



UNIVERSITÉ  
DE LORRAINE



# **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	$H_2 \rightarrow 2 \cdot H^+ + 2 \cdot e^-$ $Li_{y+dy}C_6 \rightarrow Li_yC_6 + dy \cdot Li^+ + dy \cdot e^-$
réduction	réaction chimique avec consommation d'électrons	$1/2 \cdot O_2 + 2 \cdot H^+ + 2 \cdot e^- \rightarrow H_2O$ $Li_zMO_2 + dz \cdot Li^+ + dz \cdot e^- \rightarrow Li_{z+dz}MO_2$
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 %

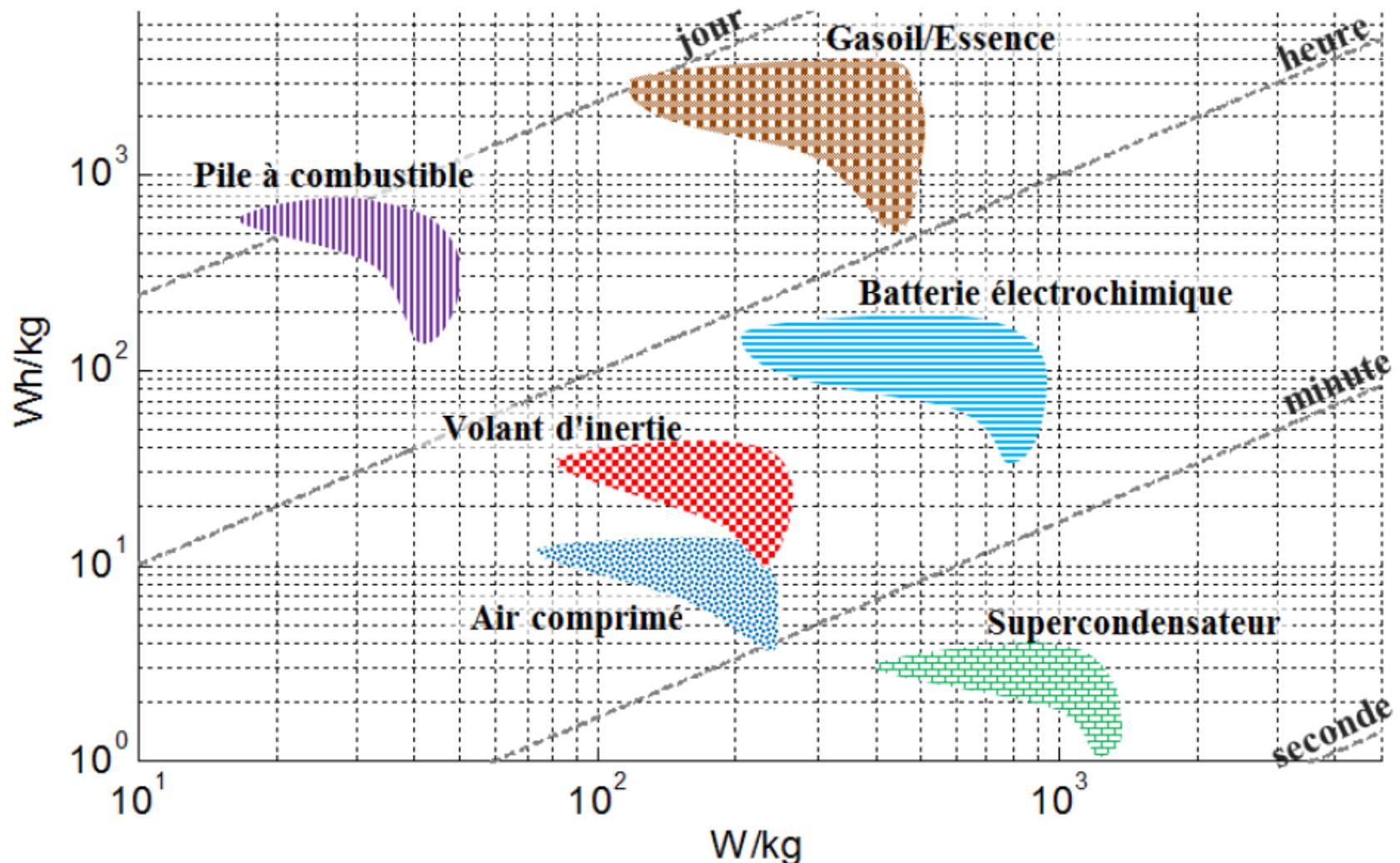


diagramme de Ragone de différents systèmes de stockage + moteur pour le transport

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

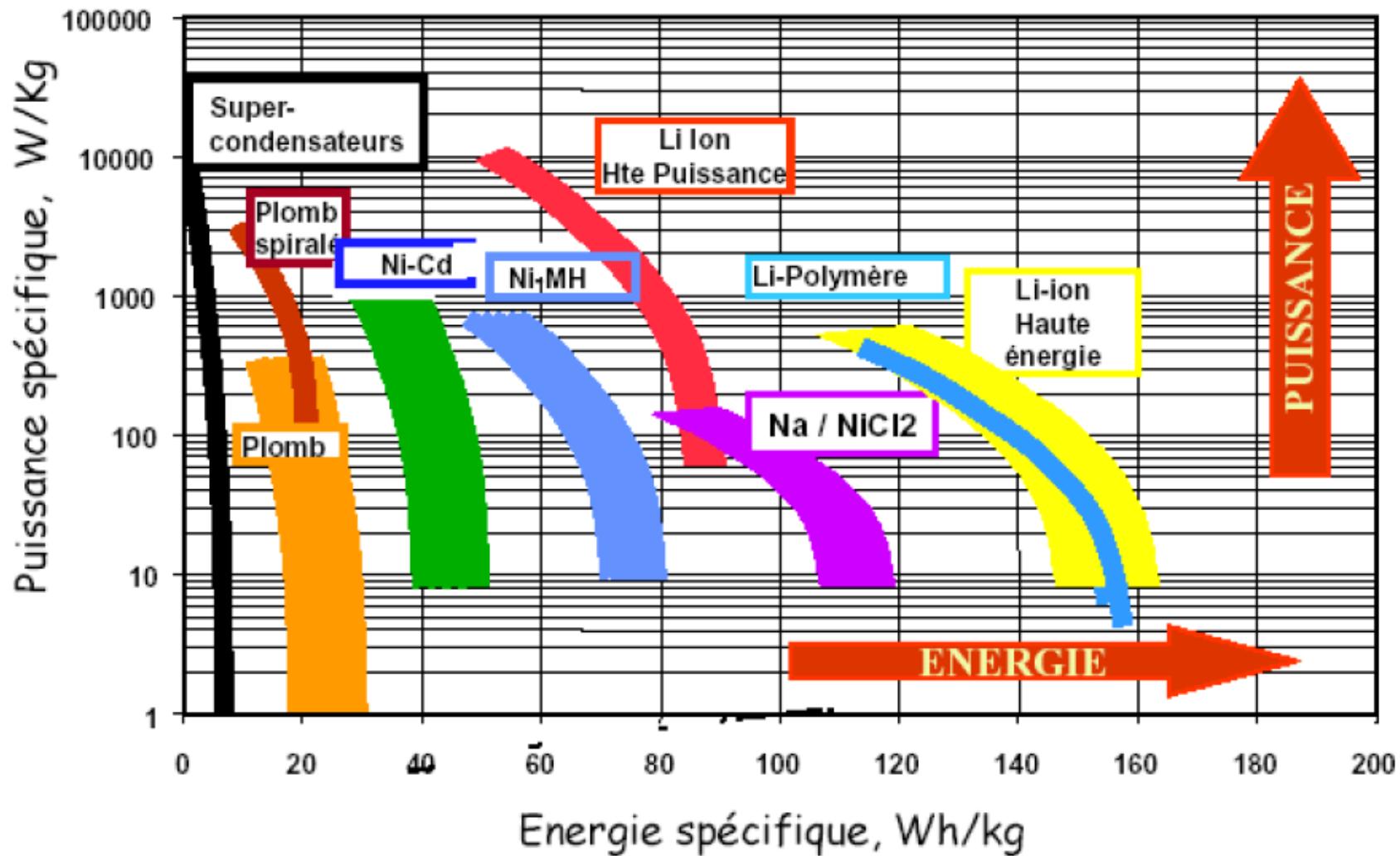


diagramme de Ragone de différents générateurs électrochimiques

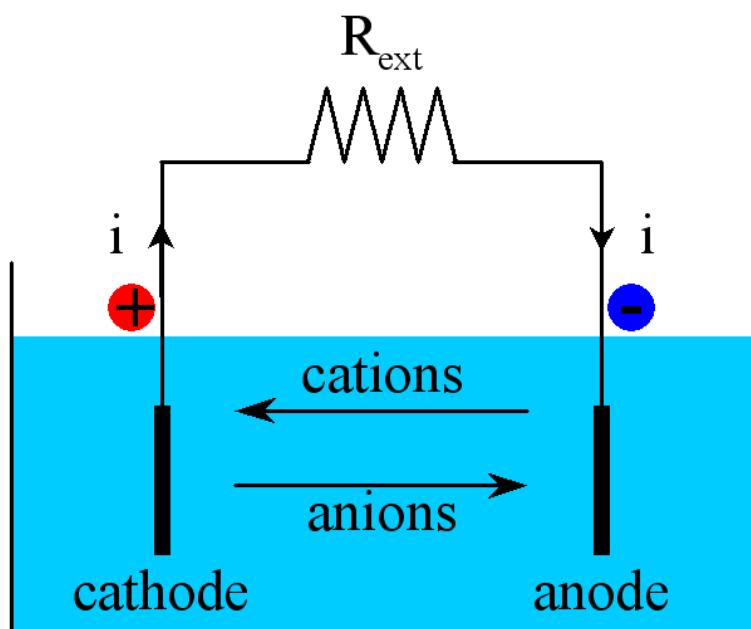
(source : document Saft)

## BATTERIES ELECTROCHIMIQUES : PRINCIPES

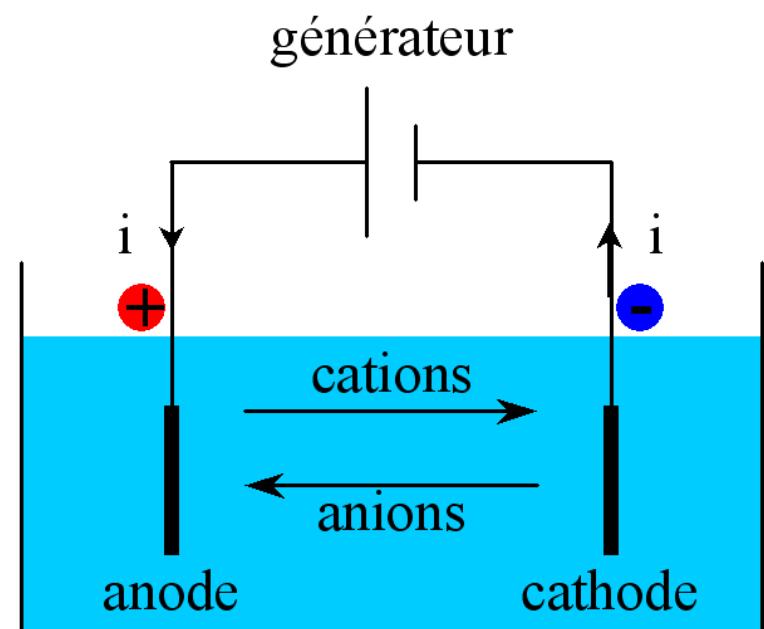
- Mise en jeu de deux couples redox

- 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)

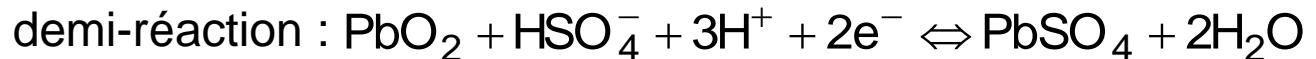


(b)

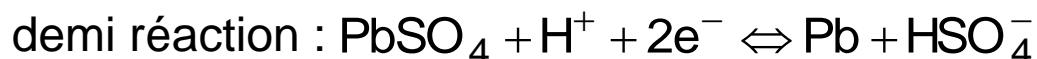
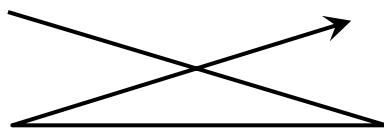
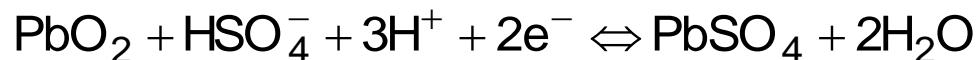
Représentation schématique d'un accumulateur. (a) : en décharge, (b) : en charge

- Exemple : batterie acide - plomb

- électrode positive : oxyde de plomb  $\text{PbO}_2$


$$\text{potentiel standard : } +1,69 \text{ V}$$

- électrode négative : plomb Pb


$$\text{potentiel standard : } -0,36 \text{ V}$$


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

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

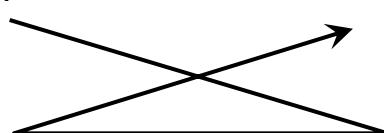
conditions standard : 25 °C, 1 bar, 1 mol/L

$\Delta G^0$  : 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



$$U^0 = 2,05 \text{ V}$$

- **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 :**  $W = U \times C$

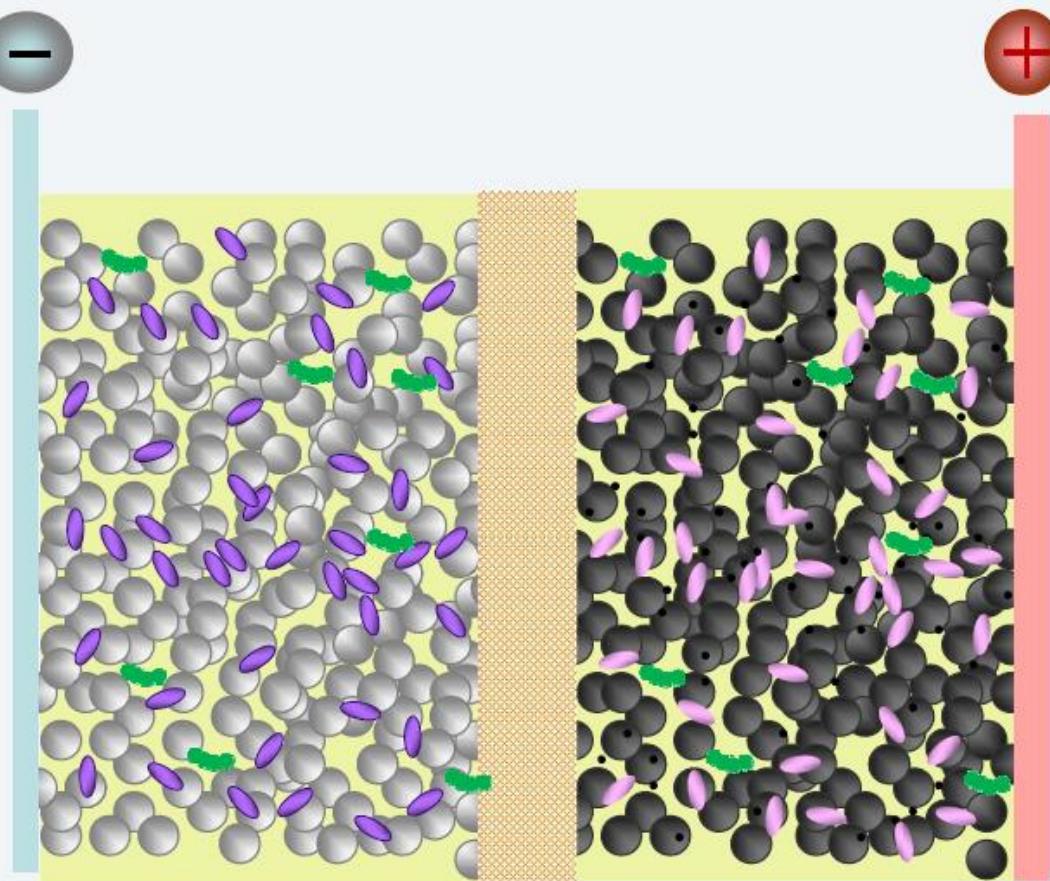
exemple de la batterie plomb :  $W = 240 \text{ Wh/kg}$

Potentiel standard à 25 °C	E° (V)	Ah/g	Ah/cm³
$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-$	+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		
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^-(\text{aq})$	+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	
$\text{NiOOH}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O} + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Ni(OH)}_2(\text{s}) + \text{OH}^-(\text{aq})$	+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)

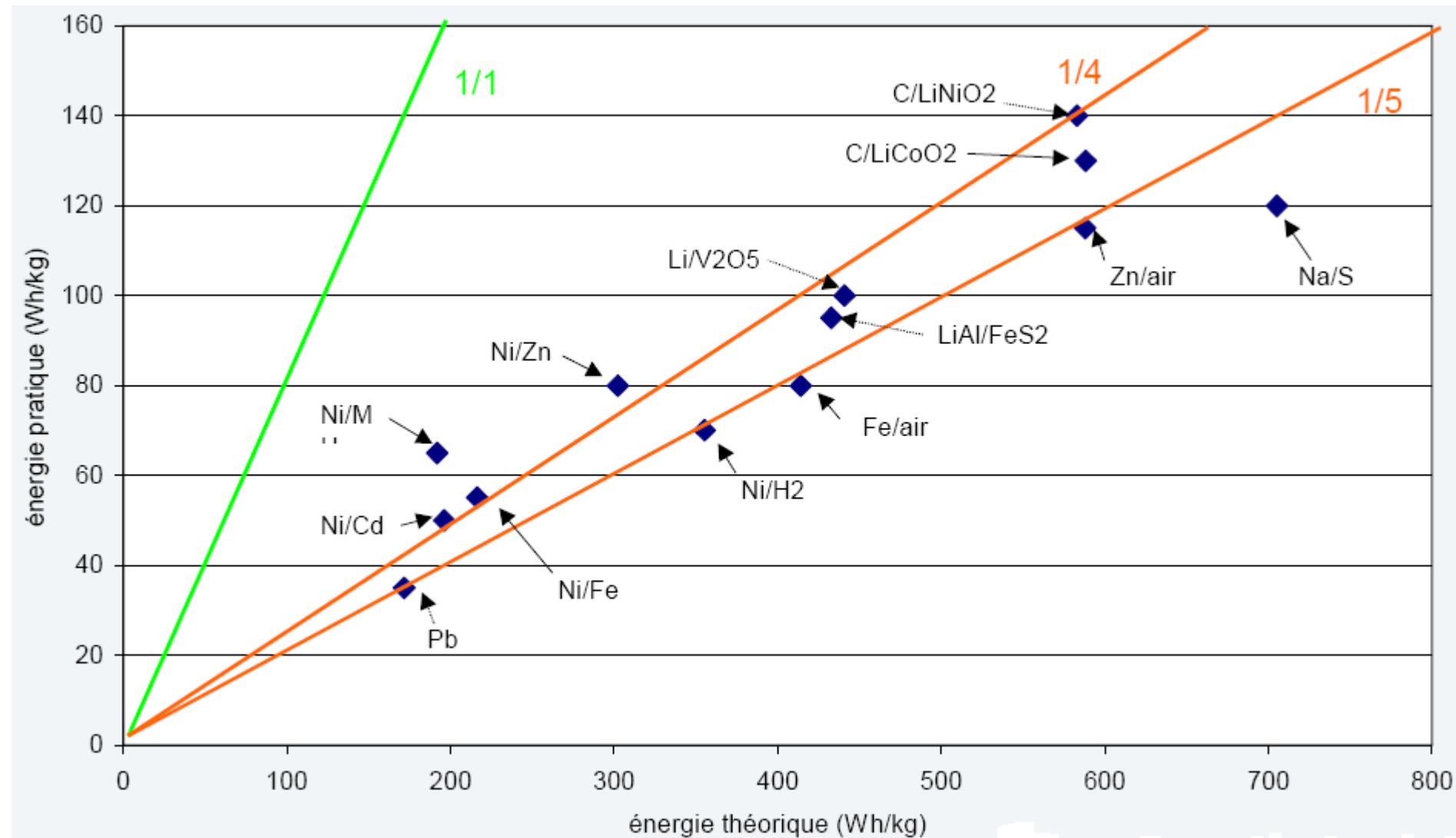


- matière active +
- matière active -
- Liant -
- Liant +
- Conducteur électronique
- Séparateur
- + Collecteur de courant +
- Collecteur de courant -
- Electrolyte: Solvant + ions

### structure d'une cellule électrochimique

(source : document Saft)

$$\Rightarrow C_{\text{réel}} \ll C_{\text{théorique}} \quad \text{et} \quad W_{\text{réel}} \ll W_{\text{théorique}}$$



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,  $Z_F = R_{act} + Z_{diff}$

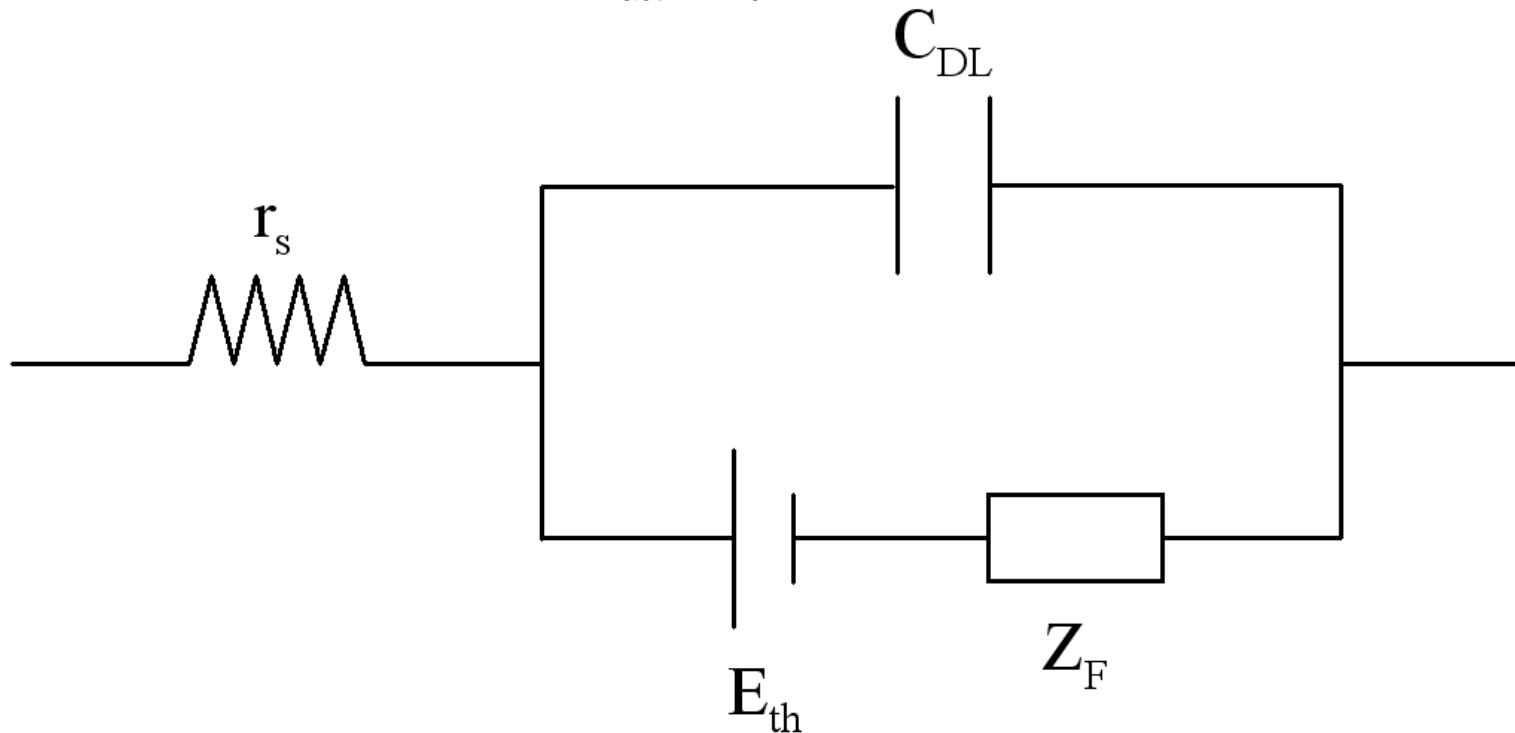


schéma électrique équivalent d'une interface électrode - électrolyte

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

$i_0$  : courant d'échange

$\alpha_o$ ,  $\alpha_r$  : coefficient de transfert de charges

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

$i_F$  : courant faradique

$\eta_{act}$  : 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

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

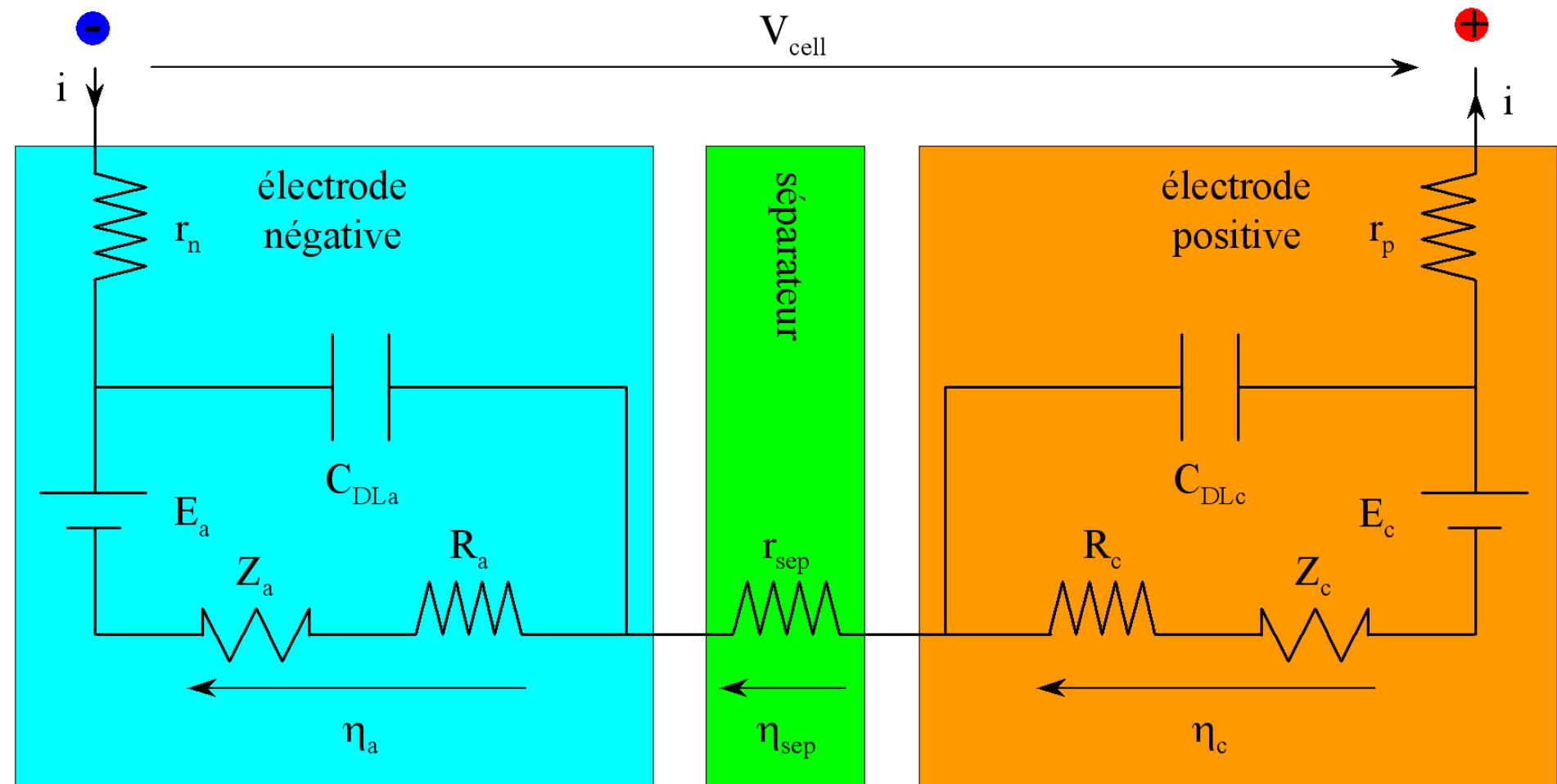
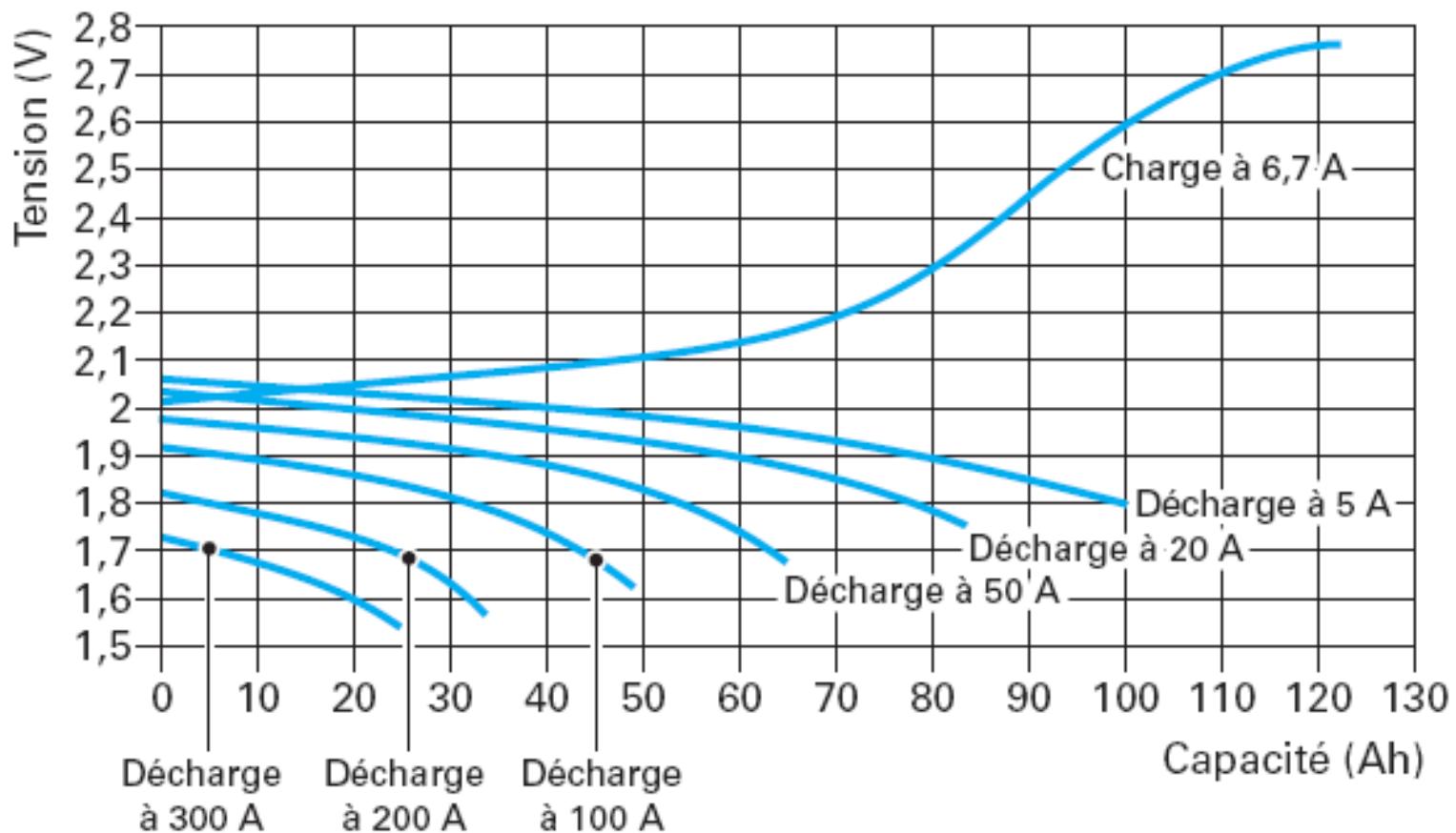


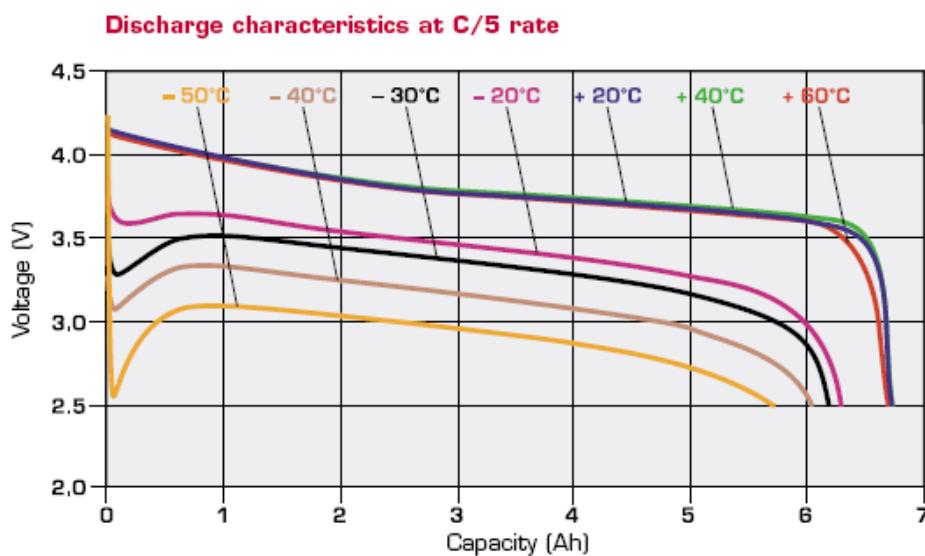
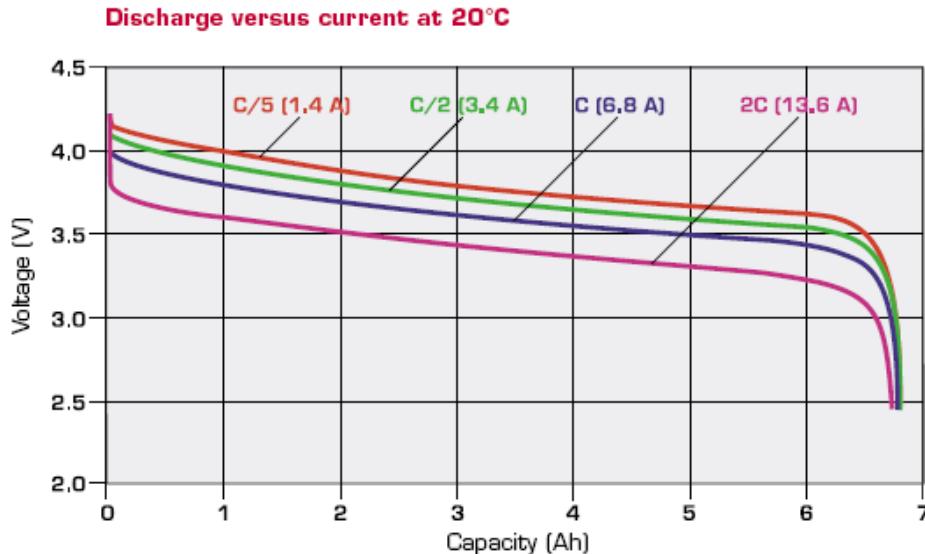
schéma électrique équivalent d'une cellule



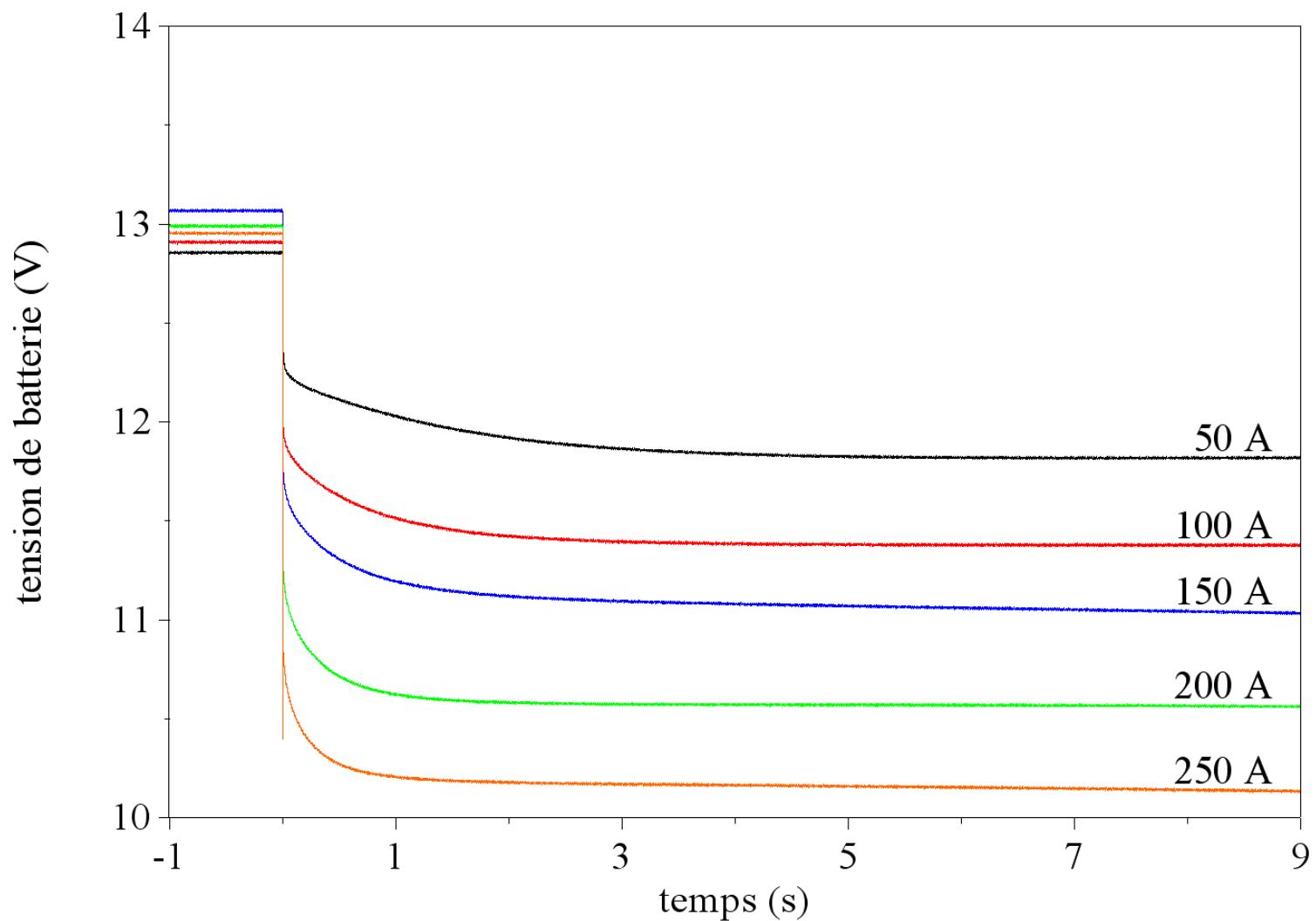
**caractéristique tension - capacité d'une cellule plomb de 100 Ah**

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

# Principes de base : fonctionnement



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  $\text{PbO}_2$

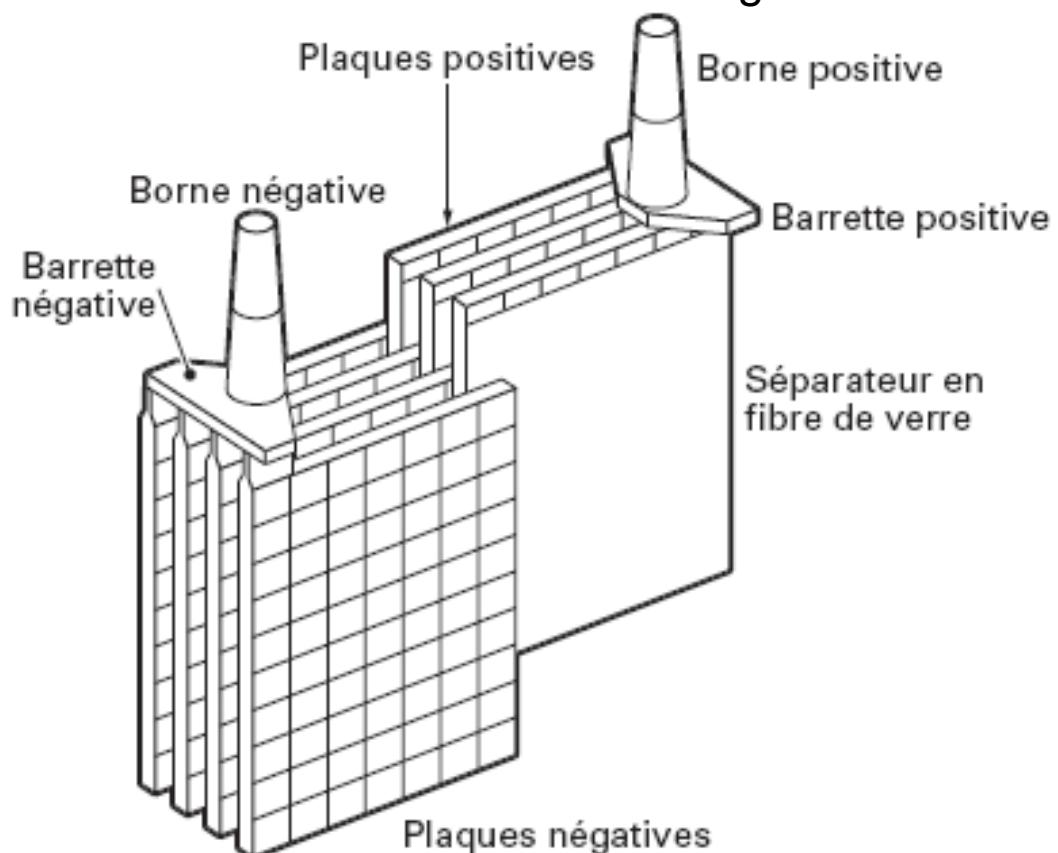
électrode négative : à base de plomb métal Pb

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

## • Assemblage de la cellule

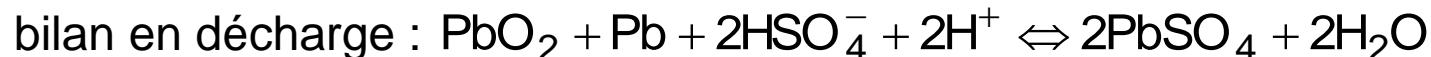
## • Assemblage batterie

compartiments étanches



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

- Réactions faradiques



- Capacité et énergie spécifiques théoriques

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

- 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

 $\tau_M$  $\tau_m$ 

Zone 3 Zone 2 Zone 1

 $-e/2$  $0$  $e/2$ 

Plaque

Taux d'utilisation  
de la matière active  $\tau$

Zone 1

Régime de décharge lent

Régime de décharge rapide

Zone 2

Zone 3

Plan médian  
de la plaque

Limite  
de la plaque

Électrolyte

**taux de transformation de la matière active**

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

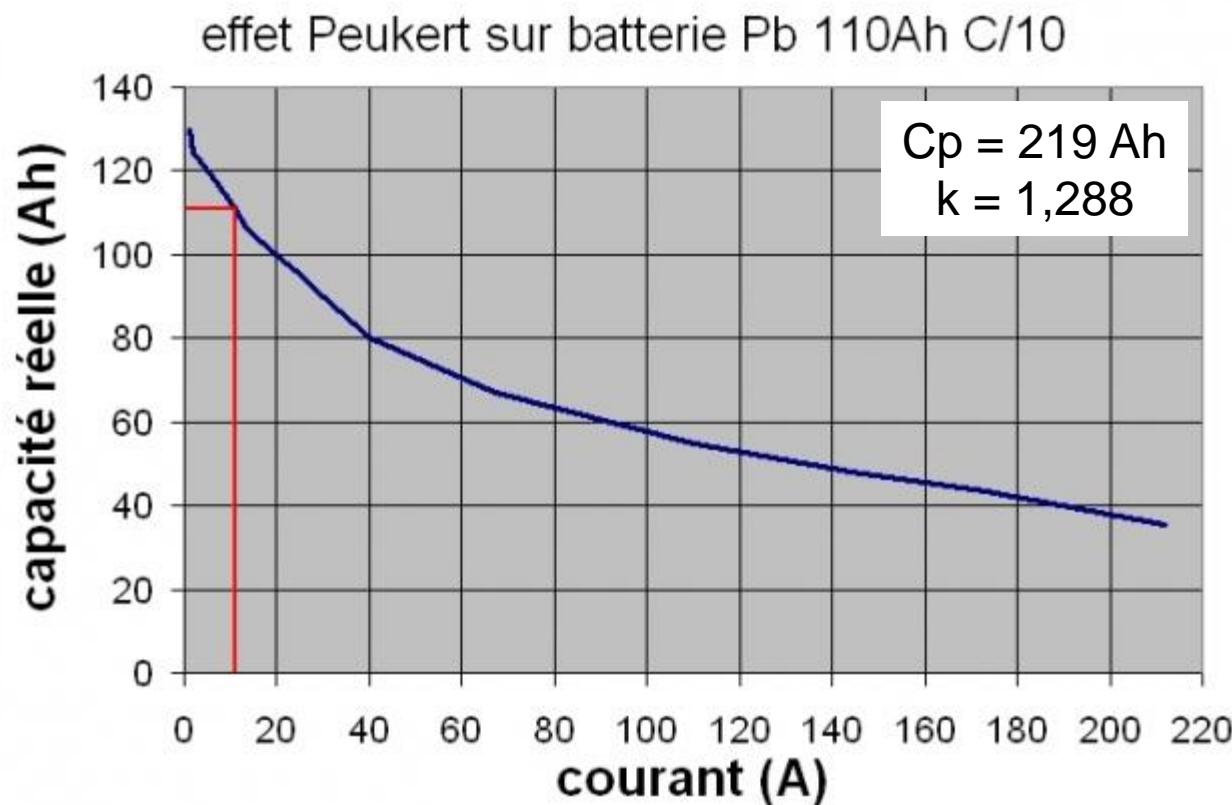
- **Effet Peukert :** capacité variant avec le courant selon la loi  $T_d = \frac{C_p}{I_d^k}$

$T_d$  : 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,  $V_{\text{bat}} > 7,2$  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**

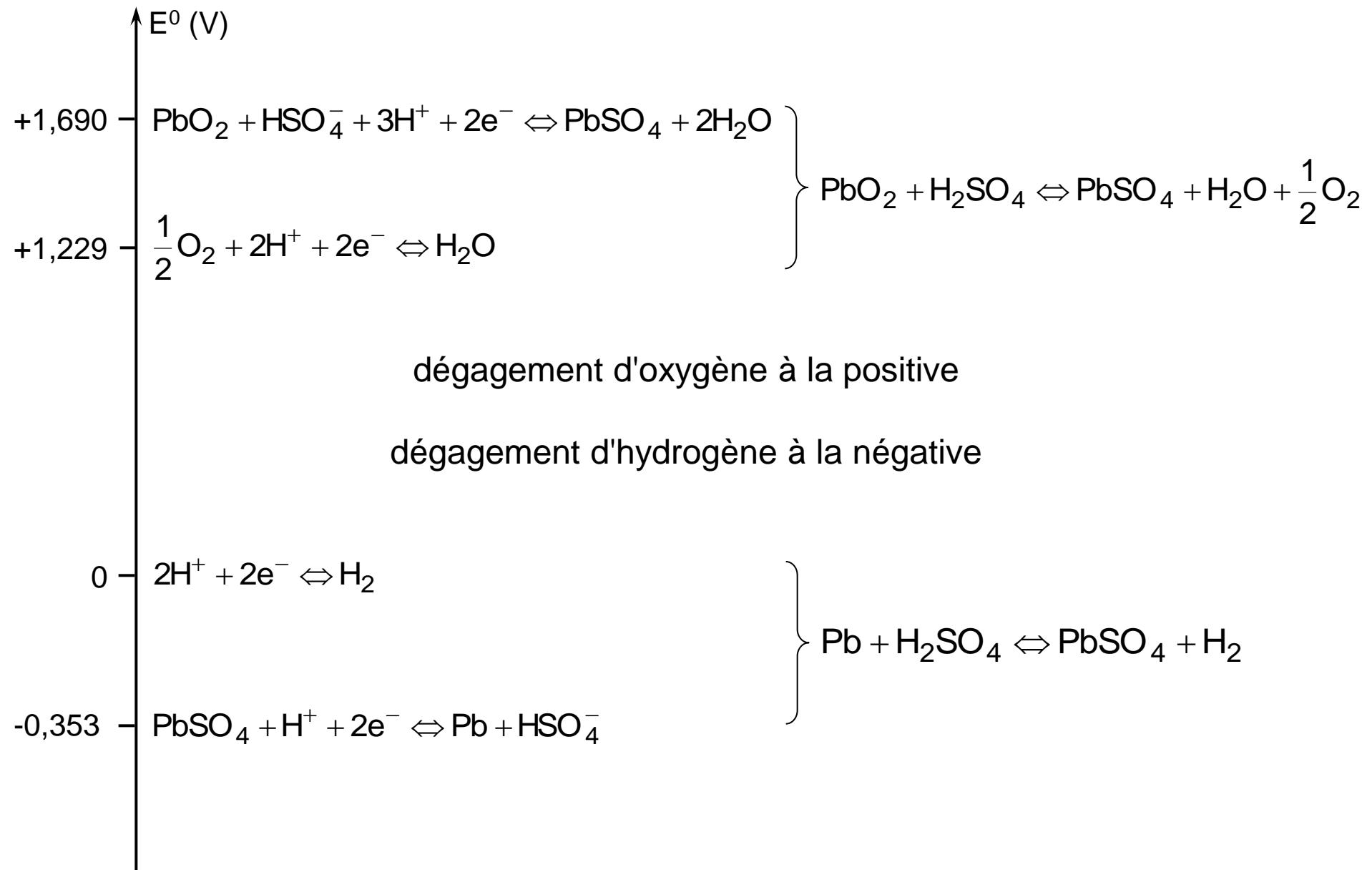
stockage (UPS, ENR)

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

- **Batteries de traction**

alimentation de systèmes embarqués (chariots de manutension)

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

- **Dégénération 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

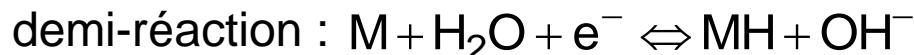
batteries industrielles ouvertes : jusqu'à 1000 Ah, plus de 1000 cycles

démarrage, traction, stationnaire

## • Electrode négative

alliage métallique pouvant absorber et désorber de l'hydrogène

exemple :  $\text{LaNi}_5$ , absorbe jusqu'à 1290 fois son volume à T et P standard



potentiel standard : - 0,83 V

surdimensionnée, pour éviter le dégagement d' $\text{H}_2$  en surcharge

## • Energie spécifique

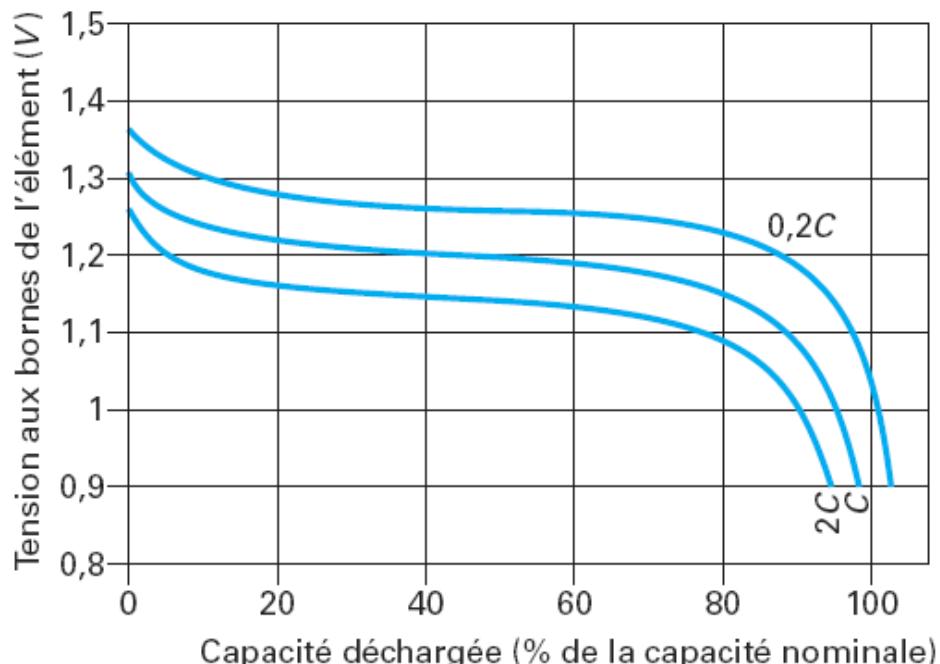
théorique : 216 Wh/kg pour  $\text{LaNi}_5\text{H}_6$

pratique : 80 Wh/kg

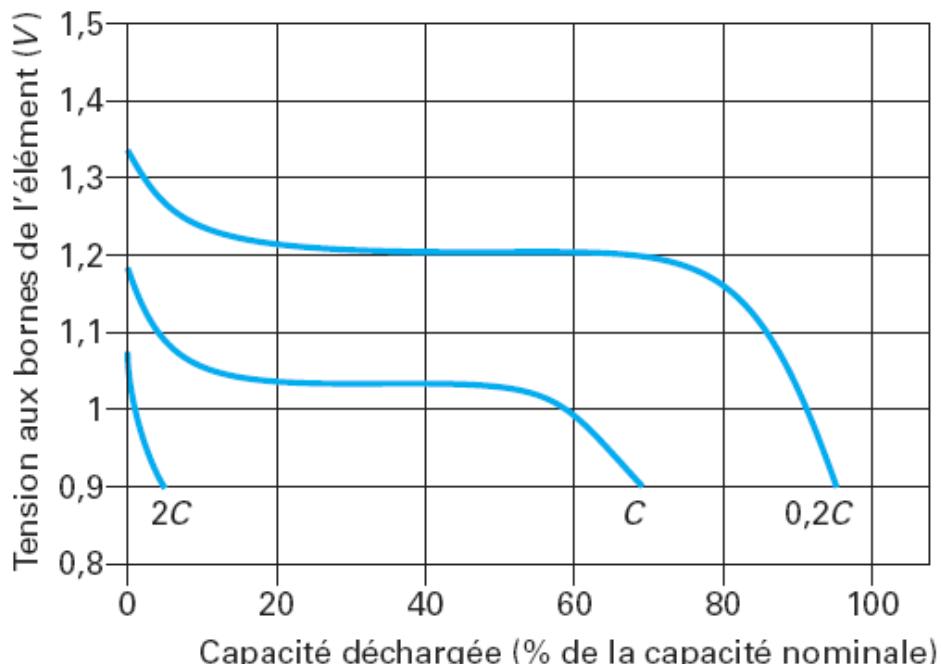
## • Régime de surdécharge

1. inversion de la positive et dégagement d' $\text{H}_2$
2. inversion de la négative et dégagement d' $\text{O}_2$
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 :  $\text{Li}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Li}$  ,  $E^0 = - 3,05 \text{ V}$
- 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"

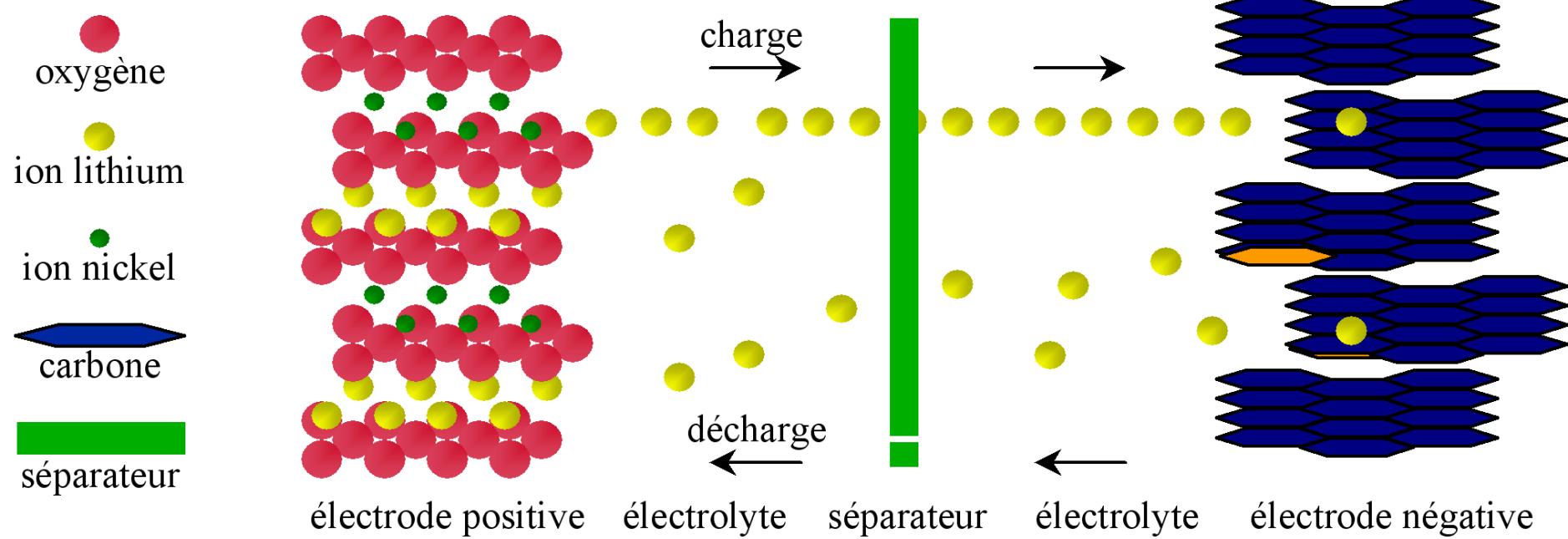
charge : insertion des  $\text{Li}^+$  dans la négative

désinsertion des  $\text{Li}^+$  de la positive

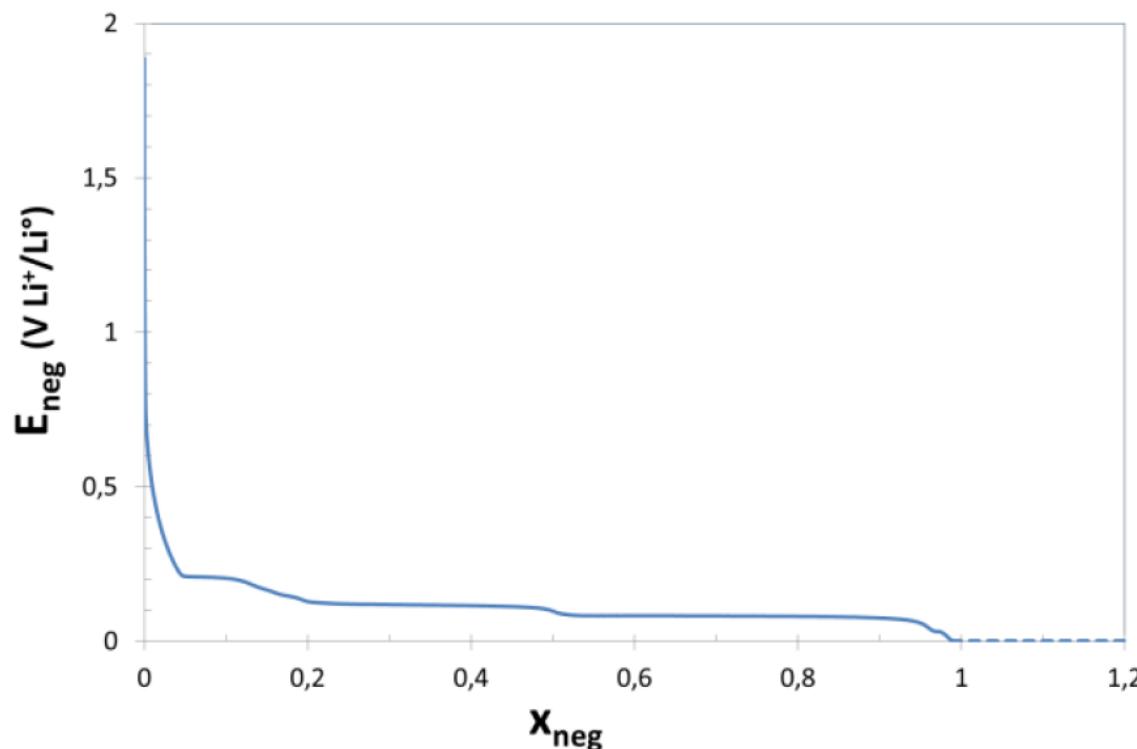
décharge : insertion des  $\text{Li}^+$  dans la positive

désinsertion des  $\text{Li}^+$  de la négative

transport des  $\text{Li}^+$  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 :  $\text{LiCoO}_2$ , capacité spécifique : 180 mAh/g, potentiel (vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) : 3,7 V

s'est répandu pour électronique portable

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

nickel :  $\text{LiNiO}_2$ , capacité spécifique : 220 mAh/g, potentiel (vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) : 3,5 V

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

manganèse :  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , capacité spécifique : 140 mAh/g, potentiel (vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) : 3,8 V

pas cher, stable (meilleur 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 :  $\text{LiFePO}_4$ , potentiel (vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) : 3,4 V

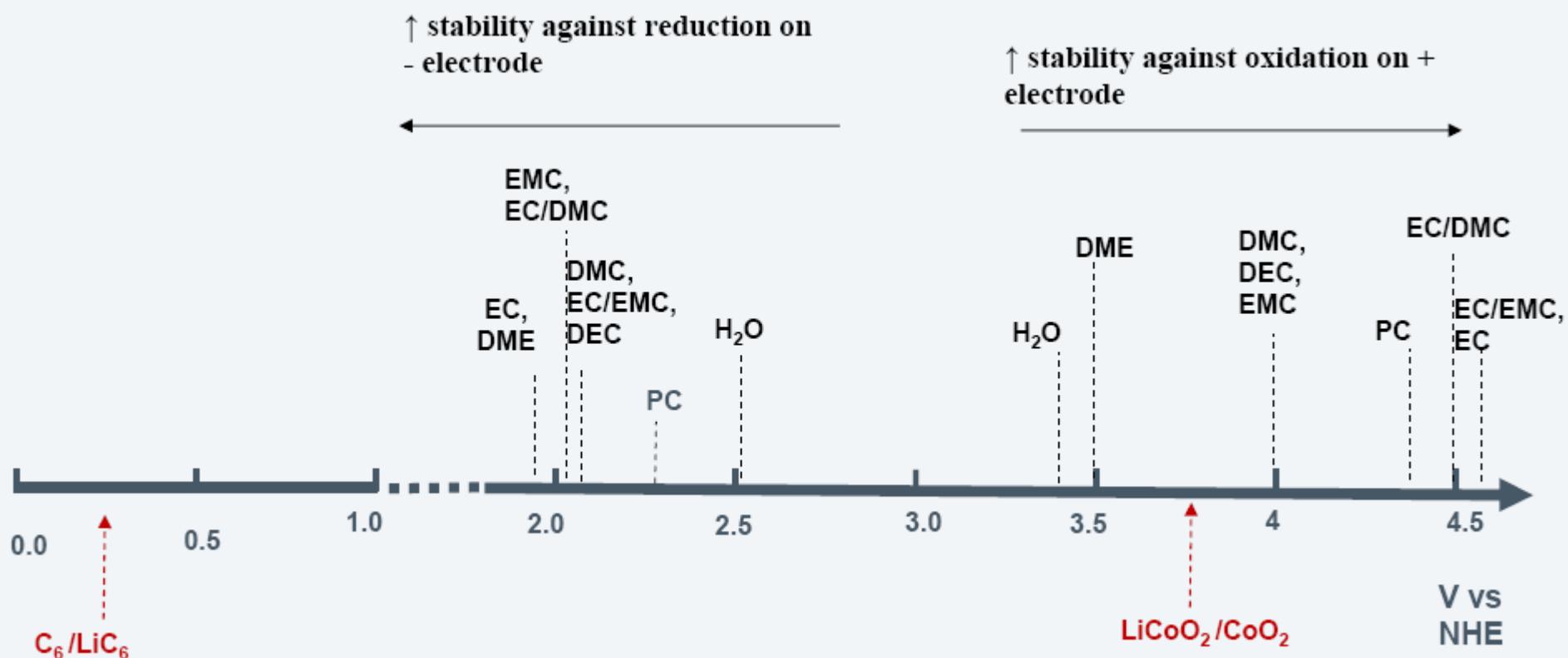
énergie spécifique plus faible

meilleure sécurité

- Electrolyte

sel : LiPF<sub>6</sub>

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

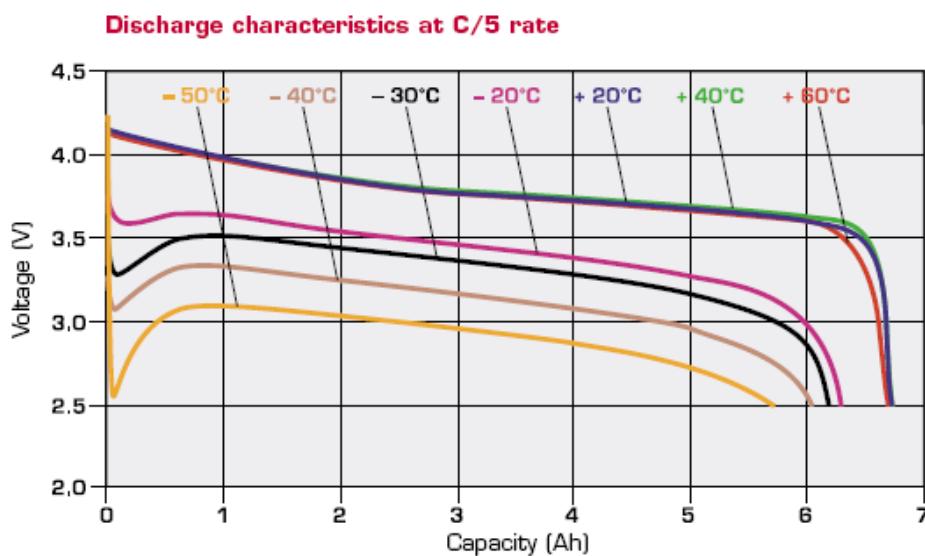
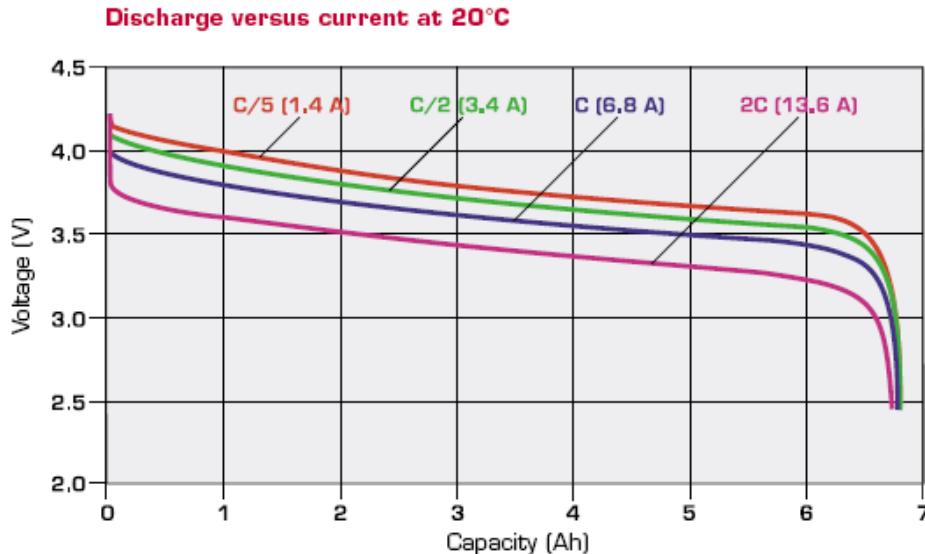
réduction de la durée de vie (perte de capacité)

sécurité : surcharge et surdécharge à éviter

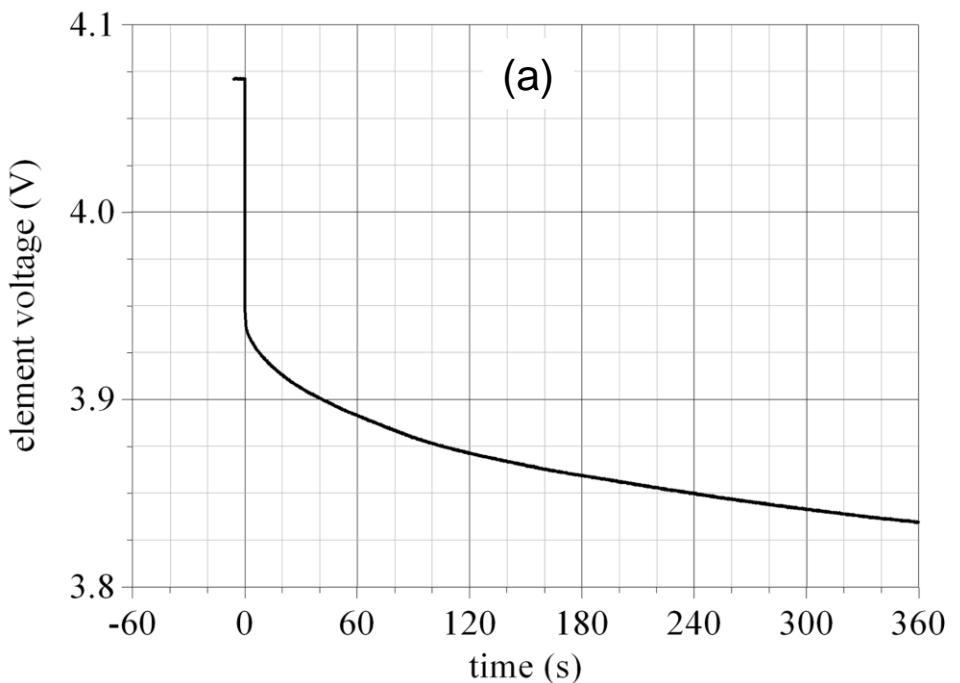
risque d'emballement thermique

court-circuit (interne, externe) à proscrire

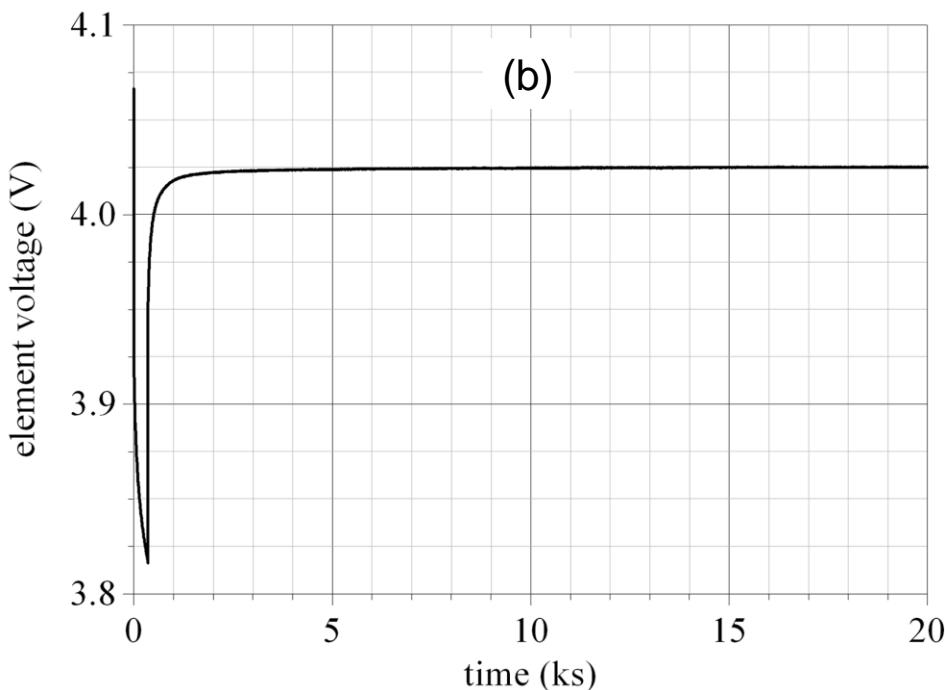
nécessité d'une gestion électrique et thermique de la batterie



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



(a)



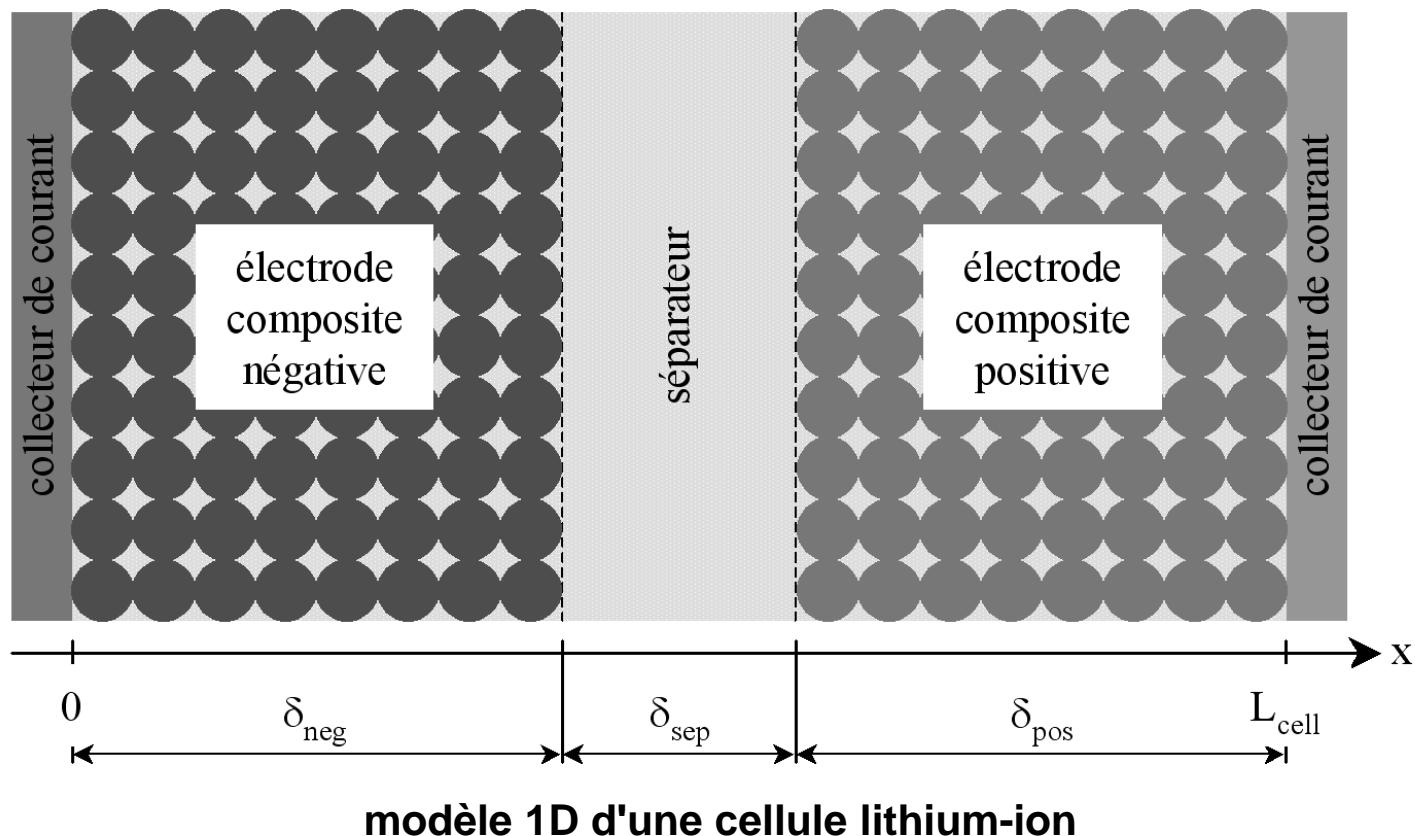
(b)

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



- Deux phases, quatres inconnues

phase électrolytique : concentration électrolytique  $C_e$ , potentiel électrolyte  $\phi_e$

phase solide : concentration lithium inséré  $C_s$ , potentiel électrode  $\phi_s$

- **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

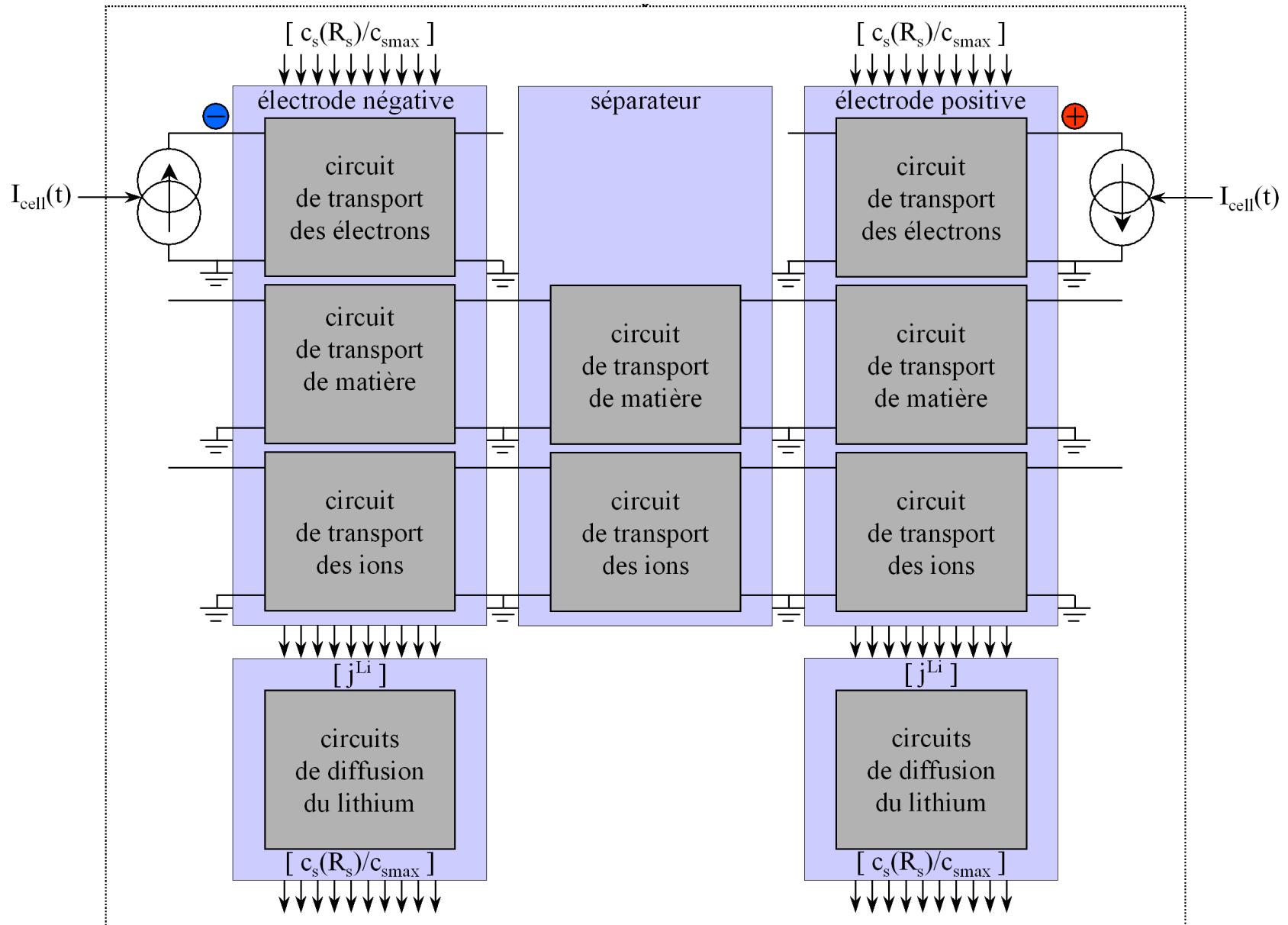
collecteurs : courant de cellule imposé

étanchéité (pas de fuite d'électrolyte)

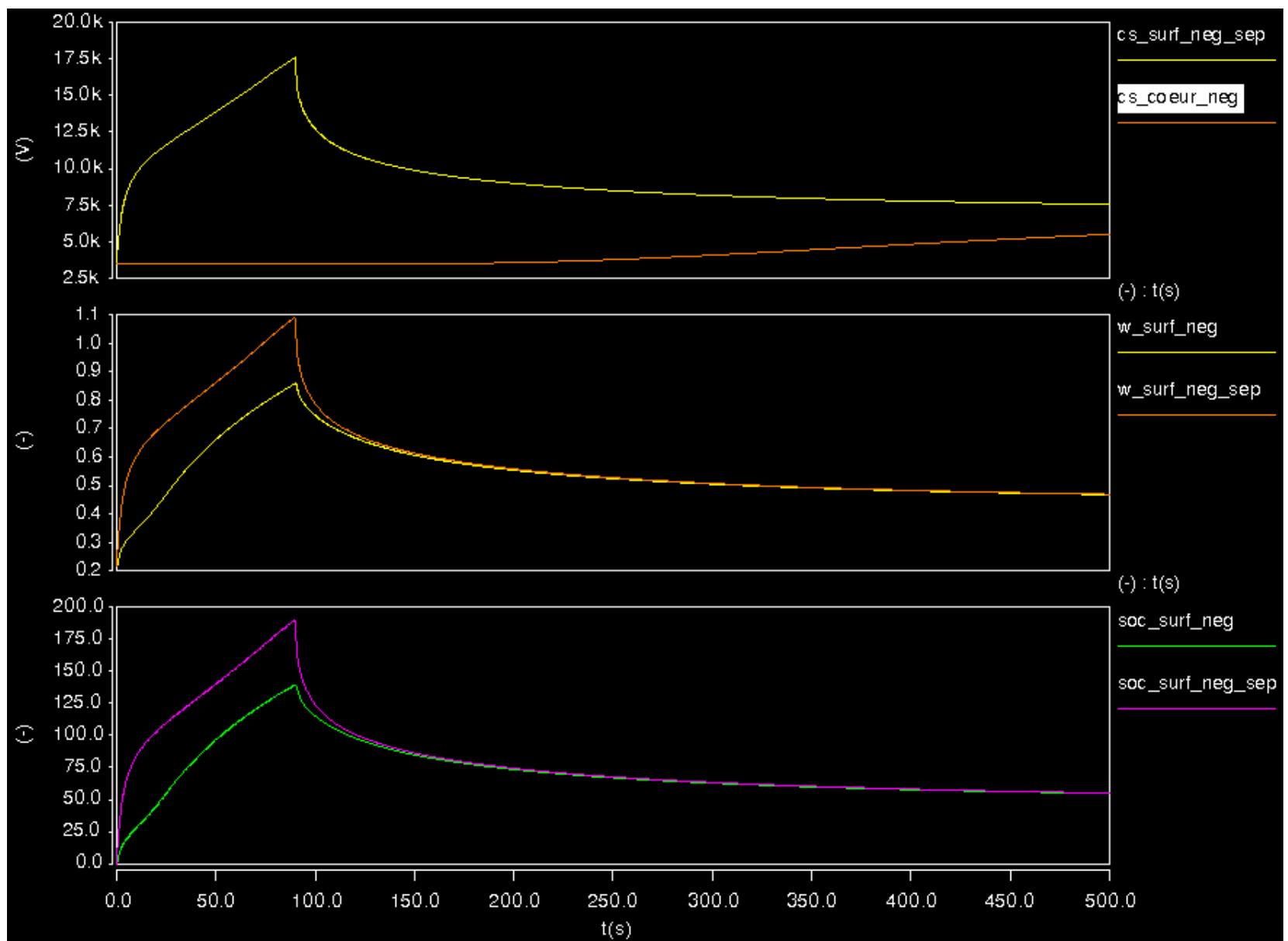
- **Prise en compte de la porosité**

par des coefficients de fraction volumique

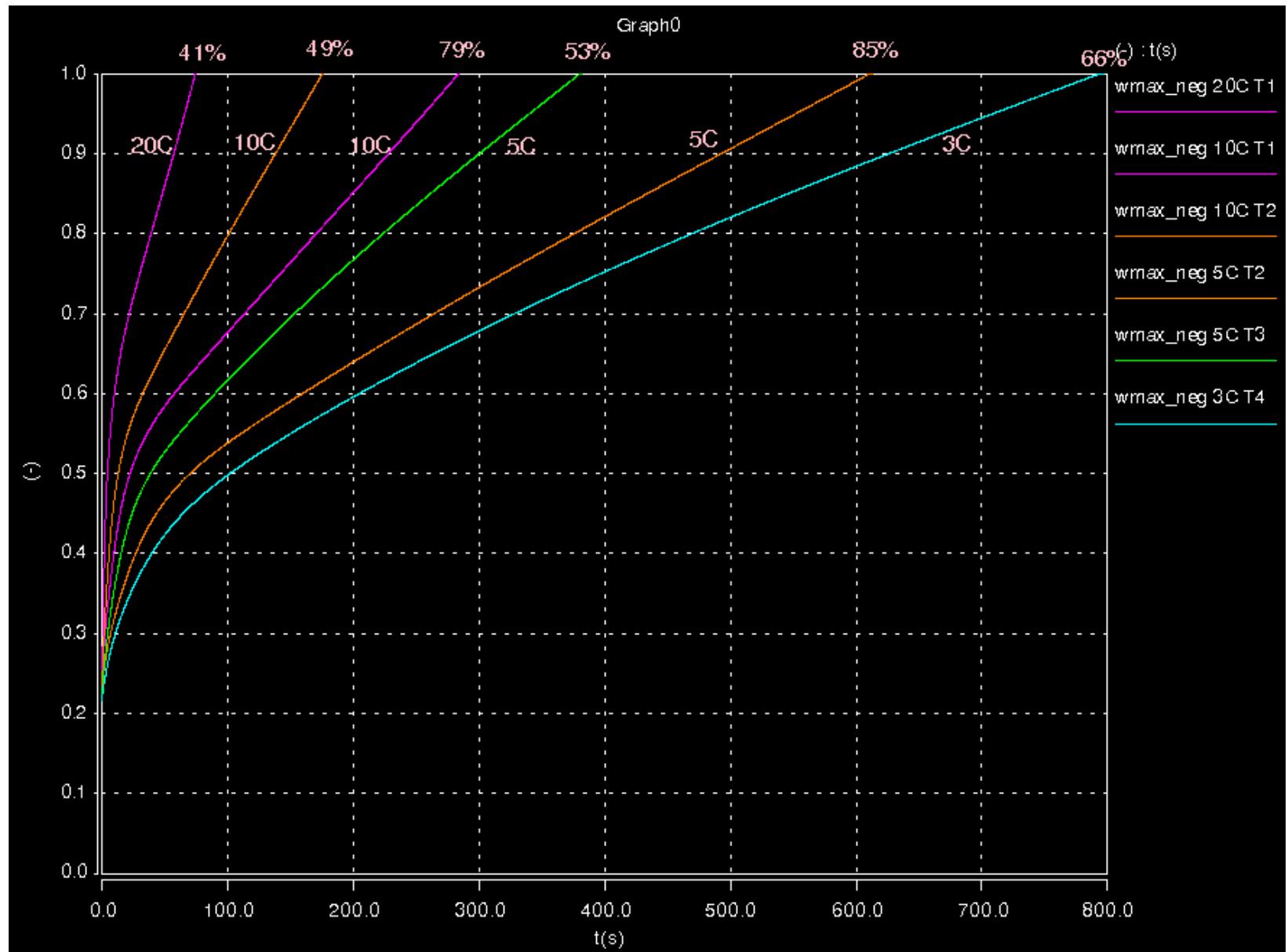
par un coefficient de surface active par unité de volume



modèle complet 1D d'une cellule lithium-ion



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



**CONCLUSIONS**

**PERSPECTIVES**

	Plomb	Nickel-Cadmium	Nickel-Métal Hydrure	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**

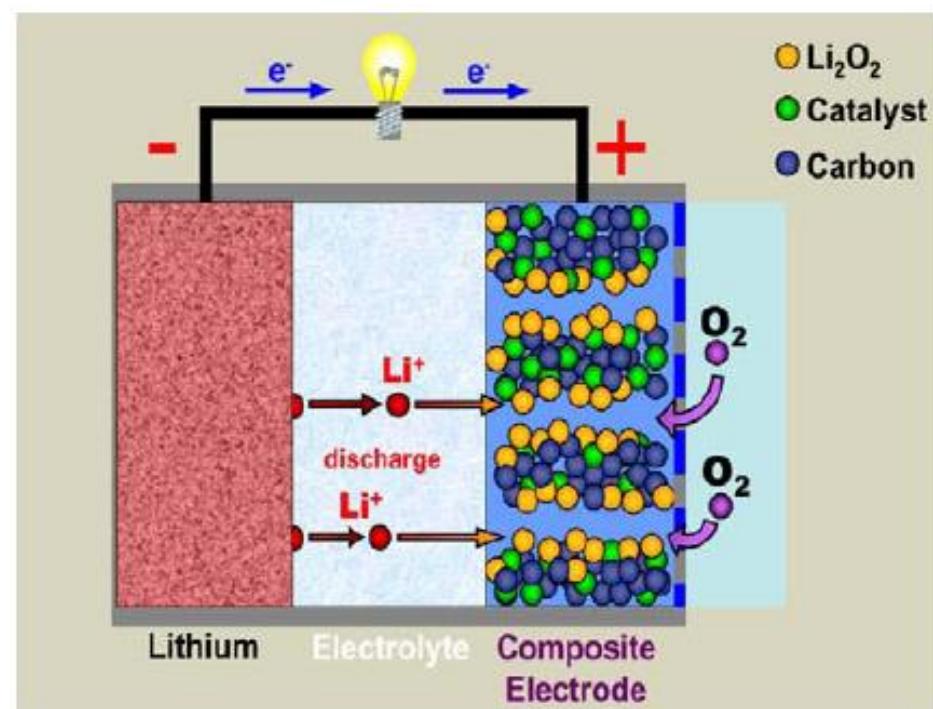
- anode graphite :  $E^0 = 0,2$  V, pleine charge :  $\text{LiC}_6$ , C = 0,372 Ah/g
- anode silicium :  $E^0 = 0,4$  V, pleine charge :  $\text{Li}_x\text{Si}$  avec x entre 3 et 4, C = 3,5 Ah/g
  - pas de lenteur de diffusion solide
  - mais : volume à pleine charge : + 300%
- recherches actuelles : anodes composites C - Si

- **Batterie sodium-ion**

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

## • Batteries lithium - air

- anode lithium métal :  $\text{Li}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Li}$
- cathode composite poreuse ouverte :  $2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{Li}_2\text{O}_2$
- 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



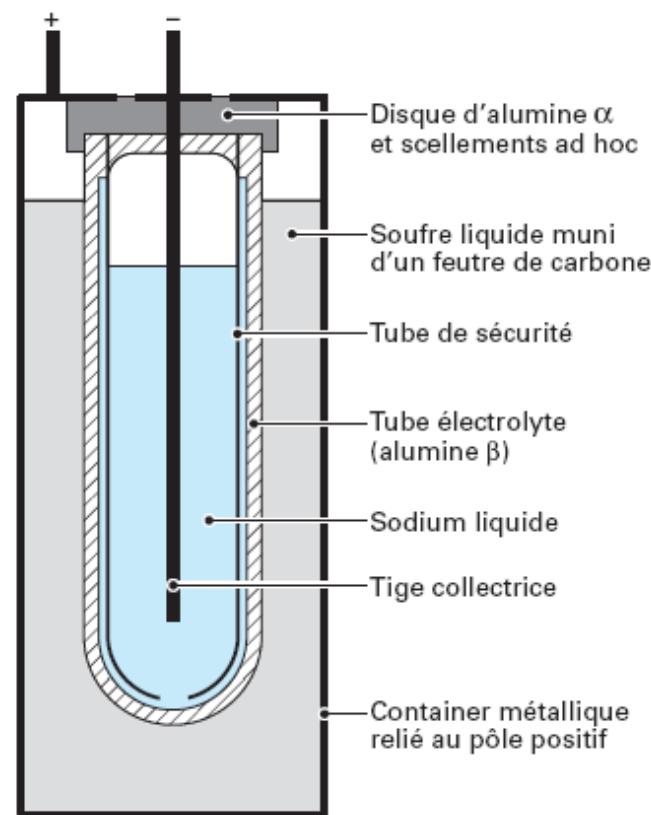
**principe de la cellule lithium - air**  
(source : document J.-M. Tarascon )

## • Batterie haute température NaS

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



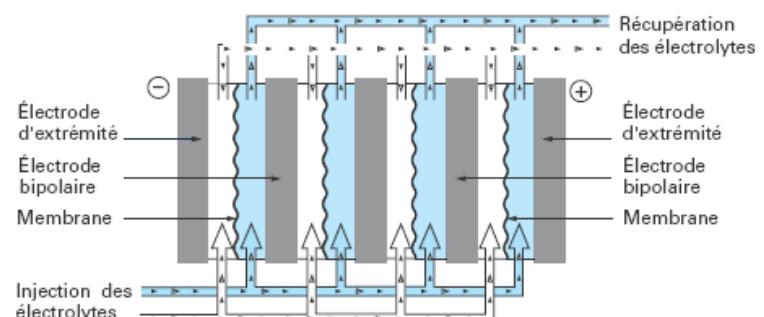
batterie sodium-soufre NGK  
1,2 MW pendant 7 heures



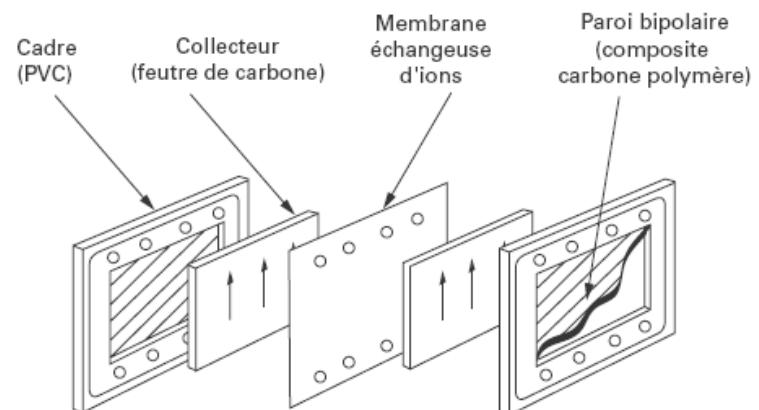
coupe d'une cellule NaS  
(source : TI D-3-355 )

## • 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 ?

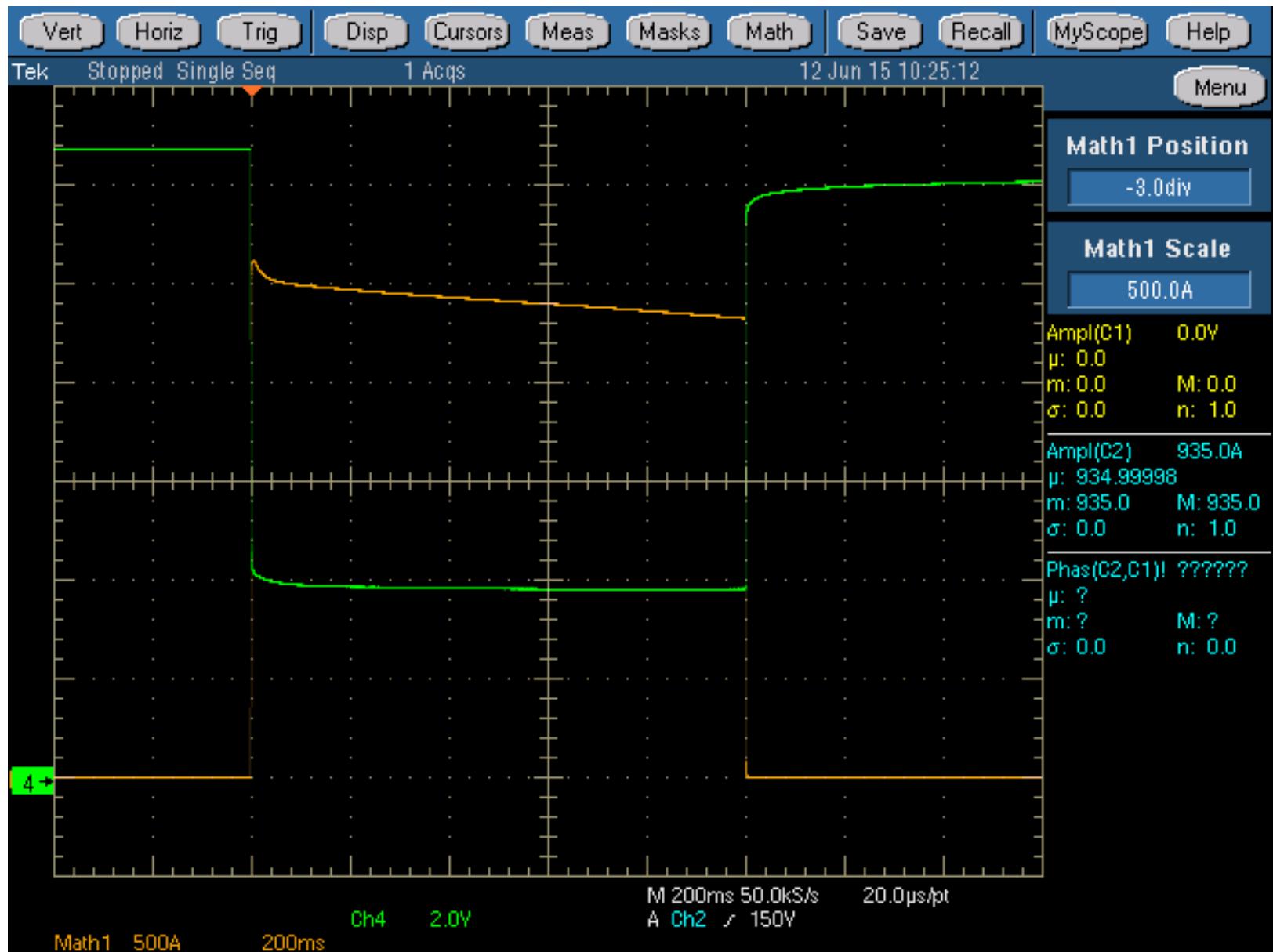


(a) architecture bipolaire d'un réacteur redox-flow



(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