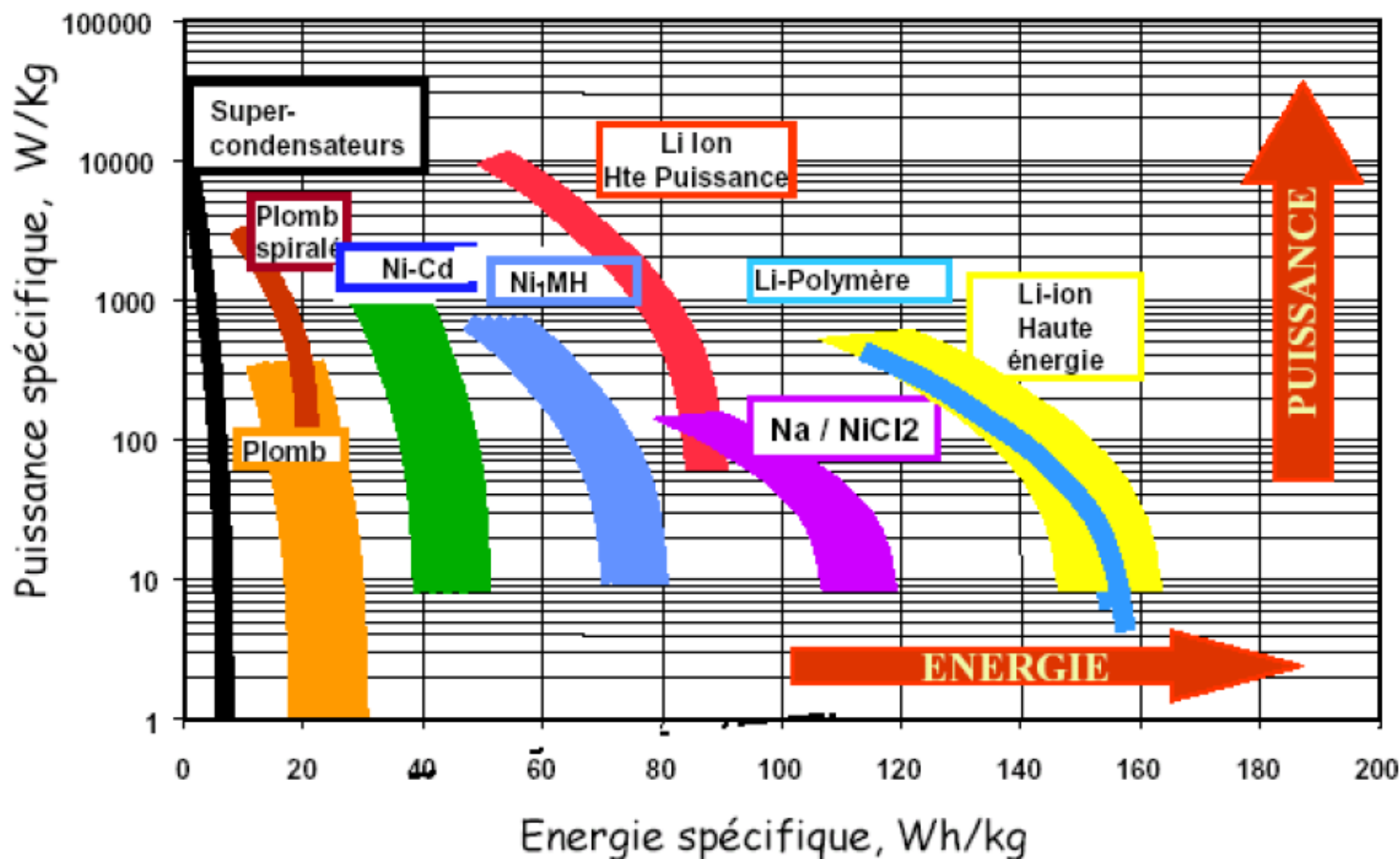


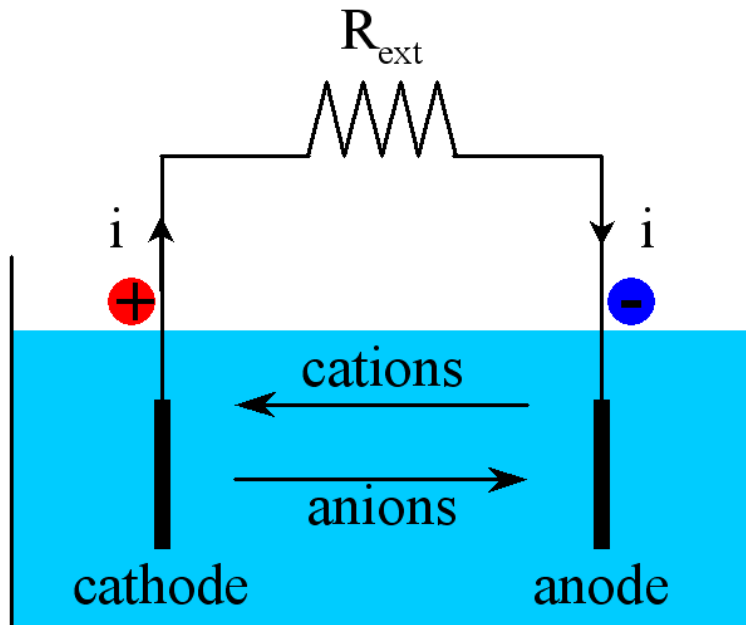
diagramme de Ragone de différents générateurs électrochimiques

(source : document Saft)

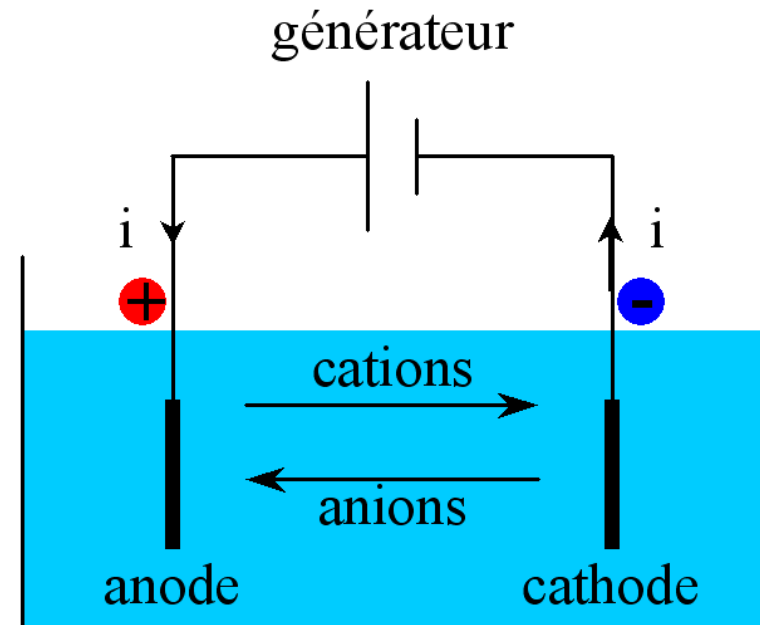
BATTERIES ELECTROCHIMIQUES : PRINCIPES

• Mise en jeu de deux couples redox

- électrode positive : à l'état oxydé lorsque le générateur est chargé
met en jeu le couple le plus oxydant
- électrode négative : à l'état réduit lorsque le générateur est chargé
met en jeu le couple le plus réducteur



(a)

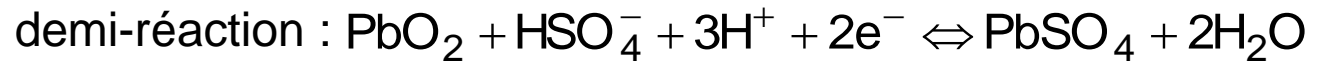


(b)

Représentation schématique d'un accumulateur. (a) : en décharge, (b) : en charge

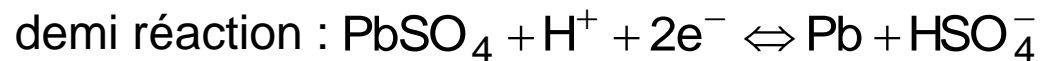
• Exemple : batterie acide - plomb

– électrode positive : oxyde de plomb PbO_2

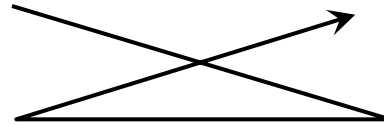
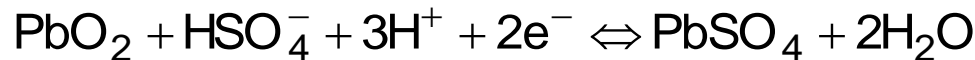


potentiel standard : +1,69 V

– électrode négative : plomb Pb



potentiel standard : - 0,36 V



- **Potentiel standard d'une demi-réaction :** $E^0 = -\frac{\Delta G^0}{n \cdot F}$

demi-réaction : $a \cdot \text{Ox} + n \cdot e^- \Leftrightarrow b \cdot \text{Red}$

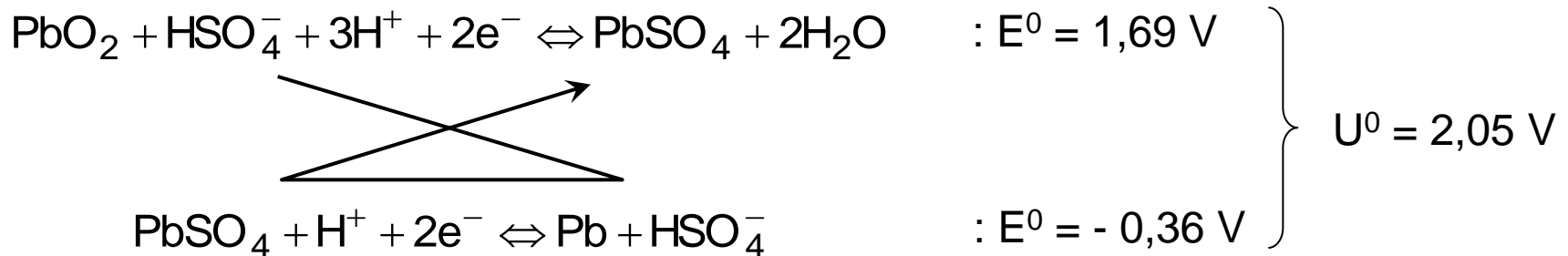
conditions standard : 25 °C, 1 bar, 1 mol/L

ΔG^0 : enthalpie libre standard, ou énergie de Gibbs (en kJ/mol)

F : constante de Faraday ($F = q \times N_A = 96485 \text{ C/mol} = 26,8 \text{ Ah/mol}$)

- **Relation de Nernst :** $E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b} \right)$

- **FEM d'une cellule**



- **Capacité spécifique théorique d'une électrode :** $C_i = n_i \cdot F / M_i$

i : pos ou neg

n_i : nombre d'électrons échangés

M_i : masse molaire de la matière active

F : constante de Faraday ($F = q \times N_A = 96485 \text{ C/mol} = 26,8 \text{ Ah/mol}$)

exemple : $M_{\text{PbO}_2} = 239,2 \text{ g/mol} \Rightarrow C_{\text{PbO}_2} = 0,224 \text{ Ah/g}$

$M_{\text{Pb}} = 207,2 \text{ g/mol} \Rightarrow C_{\text{Pb}} = 0,259 \text{ Ah/g}$

- **Capacité spécifique théorique d'une cellule :** $C = \left(\frac{1}{C_{\text{pos}}} + \frac{1}{C_{\text{neg}}} \right)^{-1}$
exemple de la batterie plomb : $C = 0,120 \text{ Ah/g}$

- **Energie spécifique théorique d'une cellule :** $W = U \times C$

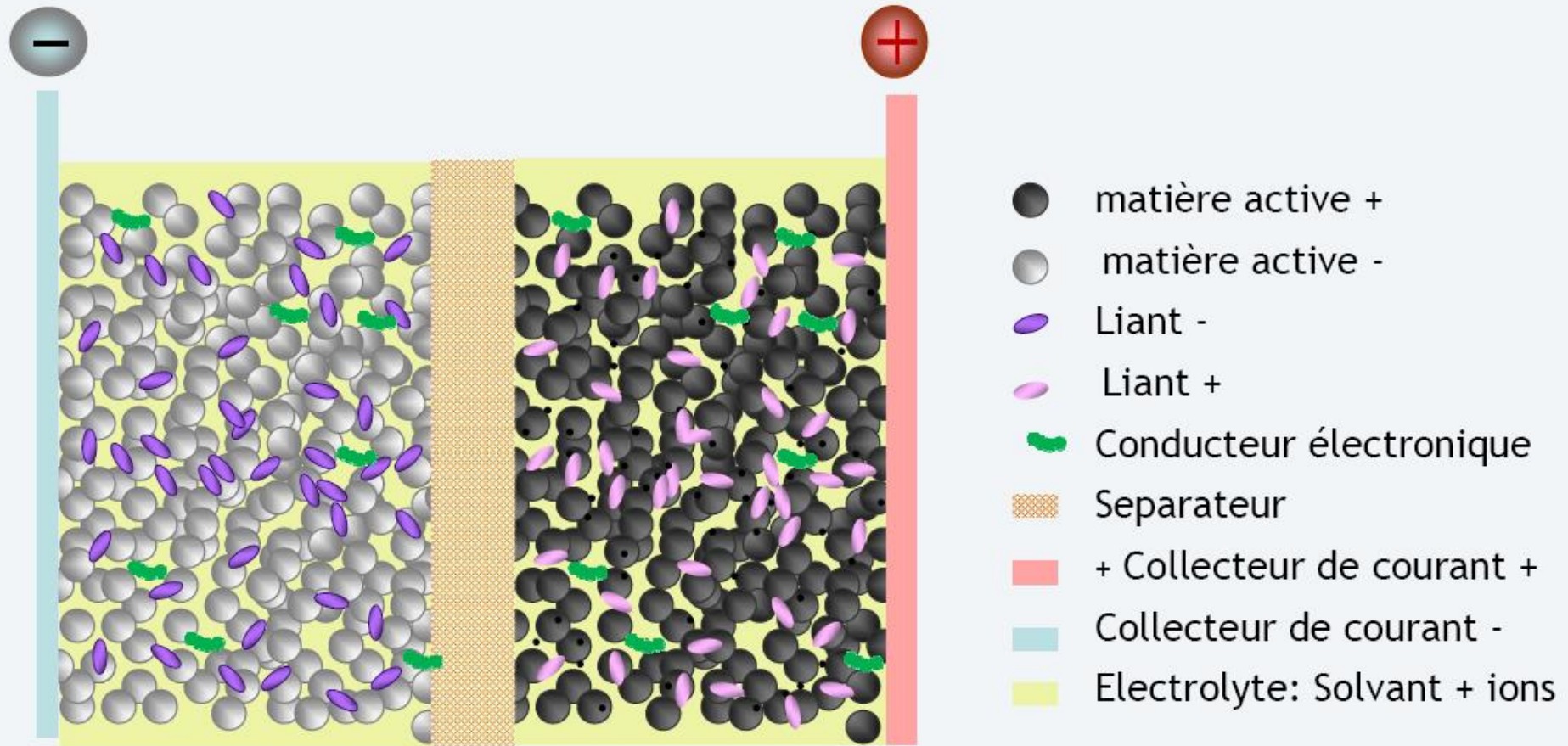
exemple de la batterie plomb : $W = 240 \text{ Wh/kg}$

Potentiel standard à 25 °C	E° (V)	Ah/g	Ah/cm ³
$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-$	+2.87		
$\text{PbO}_2(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.69	0,224	2,11
$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8\text{H}^+(\text{aq}) + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.51		
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-(\text{aq})$	+1.36	1,32	
$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23	3,35	
$\text{NiOOH}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O} + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{OH}^-(\text{aq})$	+0.49	3.42	2.16
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$	+0.17		
$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$ *	0.00	26,8	
$\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}$	-0.36		
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}(\text{s})$	-0.40	0.48	4,1
$2\text{H}_2\text{O}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	-0.83	1,49	1,49
$\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}(\text{s})$	-2.37	2,2	3,8
$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}(\text{s})$	-2.71	1,16	1,14
$\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}(\text{s})$	-3.05	3,86	2,06.

* Origine de l'échelle des potentiels standard pour $[\text{H}^+]=1\text{N}$ et $p_{\text{H}_2}=1\text{bar}$

quelques exemples de couple redox

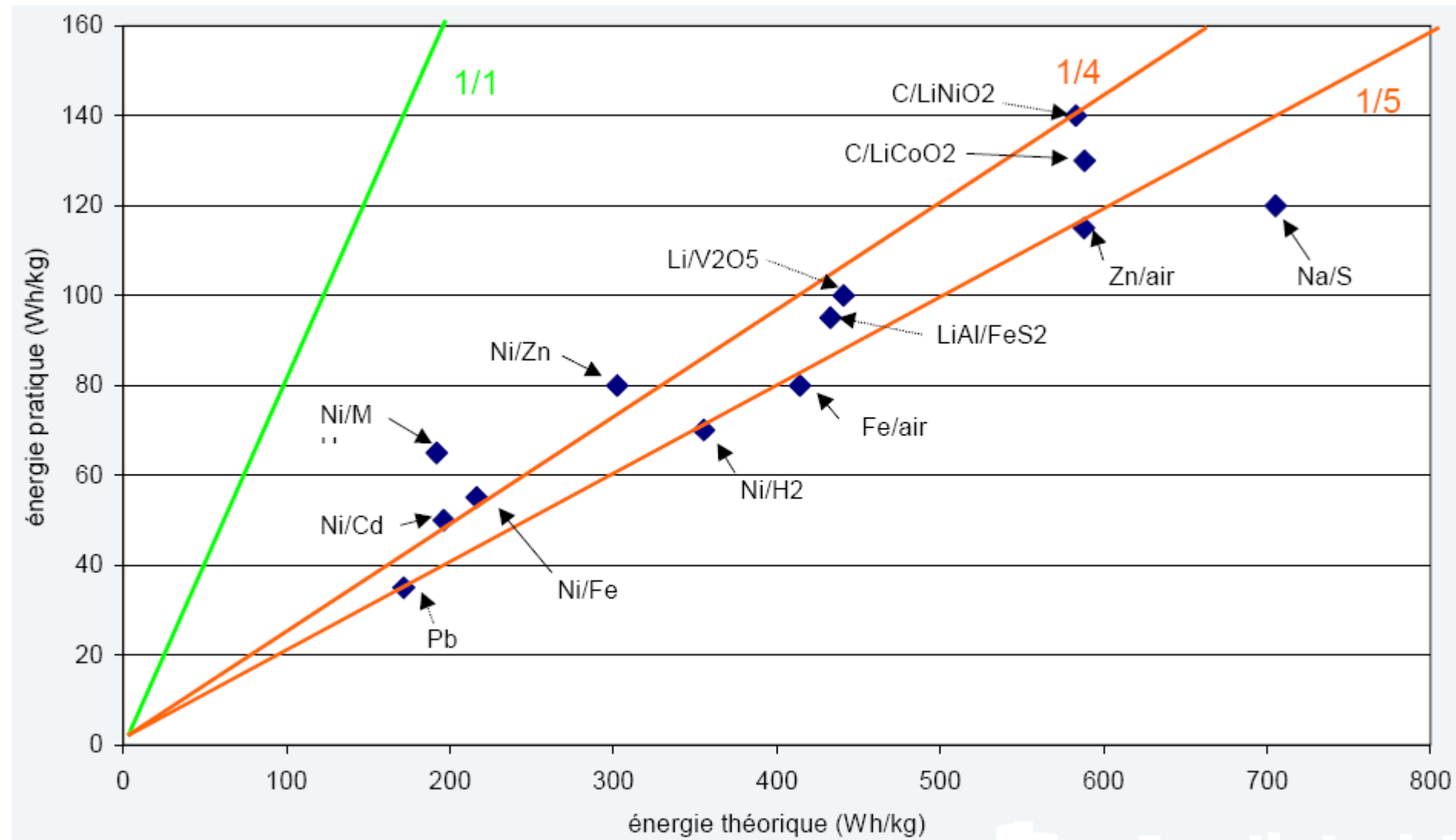
(source : document Saft)



structure d'une cellule électrochimique

(source : document Saft)

$$\Rightarrow C_{\text{reel}} \ll C_{\text{theorique}} \quad \text{et} \quad W_{\text{reel}} \ll W_{\text{theorique}}$$



énergie spécifique : de la théorie à la pratique

(source : document Saft)

• Interface électrochimique électrode - électrolyte

E_{th} : tension d'équilibre de l'électrode

r_s : résistance ohmique (électrode + électrolyte)

C_{DL} : capacité de couche double

Z_F : impédance faradique, $Z_F = R_{act} + Z_{diff}$

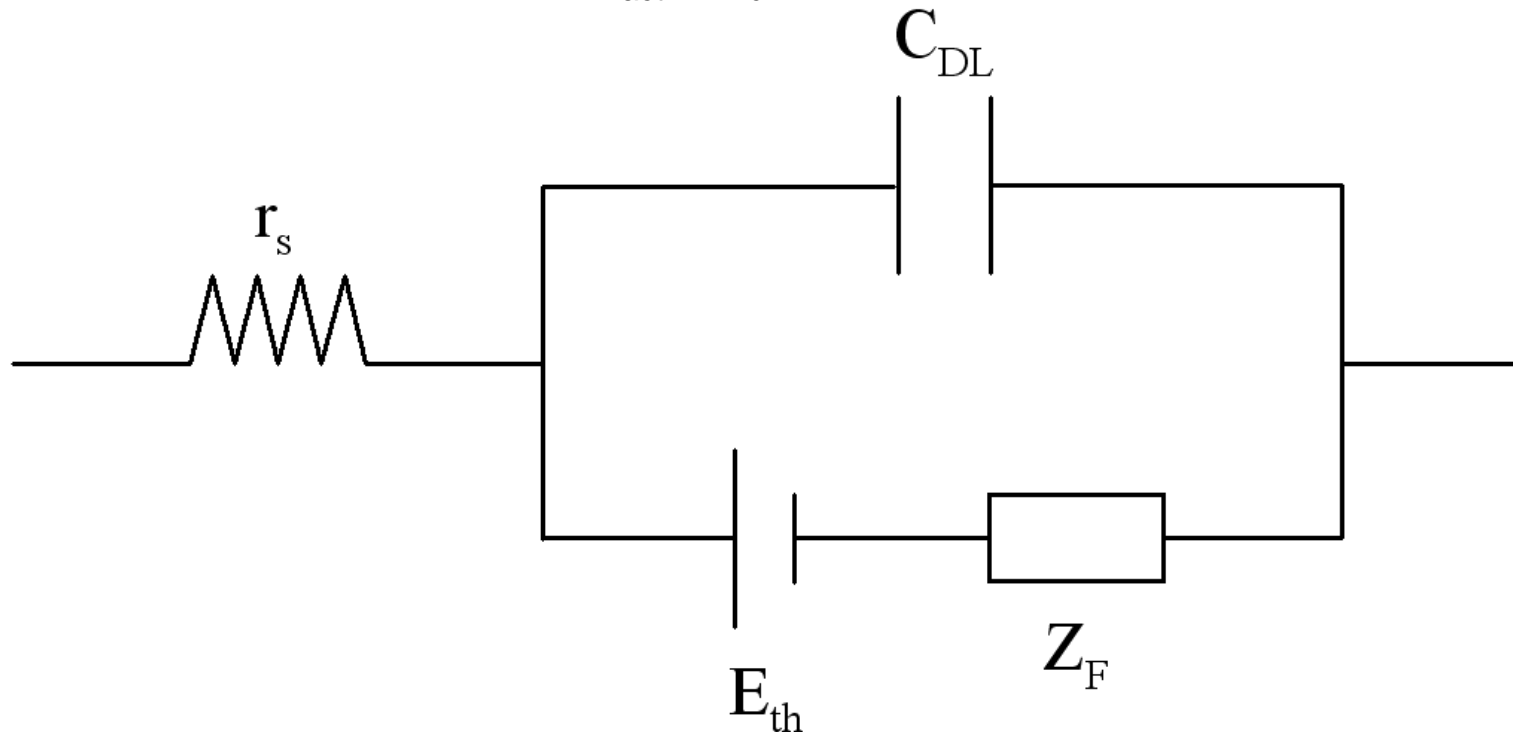


schéma électrique équivalent d'une interface électrode - électrolyte

- **Pertes d'activation : loi cinétique de Butler - Volmer**

i_0 : courant d'échange

α_o , α_r : coefficient de transfert de charges

u_T : unité thermodynamique, $u_T = RT/F$ (25,9 mV à 300 K)

i_F : courant faradique

η_{act} : surtension d'activation

$$i_F(t) = i_0 \cdot \left(\exp\left(\alpha_o \cdot n \cdot \frac{\eta_{act}(t)}{u_T} \right) - \exp\left(-\alpha_r \cdot n \cdot \frac{\eta_{act}(t)}{u_T} \right) \right)$$

- **Comportement anodique ou cathodique affirmé : loi de Tafel**

$$\eta_{act}(t) = \frac{u_T}{\alpha \cdot n} \cdot \ln\left(\frac{i}{i_0} \right)$$

- **Pertes de concentration** : diffusion des espèces ioniques dans l'électrolyte

$$V_{\text{cell}} = (E_c - \eta_c) - (E_a + \eta_a) - \eta_{\text{ohm}}$$

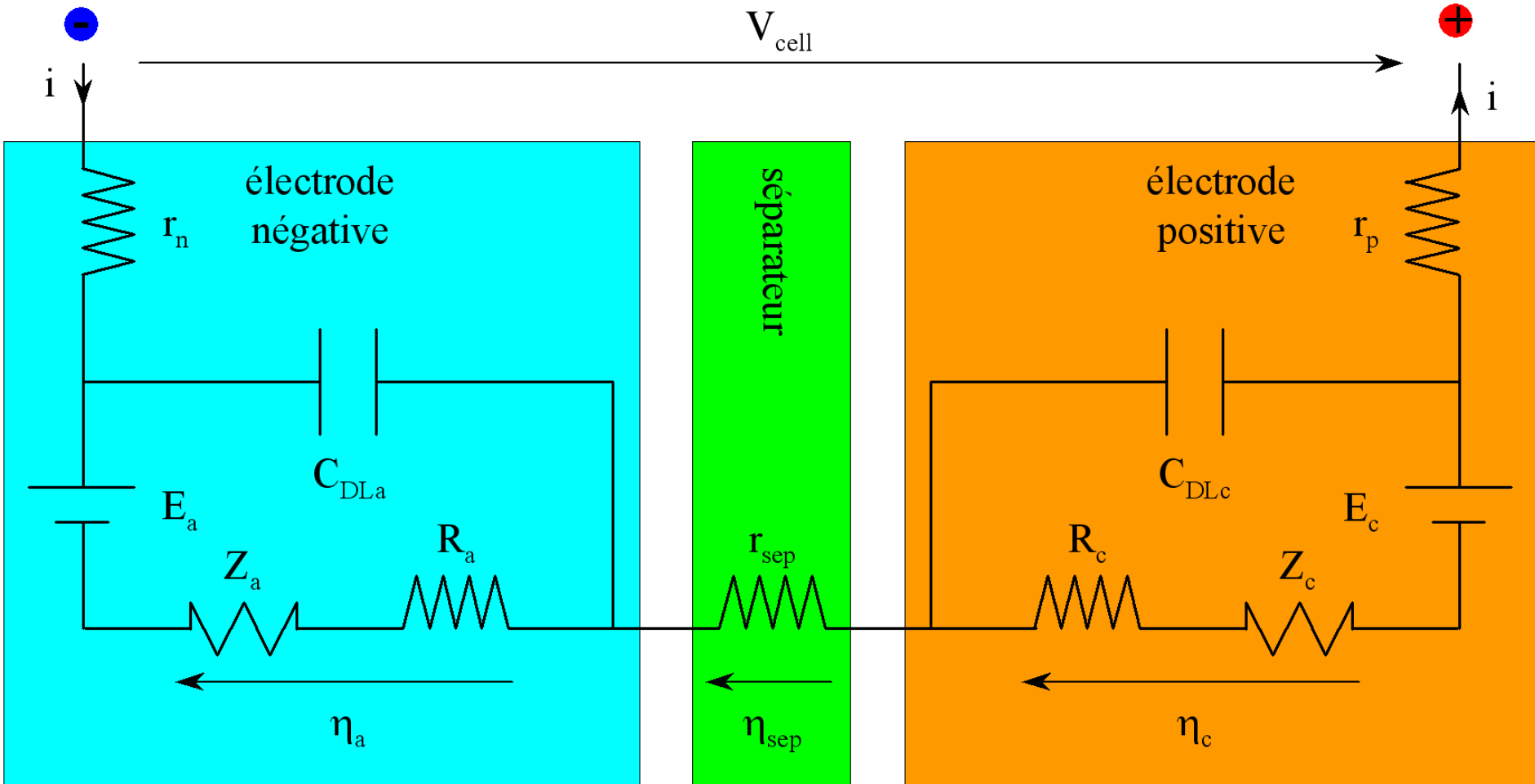
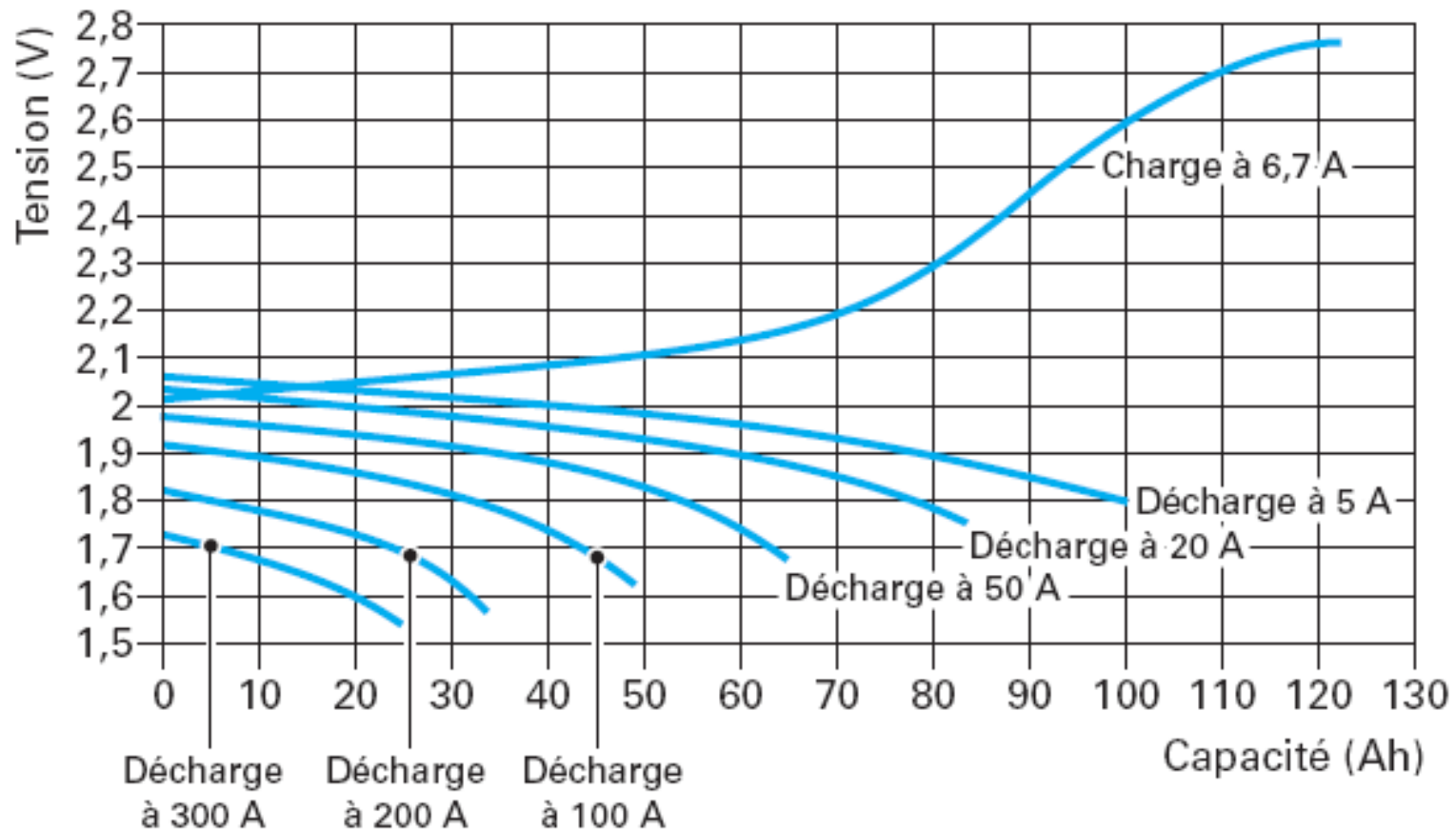


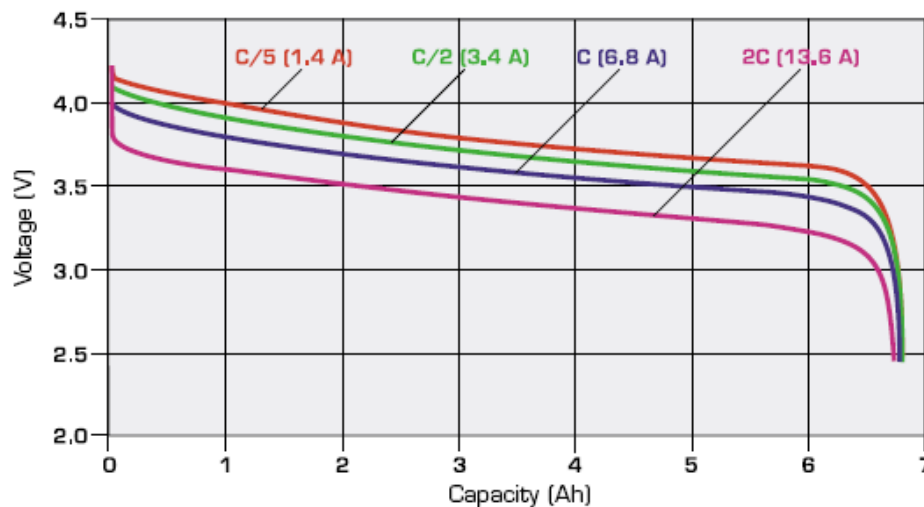
schéma électrique équivalent d'une cellule



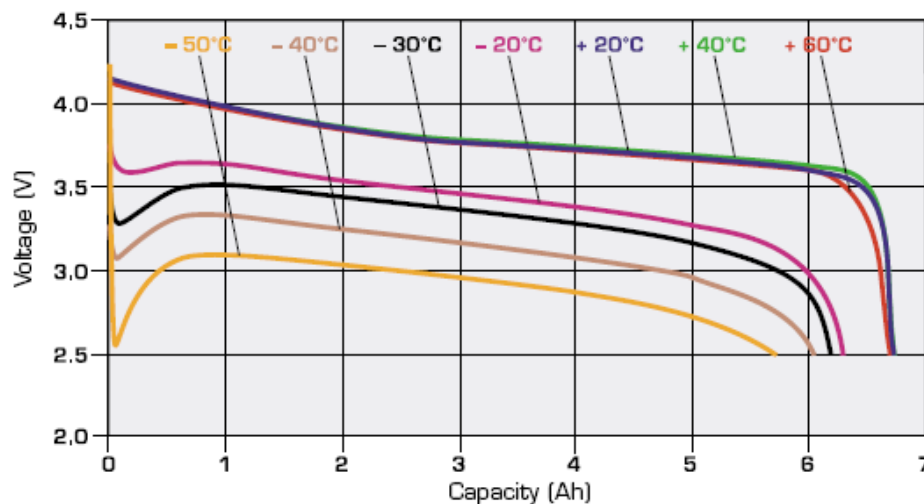
caractéristique tension - capacité d'une cellule plomb de 100 Ah

(source : J. Robert, J. Alzieu, TI D-3-352)

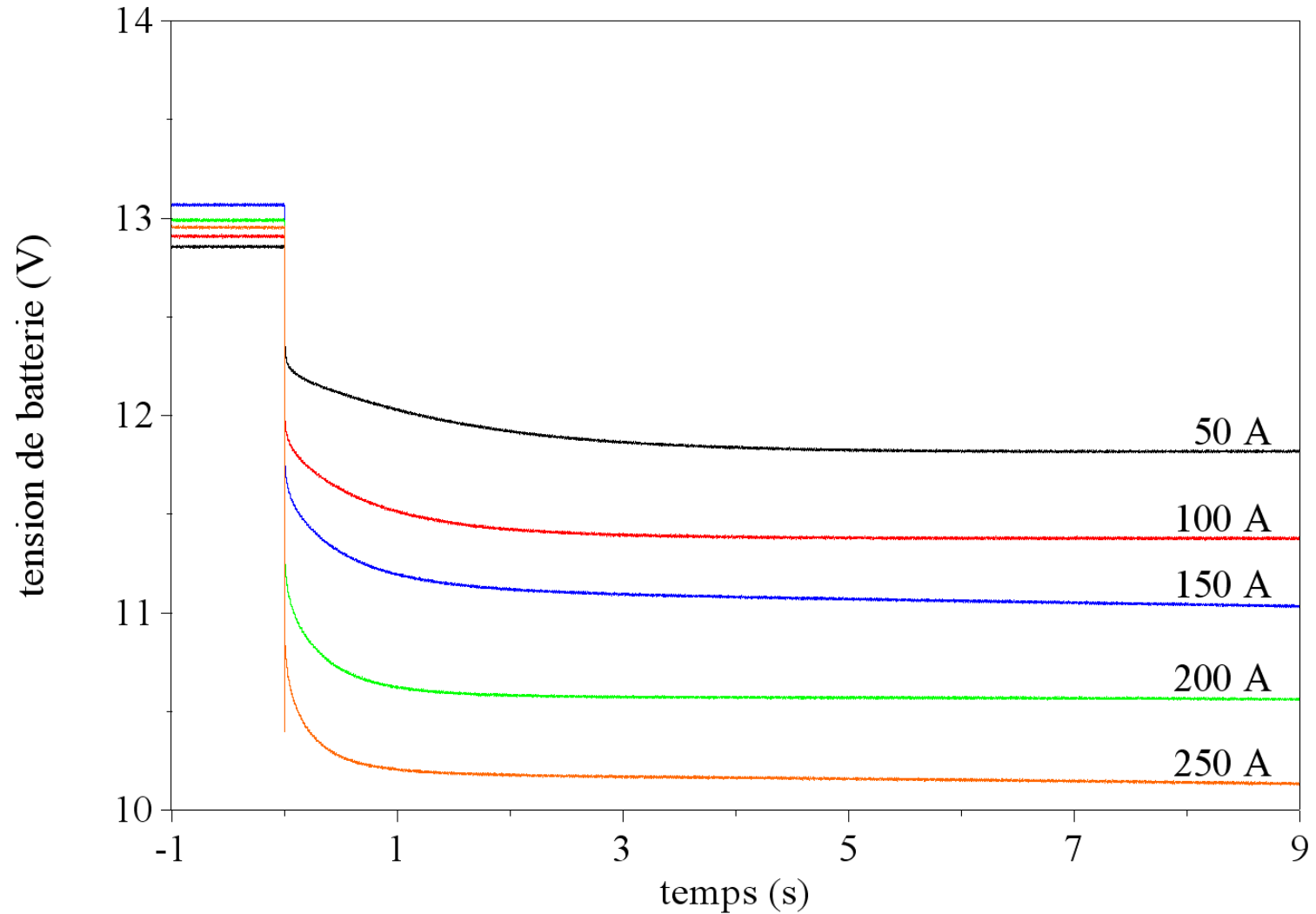
Discharge versus current at 20°C



Discharge characteristics at C/5 rate



caractéristique tension - capacité d'une cellule lithium-ion de 6,8 Ah
(source : datasheet Saft MP 176065)



Réponses en tension d'une batterie au plomb 12 V - 40 Ah
à des échelons de courant de décharge

BATTERIES ELECTROCHIMIQUES :
BATTERIES ACIDE - PLOMB

• Constitution

électrode positive : à base d'oxyde de plomb PbO_2

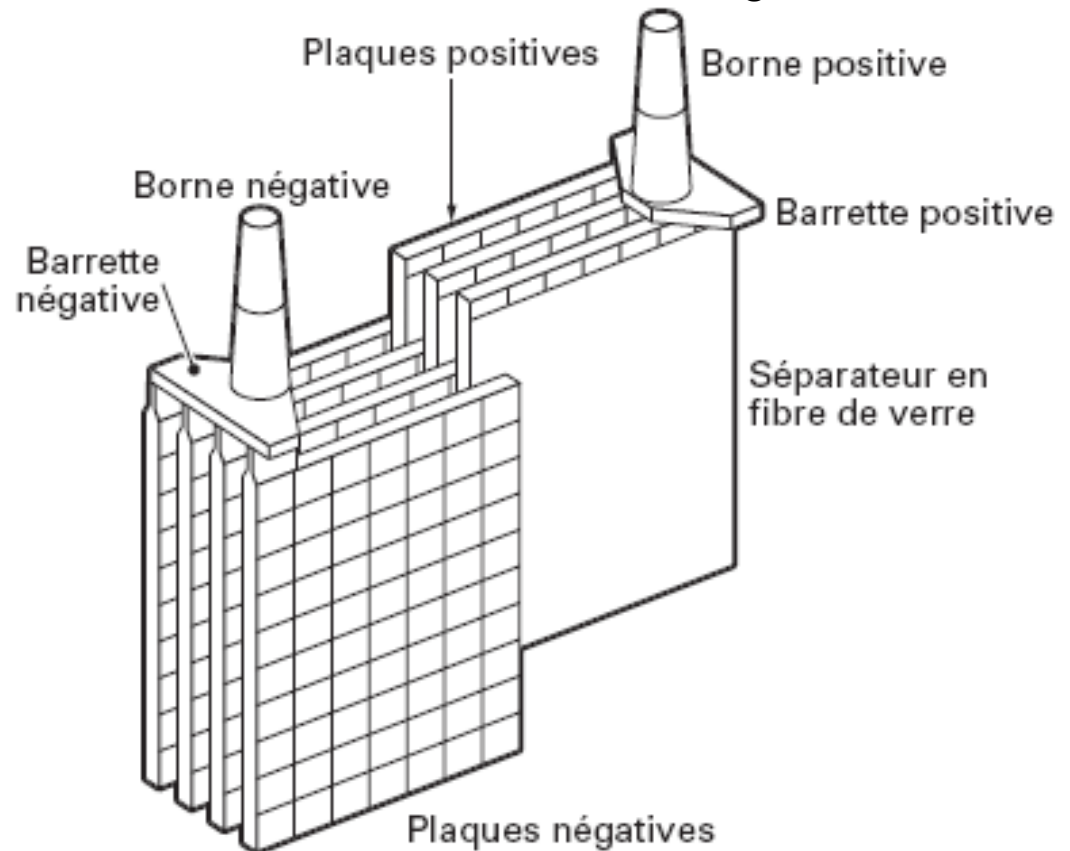
électrode négative : à base de plomb métal Pb

électrolyte : acide sulfurique concentré à 5 ou 6 mol/L à l'état chargé

• Assemblage de la cellule

• Assemblage batterie

compartiments étanches



assemblage d'une cellule plomb
(source : J. Robert, J. Alzieu, TI D-3-352)

• Réactions faradiques

électrode positive : $\text{PbO}_2 + \text{HSO}_4^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \Leftrightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

électrode négative : $\text{PbSO}_4 + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \Leftrightarrow \text{Pb} + \text{HSO}_4^-$

bilan en décharge : $\text{PbO}_2 + \text{Pb} + 2\text{HSO}_4^- + 2\text{H}^+ \Leftrightarrow 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

• Capacité et énergie spécifiques théoriques

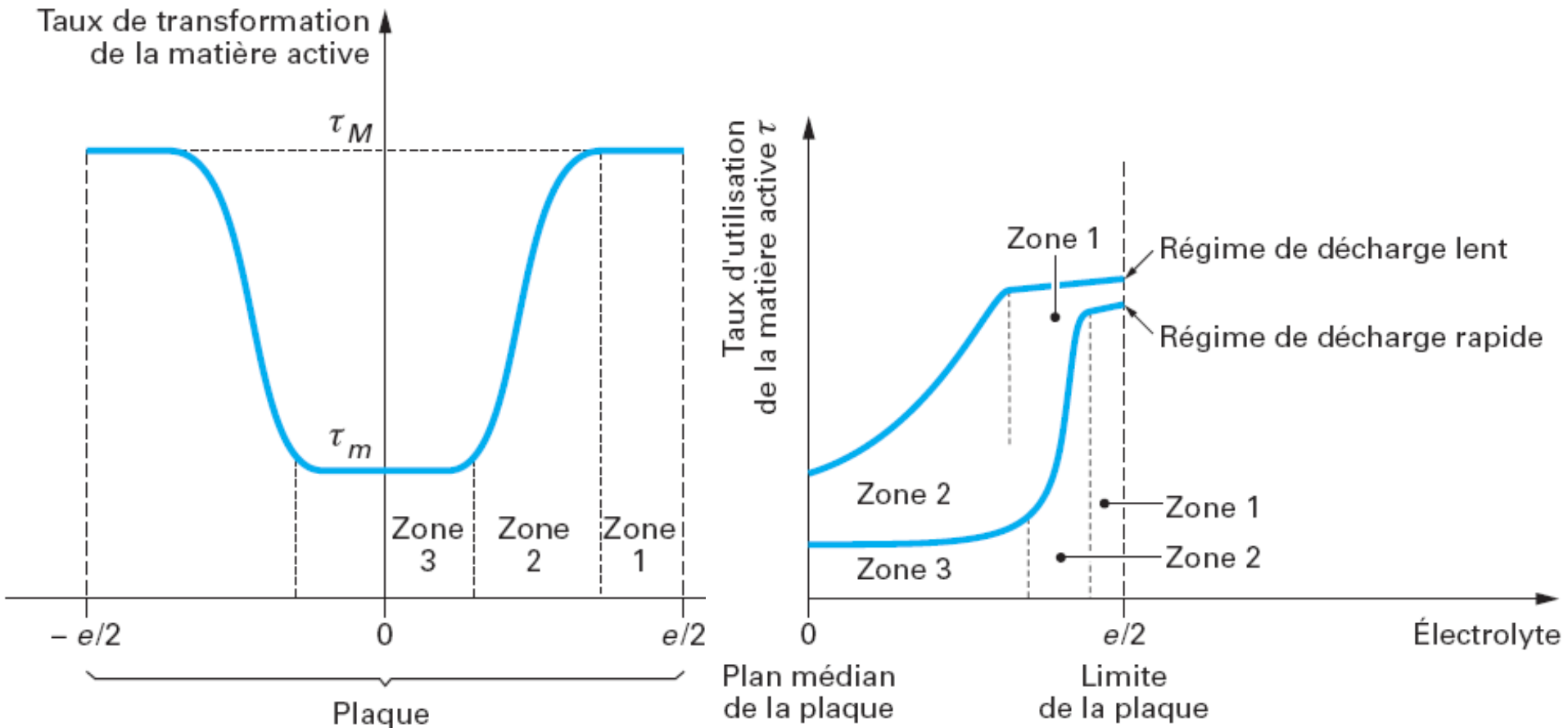
$$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ mole PbO}_2 : 239,2 \text{ g} \\ 1 \text{ mole Pb} : 207,2 \text{ g} \\ 2 \text{ moles H}_2\text{SO}_4 : 196,2 \text{ g} \end{array} \right\} \Rightarrow 2 \text{ faradays} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} C_{\text{th}} = 83,4 \text{ Ah/kg} \\ W_{\text{th}} = 175 \text{ Wh/kg} \end{array} \right.$$

• Energie spécifique pratique : de 30 à 40 Wh/kg

additifs : grilles, séparateurs, connexions internes, bornes, boîtier, eau, autres

taux de transformation < 35 %

- Taux de transformation de la matière active : un profil en U



taux de transformation de la matière active

(source : J. Robert, J. Alzieu, TI D-3-352)

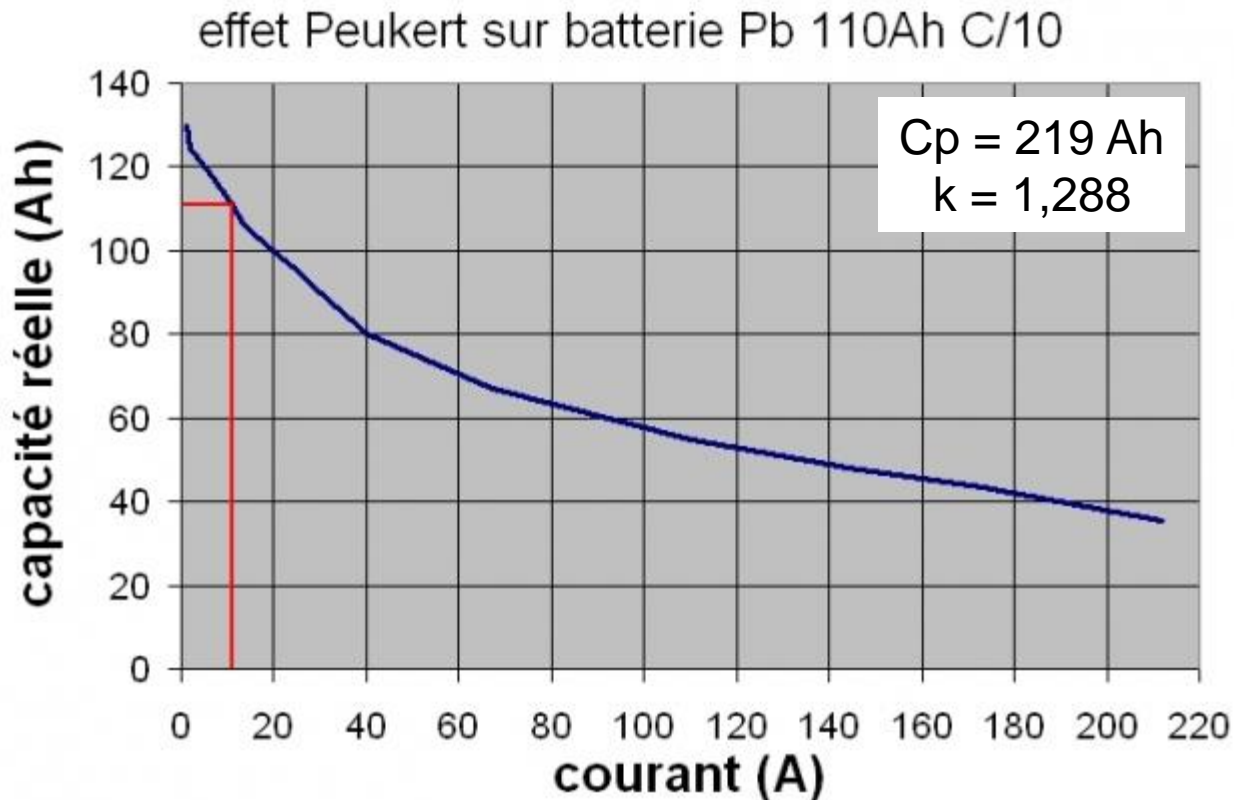
- **Effet Peukert** : capacité variant avec le courant selon la loi $T_d = \frac{C_p}{I_d^k}$

T_d : temps de décharge

I_d : courant de décharge

C_p : capacité de Peukert

k : constante de Peukert, supérieure à 1



• Tension de cellule

tension d'équilibre standard : 2,043 V

existence de réactions électrochimiques secondaires \Rightarrow potentiels mixtes

influence de la concentration électrolytique, donc du SOC

tension de pleine charge en floating : 2,4 V

tension de repos après charge : 2,1 V à 2,2 V

• Conductivité ionique de l'électrolyte

bilan en décharge : $\text{PbO}_2 + \text{Pb} + 2\text{HSO}_4^- + 2\text{H}^+ \Leftrightarrow 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

\Rightarrow consommation d'acide sulfurique (de 5M à 2M, et de 6M à 0M pour les VRLA)

\Rightarrow diminution de la conductivité ionique en décharge

• CCA : Cold Crank Ampere

aptitude au démarrage à froid

norme SAE : -18 °C, 30 s, $V_{\text{bat}} > 7,2 \text{ V}$ (pour une batterie 12 V)

- **Batteries de démarrage**

- pour le démarrage des moteurs thermiques

- fort CCA

- capacité caractérisée à C/20 (décharge complète en 20 heures)

- **Batteries stationnaires**

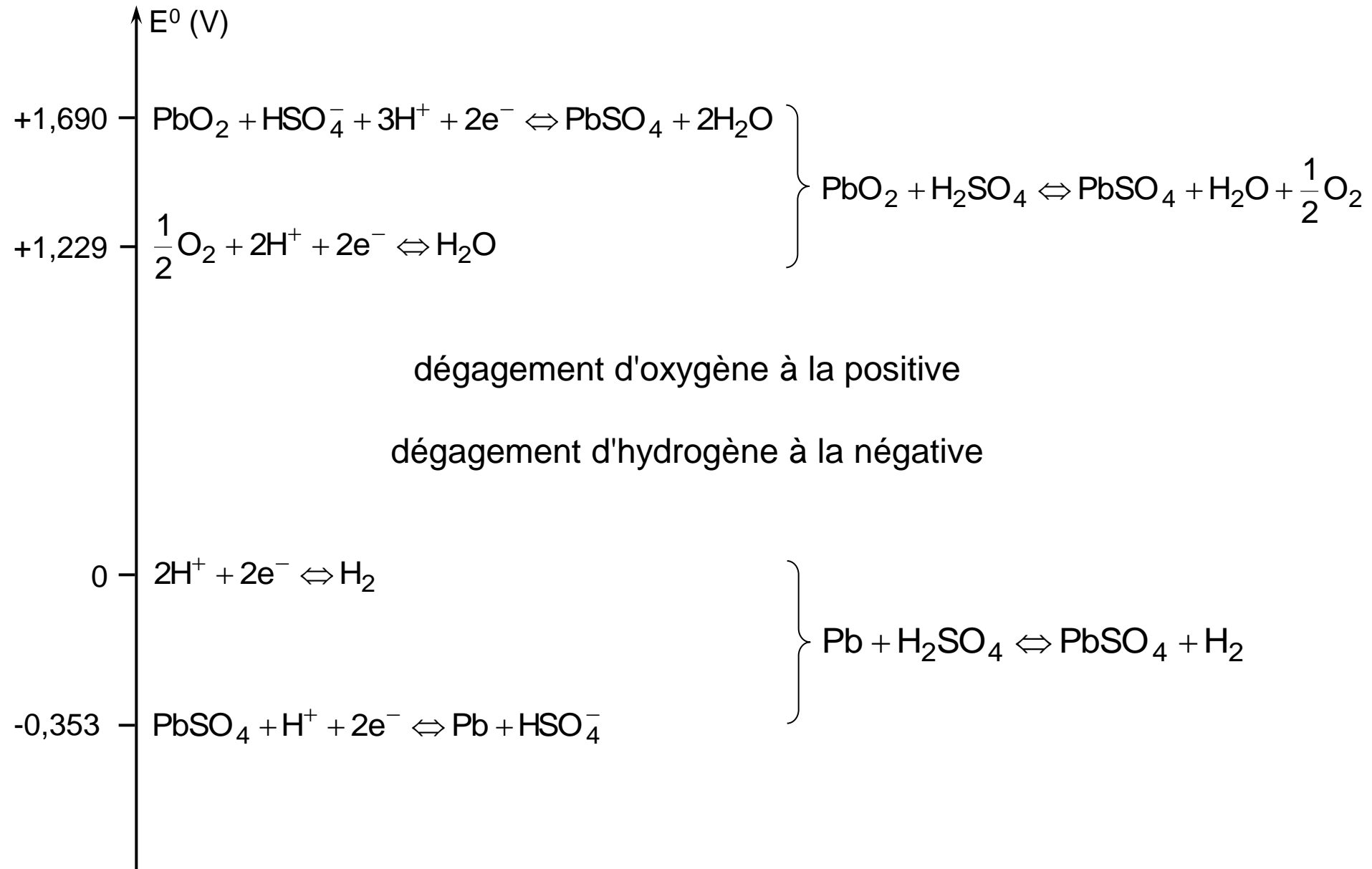
- stockage (UPS, ENR)

- capacité caractérisée à C/10 (décharge complète en 10 heures)

- **Batteries de traction**

- alimentation de systèmes embarqués (chariots de manutention)

- capacité caractérisée à C/5 (décharge complète en 5 heures)



- **Corrosion des grilles positives** : un phénomène inéluctable
 - perte de contact électrique avec la matière active
 - diminution de la conductivité électrique
 - altération des propriétés mécaniques
- **Dégradation de la matière active positive (shedding)**
- **Pertes excessives d'eau**
 - surcharge, autodécharge
- **Sulfatation des électrodes**
 - batteries incomplètement chargées, laissées au repos
- **Stratification de l'électrolyte**

BATTERIES ELECTROCHIMIQUES :
BATTERIES ALCALINES

- **Electrolyte** : solution aqueuse concentrée de bases alcalines
potasse : KOH
soude : NaOH
- **Electrode positive** : $\text{NiO(OH)} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \Leftrightarrow \text{Ni(OH)}_2 + \text{OH}^-$ $E^0 = +0,49 \text{ V}$
- **Electrode négative** :
 - cadmium : $\text{Cd(OH)}_2 + 2\text{e}^- \Leftrightarrow \text{Cd} + 2\text{OH}^-$ $E^0 = -0,81 \text{ V}$
 - hydrogène : $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \Leftrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ $E^0 = -0,83 \text{ V}$
 - fer : $\text{Fe(OH)}_2 + 2\text{e}^- \Leftrightarrow \text{Fe} + 2\text{OH}^-$ $E^0 = -0,92 \text{ V}$
 - autodécharge importante
 - faible rendement de charge
 - zinc : $\text{Zn(OH)}_2 + 2\text{e}^- \Leftrightarrow \text{Zn} + 2\text{OH}^-$ $E^0 = -1,24 \text{ V}$
 - durée de vie limitée (courts-circuits par dendrites)

- **Force électromotrice** : 1,3 V
- **Energie spécifique**
 - théorique : 211 Wh/kg
 - pratique : de 25 à 55 Wh/kg
- **Régime de surcharge**
 - dégagement d'oxygène à la positive
 - dégagement d'hydrogène à la négative
- **Gammes**
 - batteries spiralées : de 10 mAh à 15 Ah, 500 cycles
 - appareils sans fil, équipements portatifs
 - batteries industrielles ouvertes : jusqu'à 1000 Ah, plus de 1000 cycles
 - démarrage, traction, stationnaire

- **Electrode négative**

alliage métallique pouvant absorber et désorber de l'hydrogène

exemple : LaNi_5 , absorbe jusqu'à 1290 fois son volume à T et P standard

demi-réaction : $\text{M} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \Leftrightarrow \text{MH} + \text{OH}^-$

potentiel standard : - 0,83 V

surdimensionnée, pour éviter le dégagement d' H_2 en surcharge

- **Energie spécifique**

théorique : 216 Wh/kg pour LaNi_5H_6

pratique : 80 Wh/kg

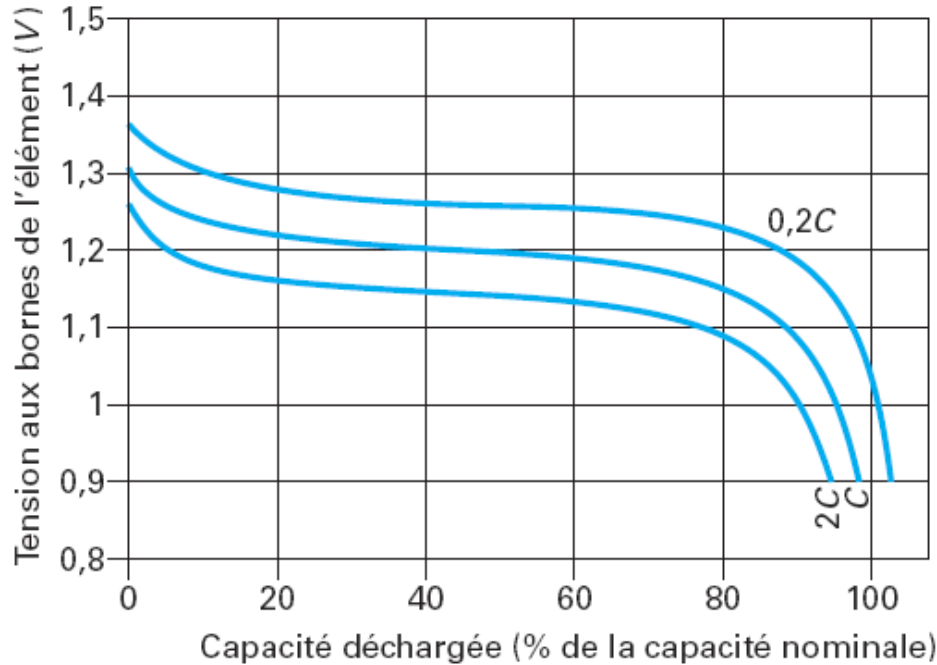
- **Régime de surdécharge**

1. inversion de la positive et dégagement d' H_2

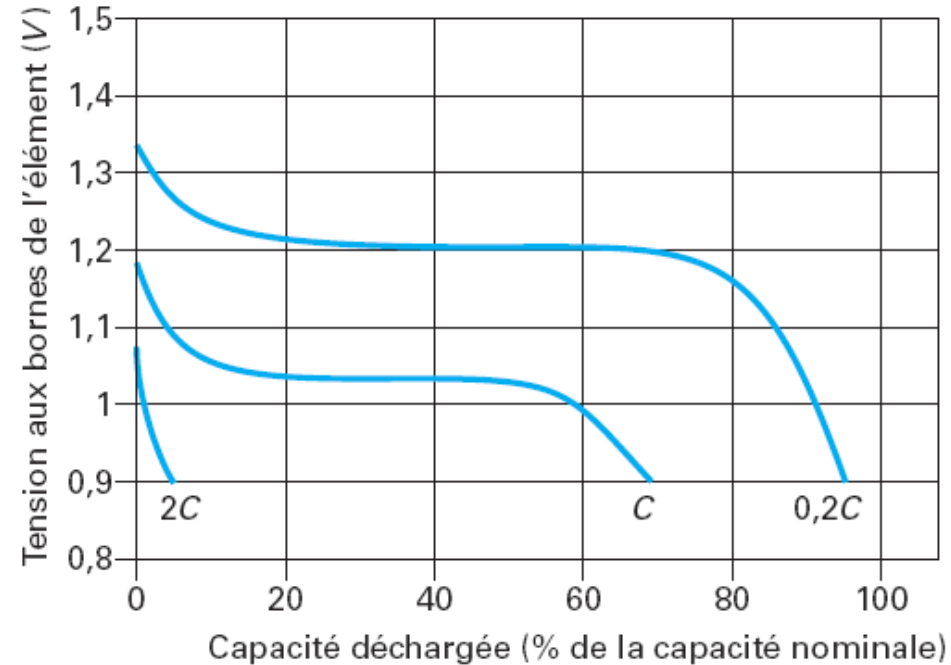
2. inversion de la négative et dégagement d' O_2

3. ouverture de la soupape, endommagement de la cellule

• Caractéristique de décharge



(a) à 20 °C



(b) à -20 °C

caractéristique tension - capacité d'une cellule NiMH

(source : J. Robert, J. Alzieu, TI D-3-353)

• Autodécharge

de l'ordre de 30 % par mois

peut atteindre 4 à 5 % par jour à l'état de pleine charge

BATTERIES ELECTROCHIMIQUES :
BATTERIES LITHIUM - ION

• Intérêts du lithium métal

- couple redox le plus électronégatif : $\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}$, $E^0 = - 3,05 \text{ V}$
- masse molaire faible : 6,941 g/mol
- capacité spécifique élevée : 3,86 Ah/g

• Inconvénients du lithium métal

- hors du domaine de stabilité de l'eau
 - ⇒ nécessité d'un électrolyte non aqueux
- formation de dendrites de lithium à la recharge
 - ⇒ pile lithium non rechargeable
 - ⇒ électrolyte solide : batterie lithium métal - polymère (Batscap)
 - ⇒ matériau d'insertion à la négative : batterie lithium - ion

• Principe du "Rocking Chair"

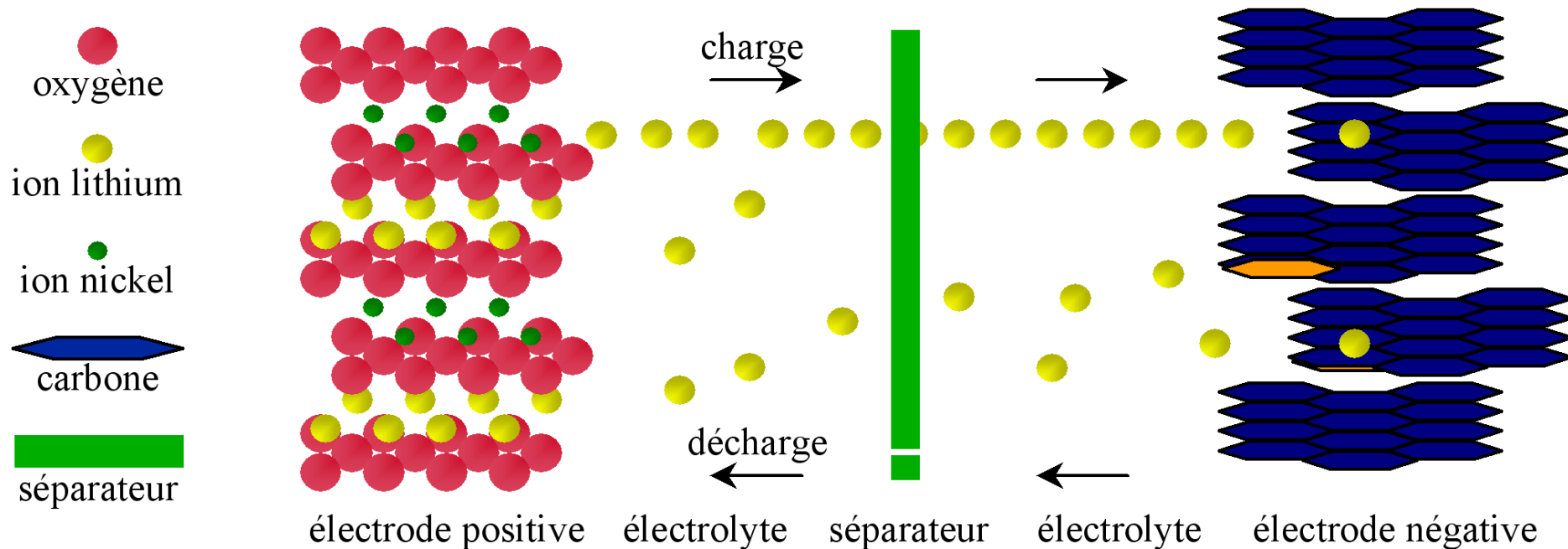
charge : insertion des Li^+ dans la négative

désinsertion des Li^+ de la positive

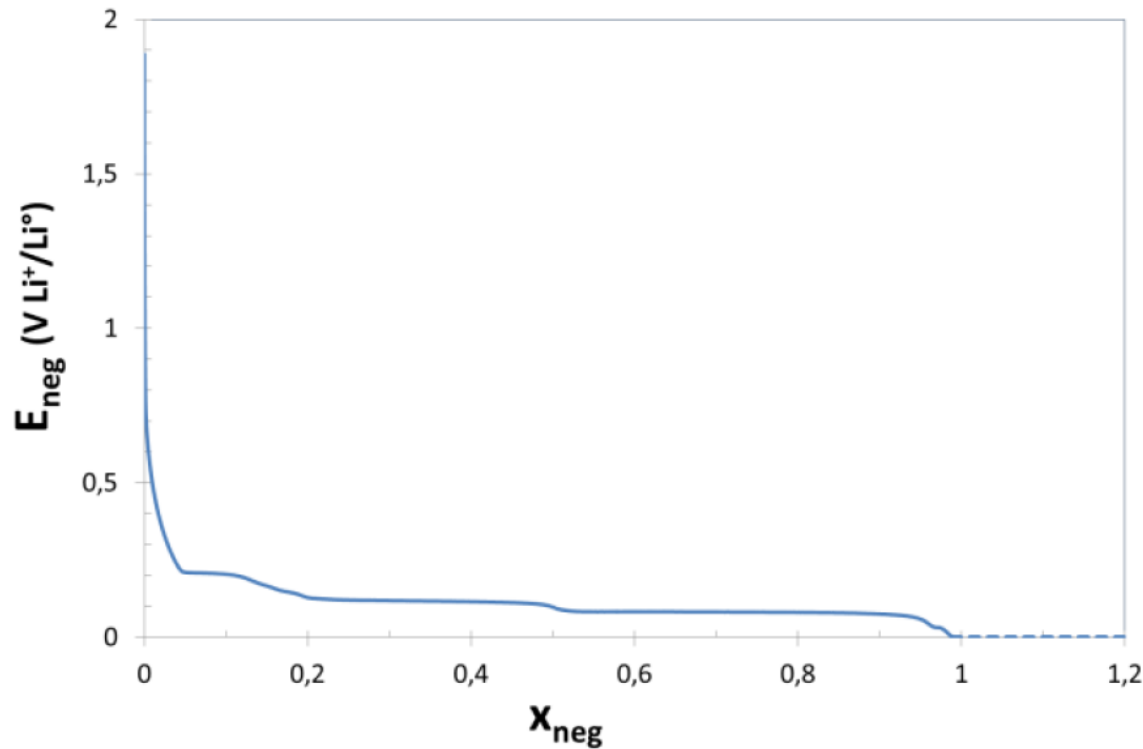
décharge : insertion des Li^+ dans la positive

désinsertion des Li^+ de la négative

transport des Li^+ d'une électrode à l'autre via l'électrolyte (solvant + sel de lithium)



- **Electrode négative : graphite**



potentiel (par rapport au lithium) de la négative graphite en fonction du taux d'insertion

(source : mémoire de thèse de Nathalie Legrand, Université de Lorraine)

capacité spécifique : 0,372 Ah/g

formation d'une couche de passivation (SEI) \Rightarrow perte irréversible de lithium cyclable

- **Electrode positive** : oxyde métallique lithié

demi-réaction : $\text{Li}_z\text{MO}_2 + dz \cdot \text{Li}^+ + dz \cdot e^- \Leftrightarrow \text{Li}_{z+dz}\text{MO}_2$

cobalt : LiCoO_2 , capacité spécifique : 180 mAh/g, potentiel (vs Li^+/Li) : 3,7 V

s'est répandu pour électronique portable

cher, problème de toxicité, problème d'instabilité pour $z < 0,5$ (surcharge)

nickel : LiNiO_2 , capacité spécifique : 220 mAh/g, potentiel (vs Li^+/Li) : 3,5 V

problème avec Ni^{2+} , problème d'instabilité pour $z < 0,5$ (surcharge)

manganèse : LiMn_2O_4 , capacité spécifique : 140 mAh/g, potentiel (vs Li^+/Li) : 3,8 V

pas cher, stable (meilleure sécurité), mais faible durée de vie

NCA (Saft) : $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$, meilleure stabilité

NMC : $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$, stabilité accrue

phosphate métallique : LiFePO_4 , potentiel (vs Li^+/Li) : 3,4 V

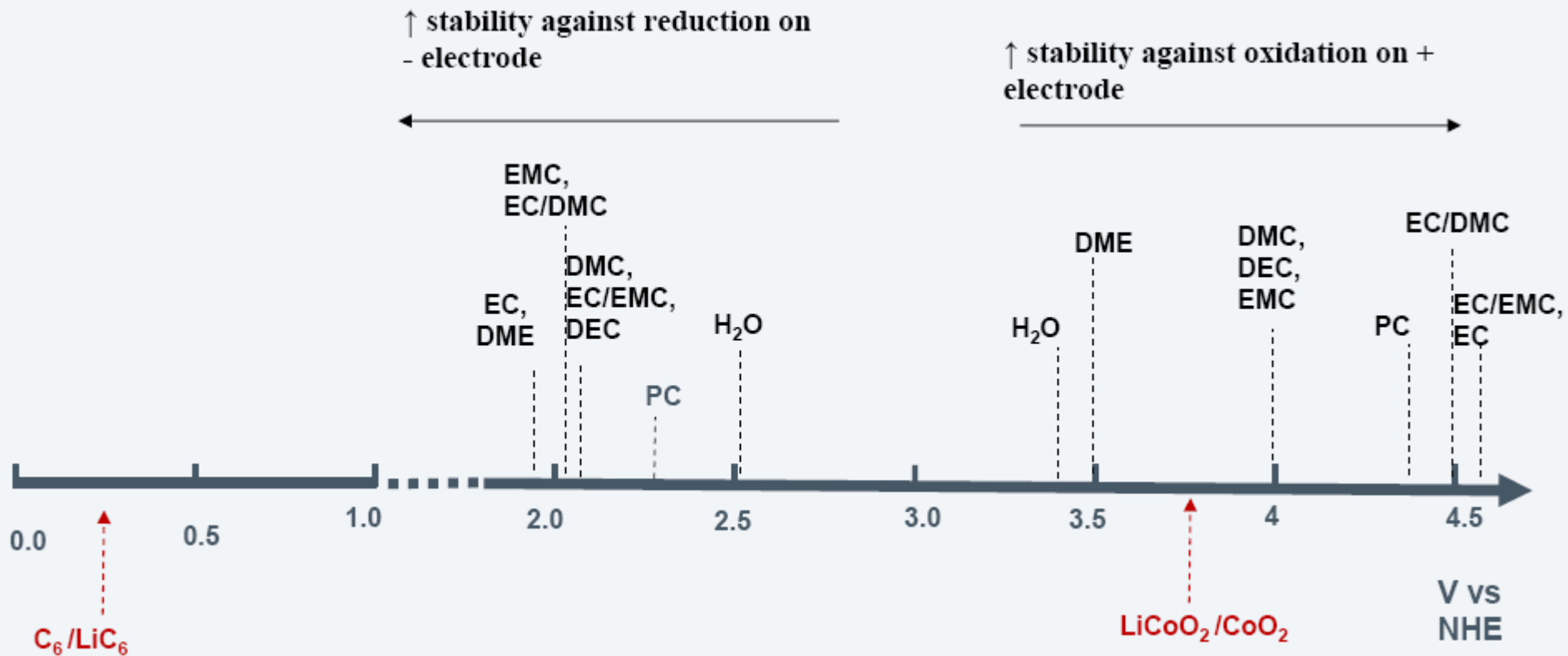
énergie spécifique plus faible

meilleure sécurité

• Electrolyte

sel : LiPF_6

solvant organique : carbonates d'alkyles (EC, PC, DMC, DEC, EMC)



stabilité des solvants organiques

(source : document Saft)

- **Séparateur**

fonction : isolation électronique, conduction ionique

membrane PE ou PP, parfois PE/PP (fonction "shutdown")

solvant organique : carbonates d'alkyles (EC, PC, DMC, DEC, EMC)

- **SEI (solid-electrolyte interface, ou solid-electrolyte interphase)**

couche de passivation produite par réduction de l'électrolyte à la négative

formation dès le premier cycle, consommation de lithium cyclable

indispensable au bon fonctionnement de la négative

croissance progressive durant la vie de la cellule

⇒ perte progressive de capacité

⇒ augmentation progressive de la résistance interne

- **Additifs**

en particulier, pour stabiliser la SEI

• Des qualités

énergie spécifique : de 120 à 160 Wh/kg pour les éléments type énergie

puissance spécifique : jusqu'à quelques kW/kg pour les éléments type puissance

capacité : peu de variation avec le courant à température ambiante

autodécharge : très faible (quelques % par mois)

durée de vie : de 500 à 3000 cycles, suivant les technologies

• Des défauts

charge rapide : risque de dépôt de lithium à la négative, surtout à froid

réduction de la durée de vie (perte de capacité)

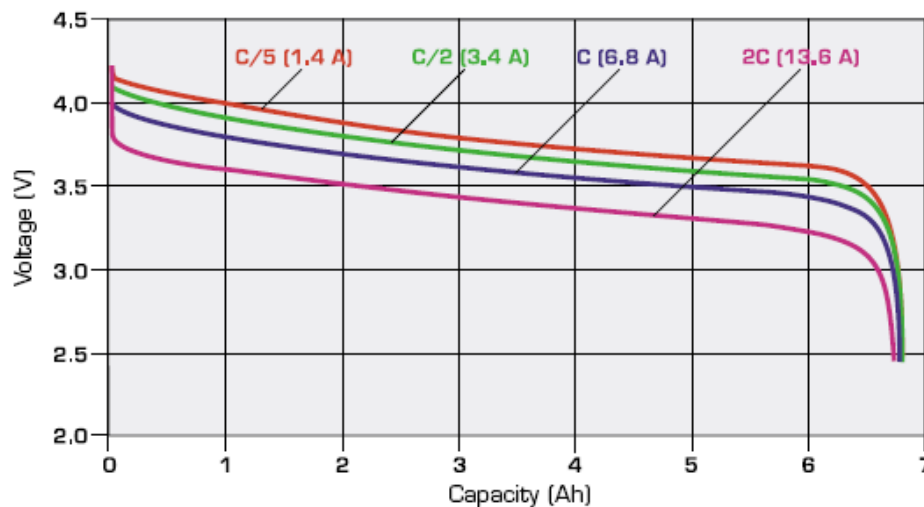
sécurité : surcharge et surdécharge à éviter

risque d'emballement thermique

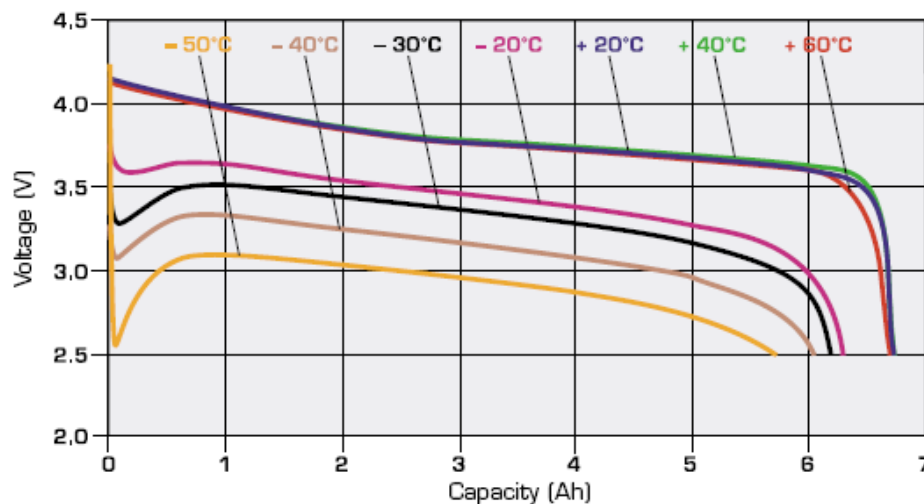
court-circuit (interne, externe) à proscrire

nécessité d'une gestion électrique et thermique de la batterie

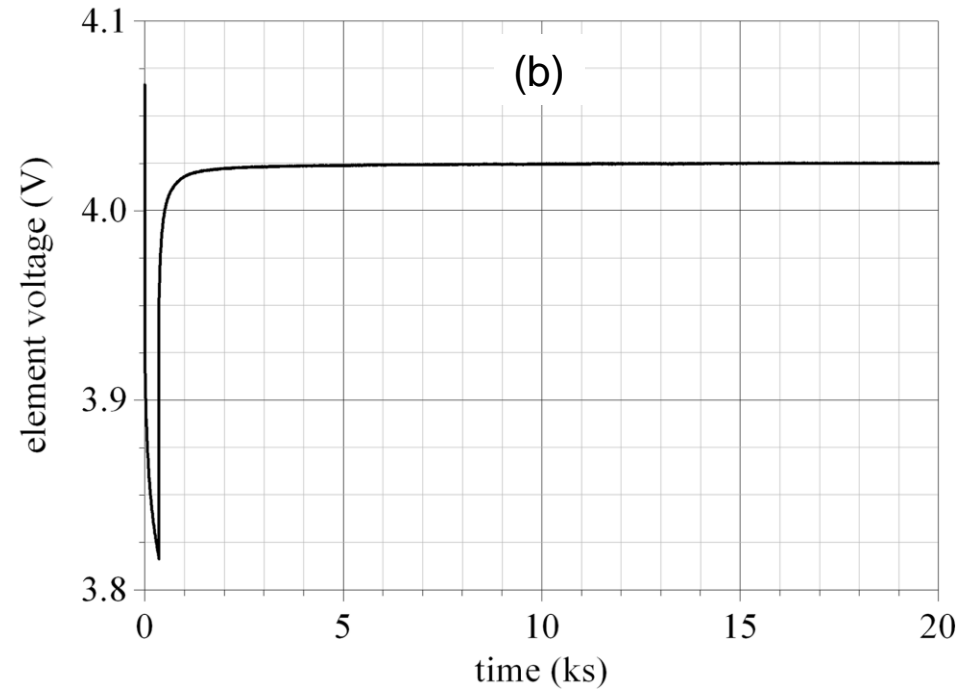
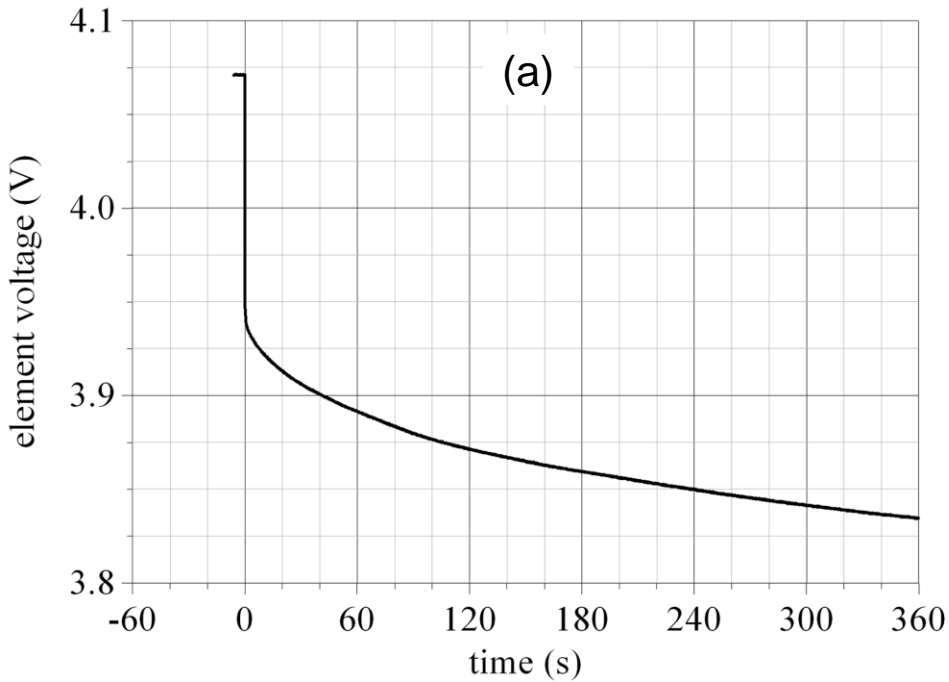
Discharge versus current at 20°C



Discharge characteristics at C/5 rate



caractéristique tension - capacité d'une cellule lithium-ion de 6,8 Ah
(source : datasheet Saft MP 176065)

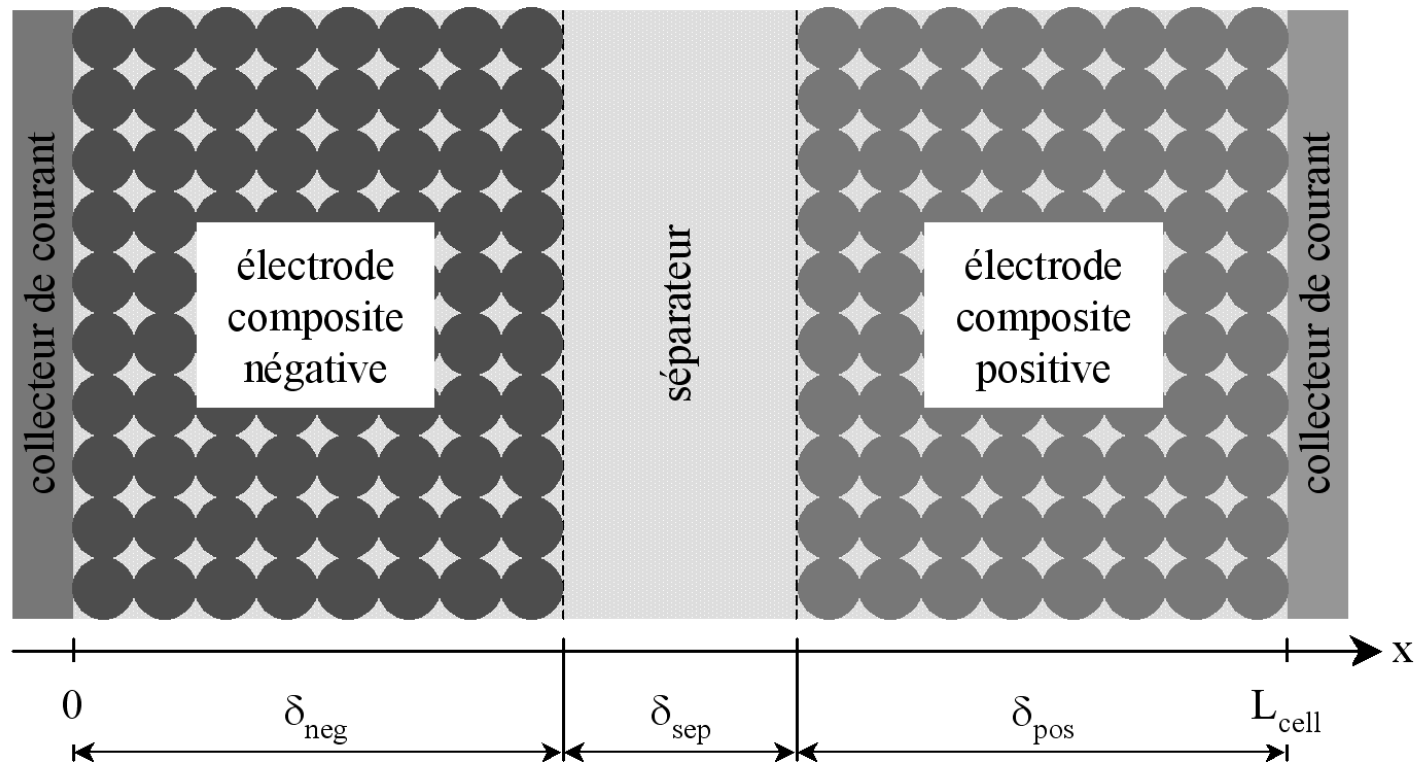


décharge d'une cellule lithium-ion de 6,8 Ah à C/2

(a) effet de la porosité des électrodes

(b) phénomène de redistribution (homogénéisation)

• Trois domaines



modèle 1D d'une cellule lithium-ion

• Deux phases, quatres inconnues

phase électrolytique : concentration électrolytique C_e , potentiel électrolyte ϕ_e

phase solide : concentration lithium inséré C_s , potentiel électrode ϕ_s

• Transport

phase électrolytique : transport des ions par migration (Ohm) et diffusion (Fick)

phase solide : transport des électrons par migration (Ohm)

transport du lithium inséré par diffusion sphérique (Fick)

• Conditions aux limites

interface électrode - électrolyte : cinétique électrochimique de Butler-Volmer

couche double électrique

résistance SEI

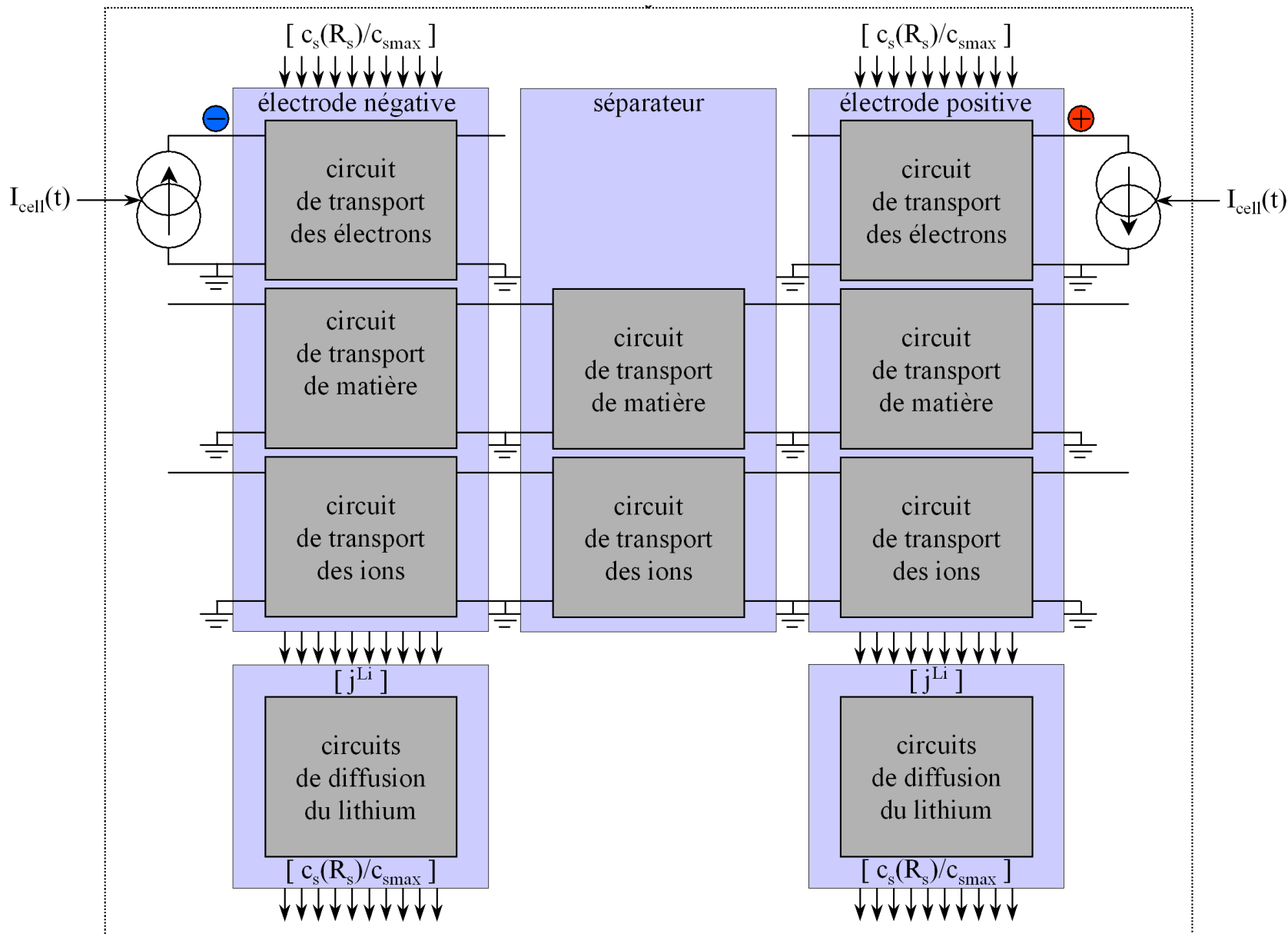
collecteurs : courant de cellule imposé

étanchéité (pas de fuite d'électrolyte)

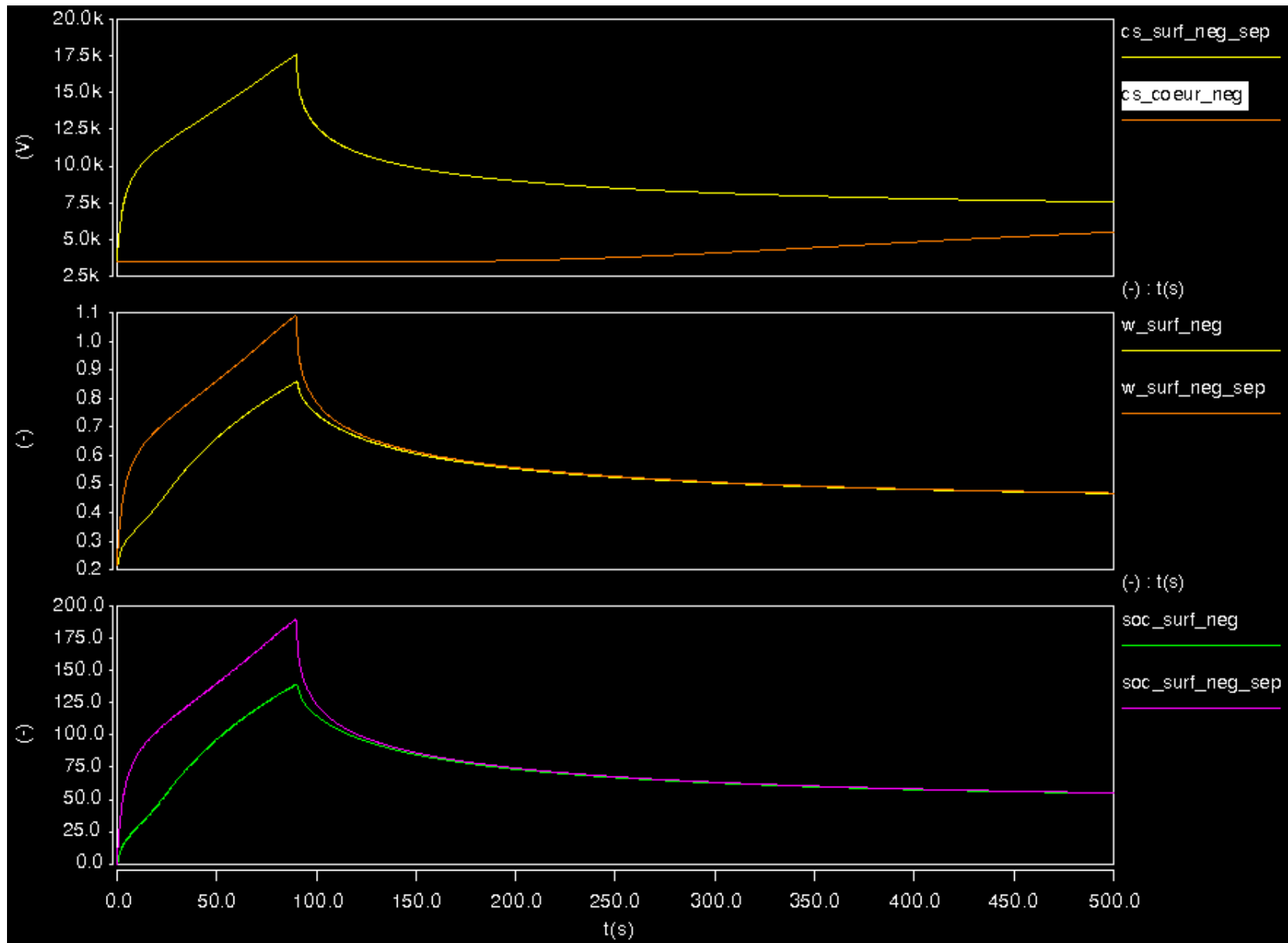
• Prise en compte de la porosité

par des coefficients de fraction volumique

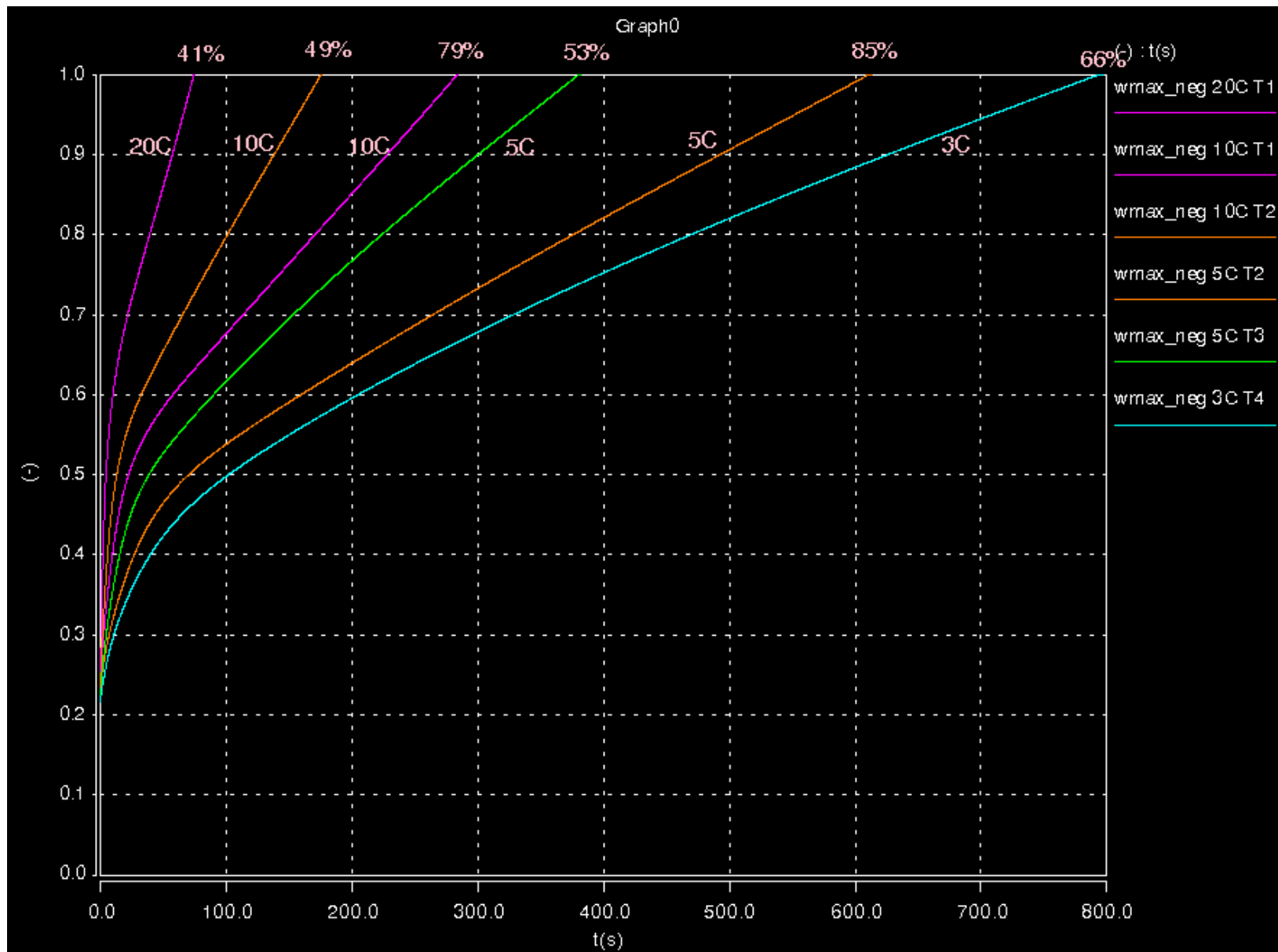
par un coefficient de surface active par unité de volume



modèle complet 1D d'une cellule lithium-ion



charge rapide (20C pendant 90 s) et dépôt de lithium



charge à froid et dépôt de lithium

CONCLUSIONS

PERSPECTIVES

	Plomb	Nickel-Cadmium	Nickel-Métal Hydruure	Lithium-ion
Tension cellule	2,0 V	1,2 V	1,2 V	3,6 à 3,7 V 3.2 V (LFP)
Energie Spécifique	25-50 Wh/kg	30-60 Wh/kg	50-90 Wh/kg	100-230 Wh/kg
Cycles	200-500	1000-1500	1000	500-3000
Domaine de Température	0°C à 50°C	-30°C à 50°C	-20°C à 50°C	-20°C à 50°C
Autodécharge	~5% /mois	~15% /mois	~25% /mois	~2% /mois
Durée de vie calendaire	5 ans	10 ans	5-10 ans	5-15 ans
Prix kWh (Pb base 100)	100	300	350	300 à 500
Temps de charge standard	10 hrs	5 hrs	3-5 hrs	3 hrs

- **Batterie lithium-ion à anode de silicium**

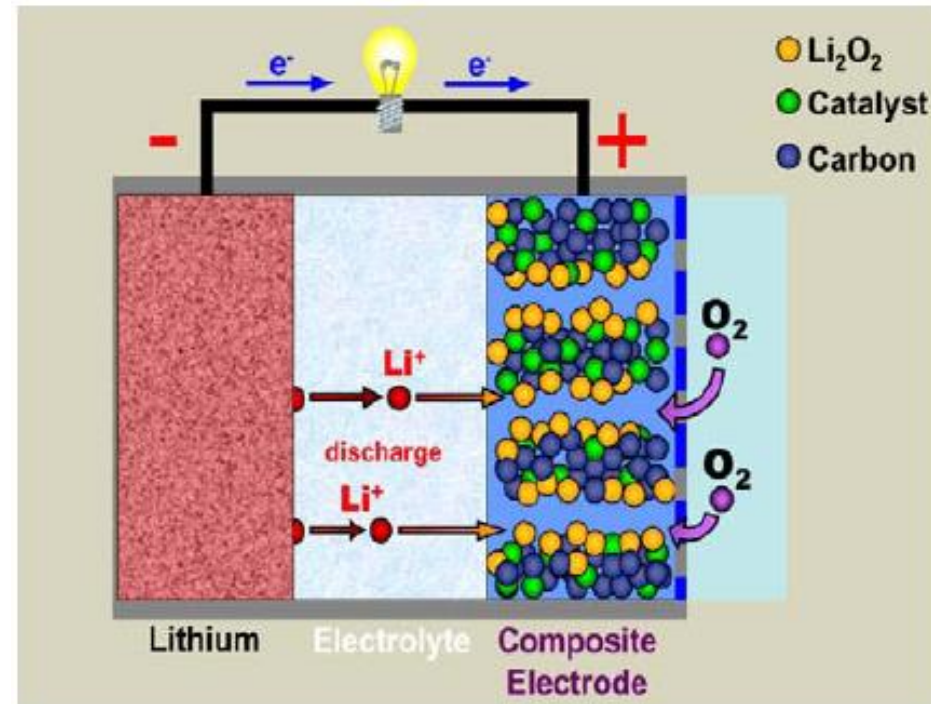
- anode graphite : $E^0 = 0,2 \text{ V}$, pleine charge : LiC_6 , $C = 0,372 \text{ Ah/g}$
- anode silicium : $E^0 = 0,4 \text{ V}$, pleine charge : Li_xSi avec x entre 3 et 4, $C = 3,5 \text{ Ah/g}$
 - pas de lenteur de diffusion solide
 - mais : volume à pleine charge : + 300%
- recherches actuelles : anodes composites C - Si

- **Batterie sodium-ion**

- un couple intéressant : $\text{Na}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Na}$, $E^0 = -2,71 \text{ V}$, $C = 1,16 \text{ Ah/g}$
- 1000 fois plus abondant que le lithium
- extraction plus "durable"
- beaucoup moins cher : $\text{Li}_2\text{CO}_3 = 3,5 \text{ €/kg}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 0,1 \text{ €/kg}$

• Batteries lithium - air

- anode lithium métal : $\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}$
- cathode composite poreuse ouverte : $2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{O}_2$
- tension d'équilibre standard : 3,14 V
- énergie spécifique visée : 500 Wh/kg
- problèmes de cyclabilité (Li métal)
- nécessité d'un catalyseur à la cathode



principe de la cellule lithium - air

(source : document J.-M. Tarascon)

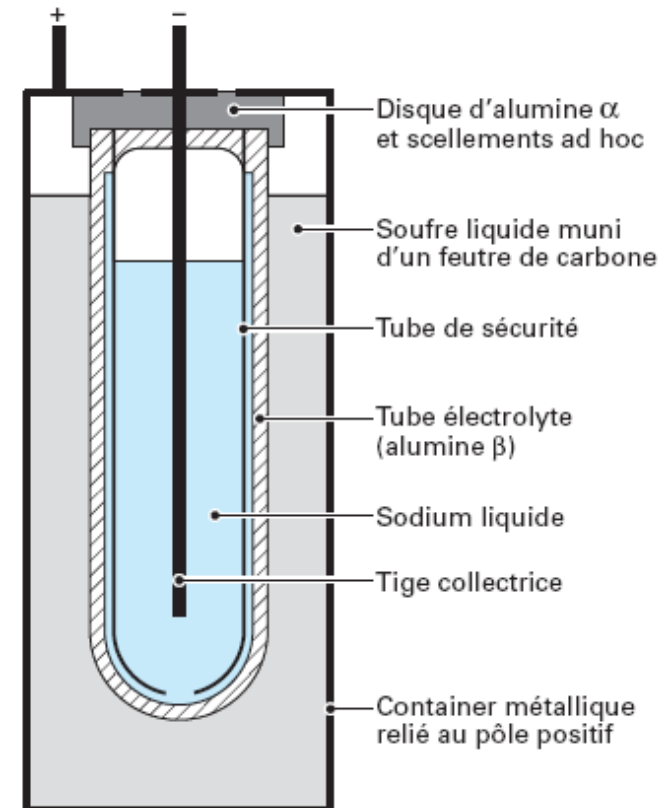
• Batterie haute température NaS

- électrode positive: soufre liquide , $xS + 2e^- + 2Na^+ \Leftrightarrow Na_2S_x$, $E^0 = -0,6 \text{ V}$
- électrode négative : sodium liquide , $2Na^+ + 2e^- \Leftrightarrow 2Na$, $E^0 = -2,71 \text{ V}$
- électrolyte solide : alumine β (céramique), conductivité ionique élevée à 300°C
- tension d'équilibre standard : $2,08 \text{ V}$ à 300°C
- énergie spécifique : $90 - 110 \text{ Wh/kg}$
- durée de vie visée : 300 cycles/an pendant 15 ans



batterie sodium-soufre NGK

1,2 MW pendant 7 heures

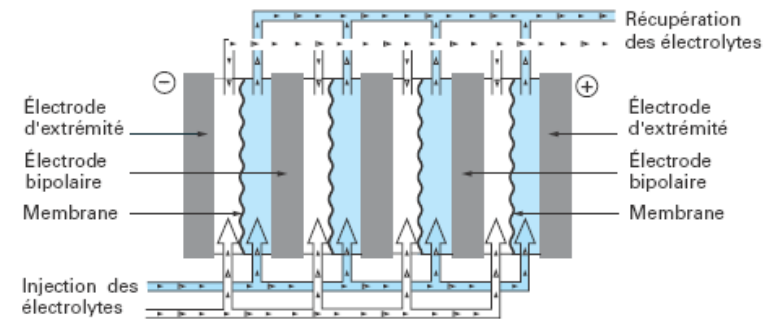


coupe d'une cellule NaS

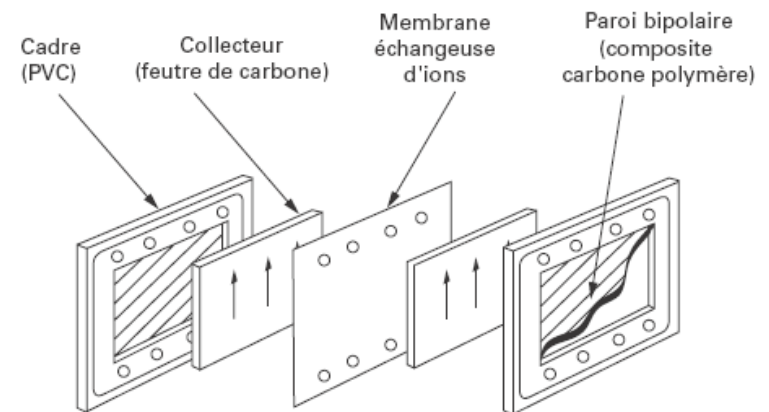
(source : TI D-3-355)

• Batteries redox flow

- électrode positive : réservoir extérieur de catholyte (électrolyte positif liquide)
- électrode négative : réservoir extérieur d'anolyte (électrolyte négatif liquide)
- cellule : réacteur avec collecteurs et membrane échangeuse d'ions
- énergie spécifique faible (25 à 35 Wh/kg)
- durée de vie élevée
- stockage des ENR
- véhicule électrique ?



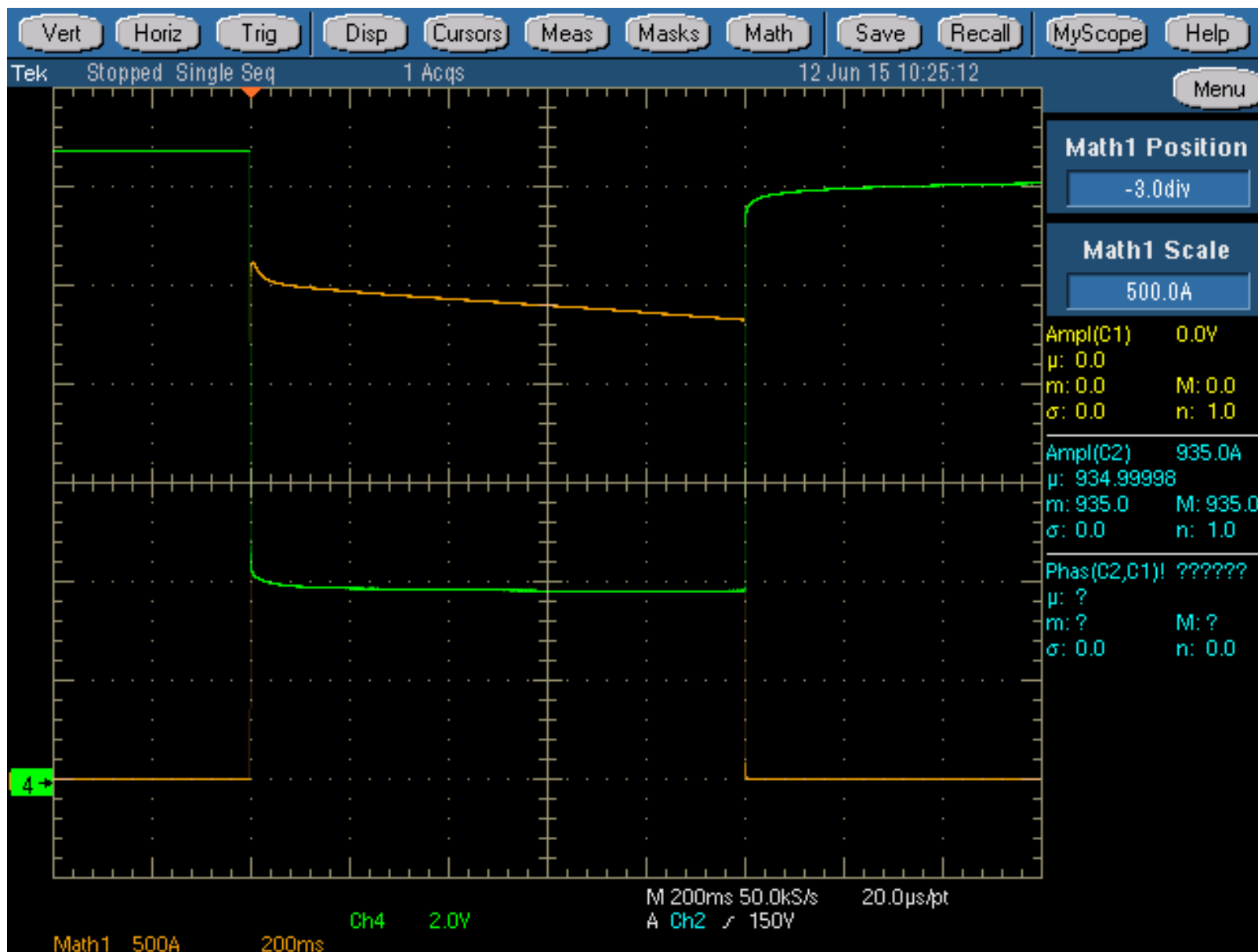
(a) architecture bipolaire d'un réacteur redox-flow



(b) constitution d'une cellule bipolaire

réacteur redox-flow et cellule bipolaire

(source : TI D-3-357)



court-circuit contrôlé d'une batterie plomb 100 Ah