

Batteries pour Véhicules Electriques et Hybrides

Yves Chabre

Journée « Sécurité des Batteries à Ion Lithium »

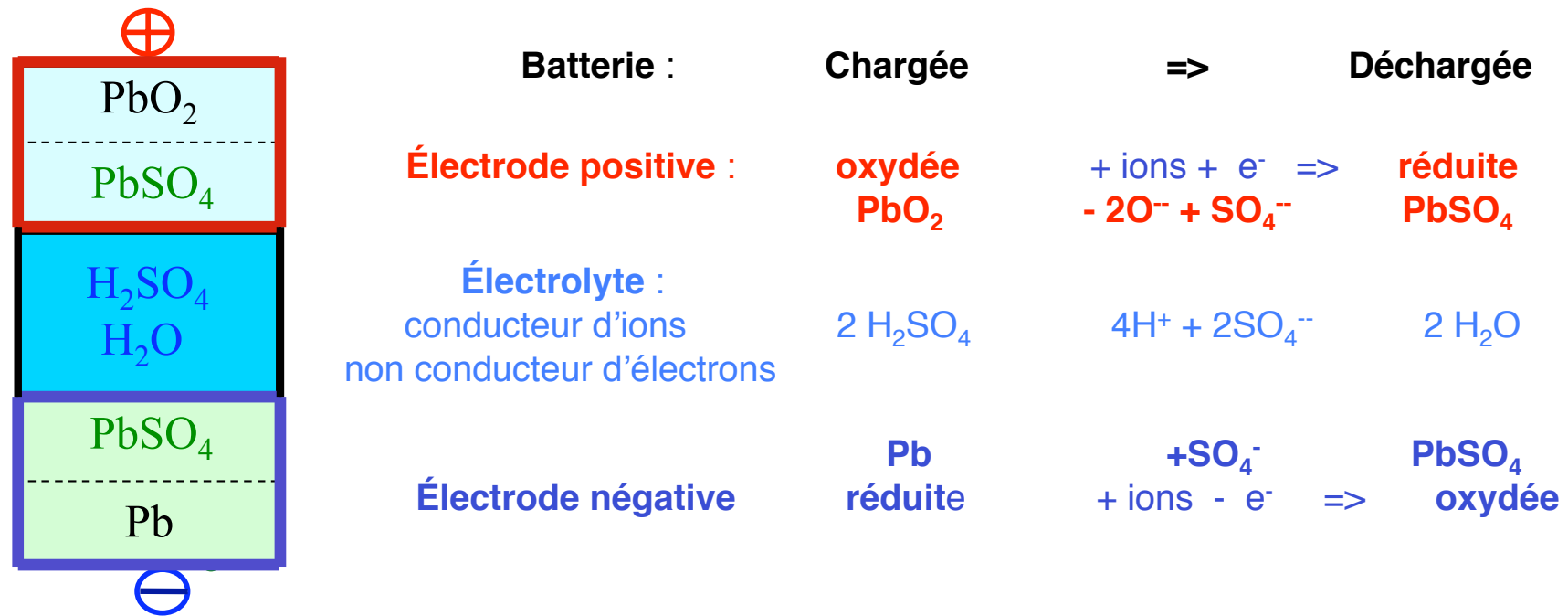
RS2E – Collège de France, 7 novembre 2011

Stockage électrochimique de l'énergie

Principe d'une batterie

Réactions Rédox aux électrodes

Réduction/Oxydation : injection / extraction d'électrons

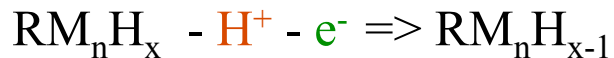


Spécificités de la batterie Pb-acide: participation de l'électrolyte au bilan massique et fonctionnement à 2V i.e. hors de son domaine de stabilité thermodynamique (1.29V). Possible car les cinétiques des réactions de sulfatation-désulfatation sont bien plus rapides que celles des dégagement gazeux

élément Nickel - Métal hydrure

en décharge

à la négative



à la positive



(RM_n : intermétallique de terre rare, type LaNi_5)

va-et-vient
du proton
entre les
électrodes
via H_2O et OH^-

tension

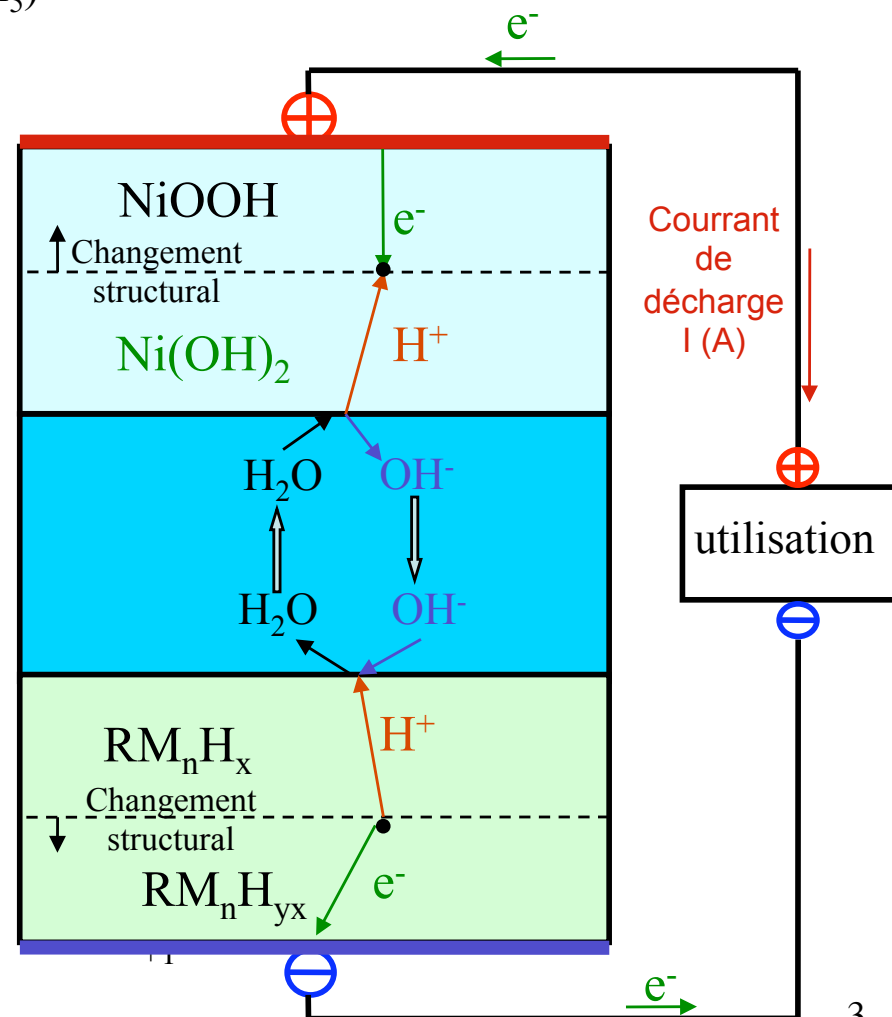
1.3 - 1.1V

c'est une
batterie
"Proton-ion"

Etat oxydé
Positive
Etat réduit

Electrolyte
 $\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}$

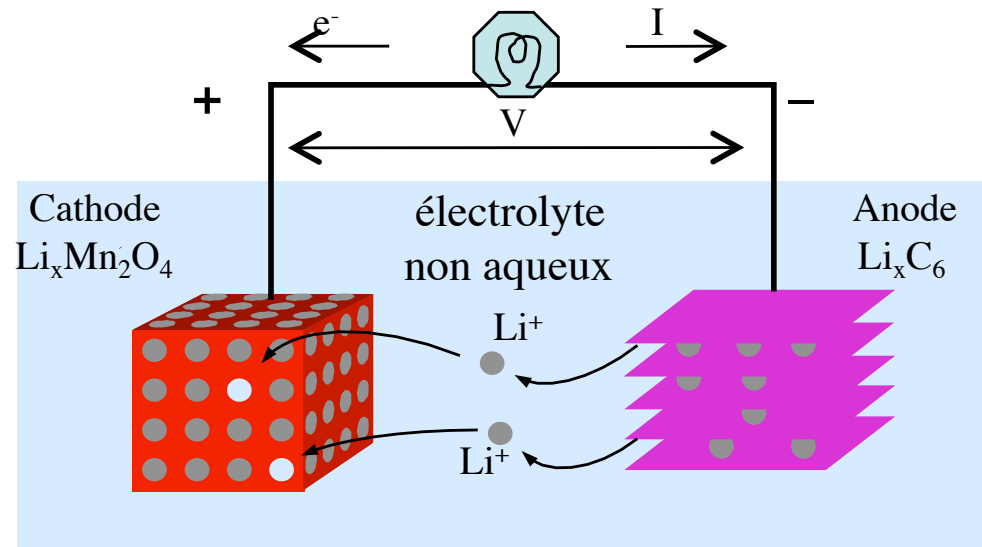
Etat oxydé
Négative
Etat réduit



une batterie Li-ion

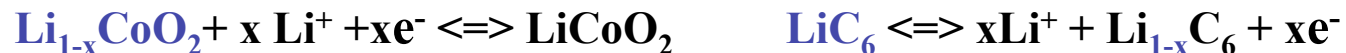
1980 : concept, M. Armand, B. Scrosati, -----> 1^{ère} commercialisation: Sony, 1990

les 2 électrodes sont des composés d'insertion (réversible) du lithium,
électrode positive (cathode) : oxydes de métaux de transition, ex.: Li_xCoO_2 , $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$
électrode négative (anode): composé d'insertion du graphite " Li_xC_6 "

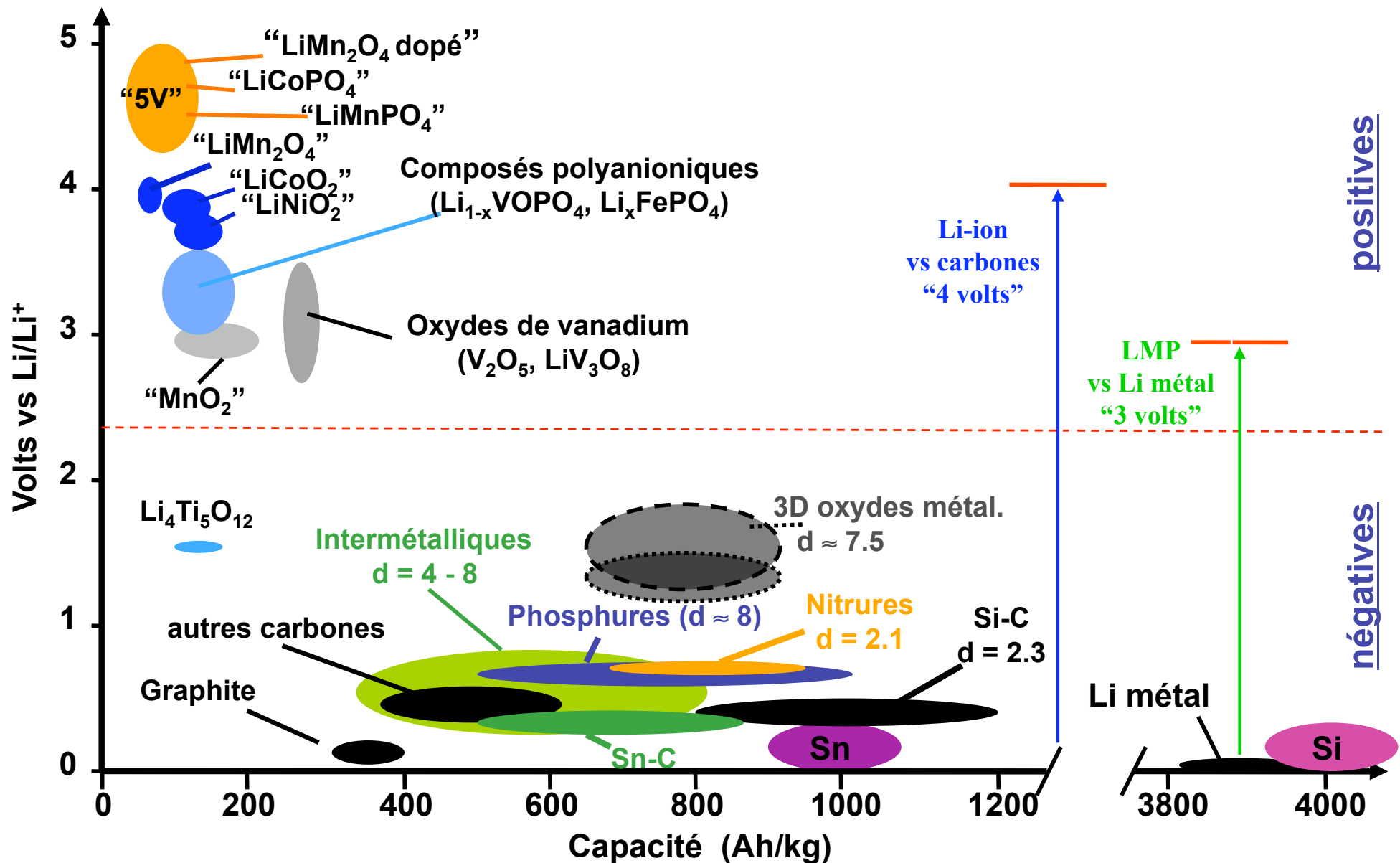


insertion-déinsertion en "solution solide"
potentiel variable dépendant de la composition, 4V -> 3 V en décharge

la batterie de votre téléphone portable



Richesse des systèmes au lithium



caractéristiques des principaux types de batteries pour applications véhicule électrique

Batteries pour véhicules électriques		Tension cellule Volts	Densité d'énergie Wh/L	Energie spécifique Wh/kg	Puissance spécifique W/kg	Cyclabilité Nb de cycles
Acide ou Alcalines électrolyte aqueux conduction par ions H ⁺ ou OH ⁻	PbO-Pb	2 - 1.9	60 - 120	25 - 35	80 - 20	300 - 500
	Ni-Cd	1.3 - 1.1	80 - 110	40 - 55	100 - 30	> 1500
	Ni-MH	1.3 - 1.1	150 - 250	55 - 80	200 - 50	700 - 1000
Li - ion électrolyte non aqueux liquide ou gel-polymère (TM = Ni, Co, Mn)	Li(TMO) ₂ - C	4.2 - 3.0	200 - 250	120 - 160	300 - 200	800 - 1500
	LiFePO ₄ - C	3.3 - 3.1	120 - 150	80 - 90	300 - 200	1500 - 2000
Li métal - Polymère électrolyte polymère fonctionne à 60_80 °C	LiVO _x - Li	3.5 - 2.5	100 - 110	100 - 110	150 (crête)	800-1000
ZEBRA électrolyte solide: alumine β au Na fonctionne à 250_350°C	NiCl ₂ - Na	2.5	137	116	113	1000 - 1500

Energie ↔ Puissance

Batteries d'énergie ↔ Batteries de puissance

(Véhicules électriques)

(Véhicules hybrides)

-

Les 2 types sont possibles avec une même chimie en jouant sur :

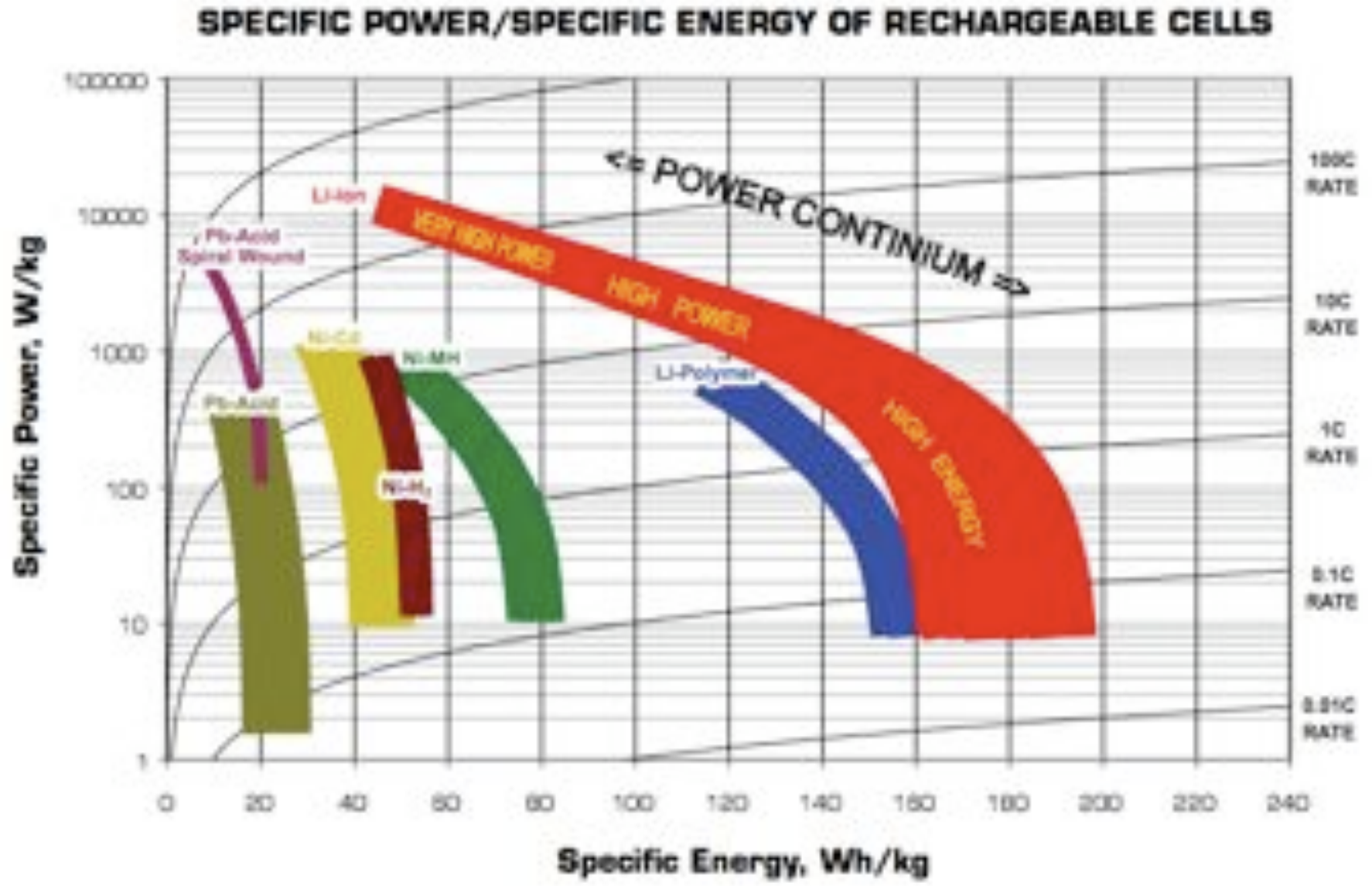
- la morphologie de la matière active (taille de grains)
- les quantités d'additifs de connectivité électronique entre grains
- l'architecture de la cellule (dimension des collecteurs et de la connectique)
- en prenant en compte la thermique de la cellule

Compromis

la densité de puissance s'obtient au détriment de la densité d'énergie

Diagramme de Ragone

Diagramme de Ragone



Source SAFT - 2009

Les 5 principaux systèmes Li-ion actuels avec négative au carbone

matériau	structure	réversibilité théorique	tension "nominale"	tension utile	énergie massique pratique de cellule
		mAh/g	volts	volts	Wh/kg
LiCoO ₂ ,	2D	137-150	3.6	4.1 - 3.3	150
Li(NCA)O ₂ *	2D	137-150	3.6	4.1 - 3.3	150
Li(NCM)O ₂ **	2D	162	3.6	4.2 - 3.3	145-160
LiMn ₂ O ₄	3D	148	3.8	4.1 - 3.7	110-120
LiFePO ₄	3D	170	3.2	3.3 - 3.0	100-110

* NCA = Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05} ** NCM = Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}

LiFePO₄: faible énergie massique pratique pour large capacité massique théorique ???
100-110 Wh/kg au niveau des cellules

Plusieurs raisons : plus bas potentiel, faible densité du matériau, de plus peu conducteur,
=> relativement plus de matériaux "non actifs" dans la cellule

matériaux "non actifs" électrochimiquement = enrobage des grains actifs, collecteurs de courant, y compris additif de conduction électronique dans la positive, séparateur, etc...

Le graphite et l'électrolyte

Insertion du Li dans le graphite

En plusieurs étapes, les principales :

faibles taux d'insertion, Li_xC_6 , potentiel $> 220 \text{ mV} / \text{Li}^\circ$; ensuite avec des "stades" LiC_{24} , LiC_{12} , en fait, des domaines LiC_6 ordonnés empilés une couche sur 2, sur 3, etc.. pour finir avec LiC_6

Les "stades" sont équivalents à des phases => plateaux de potentiel entre stades :



L'électrolyte et la SEI

Un sel de lithium (LiPF_6) dissous dans un solvant organique (mélanges de PC, DEC, DMC,..)

Pb : réduction de l'électrolyte à bas potentiel (à partir de $800 \text{ mV} / \text{Li}^\circ$)

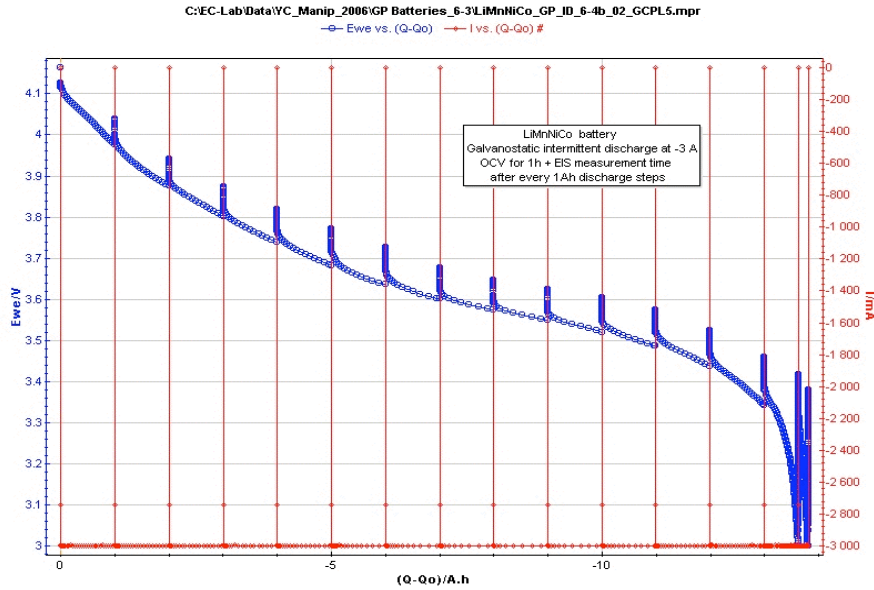
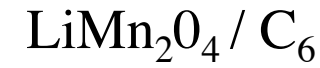
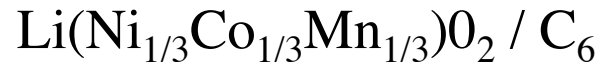
Formation d'une couche de type polymère, la "SEI" (Solid Electrolyte Interphase), couche fine "passivante" se créant sur le graphite à la première charge de la batterie.

C'est une étape importante de "formation de la batterie" (avec légère consommation de Li).

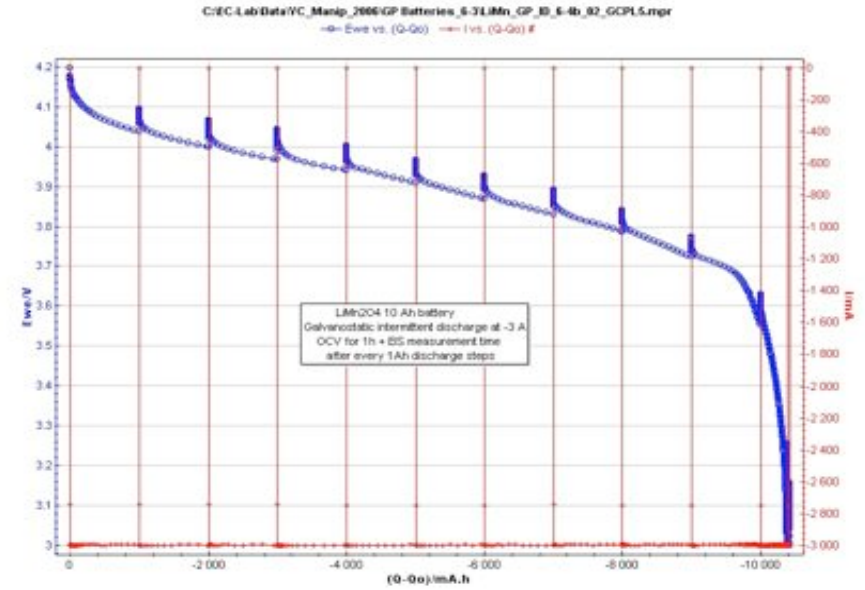
Batterie Li-ion "polymère" : l'électrolyte (liquide) est constituant d'un gel polymère
avantages : cohésion matériaux actifs collecteurs de courant aux électrodes, entraînant de meilleurs durée de vie et niveau de sécurité

(Attention : terme souvent improprement employé pour les cellules Li-ion en sachet Al plastifié)

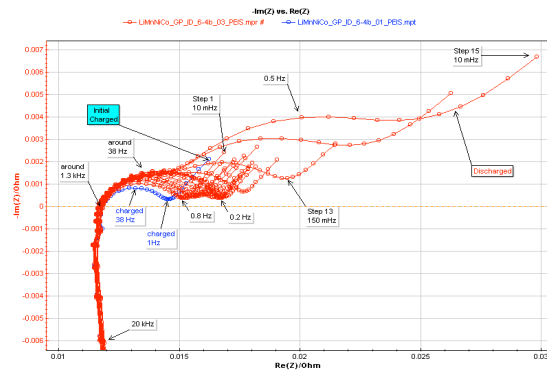
quelques caractéristiques de décharge



Décharge intermittente C/3 -1Ah - OCV 2h



Décharge intermittente C/3 -1Ah - OCV 2h

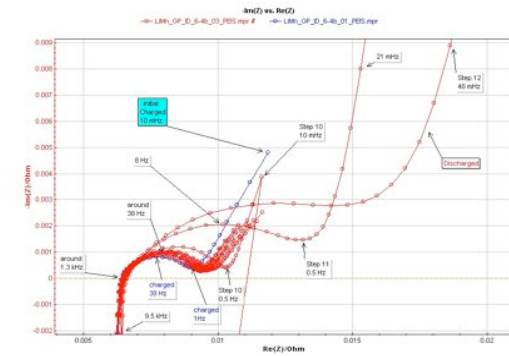


Z continument variable

Impédances complexes

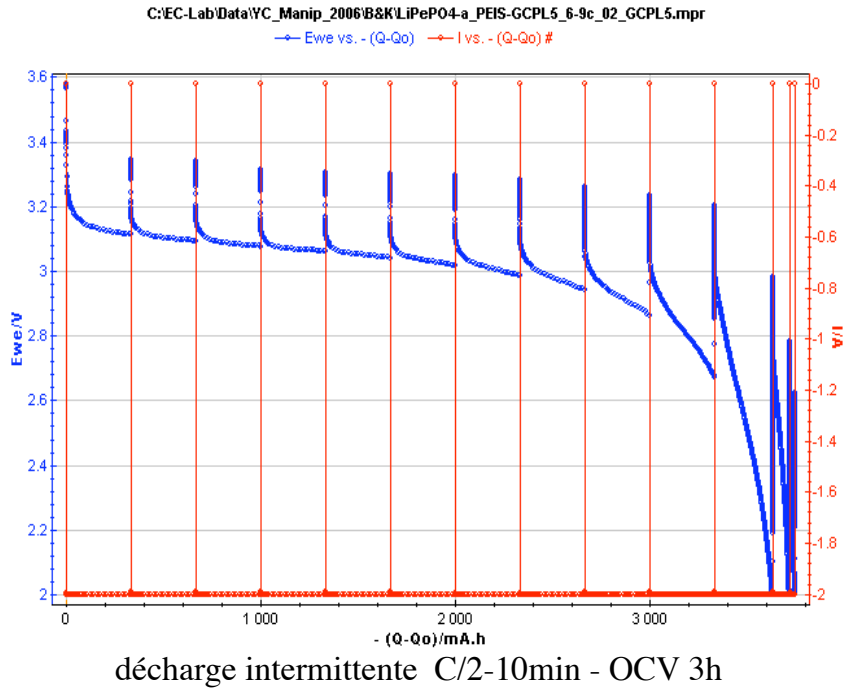
domaine « 1Hz - 1kHz »

un “demi-cercle” caractéristique des transferts de charge aux interfaces électrolyte – électrodes



Z quasi constante jusque 95% de DOD

Caractéristique de décharge

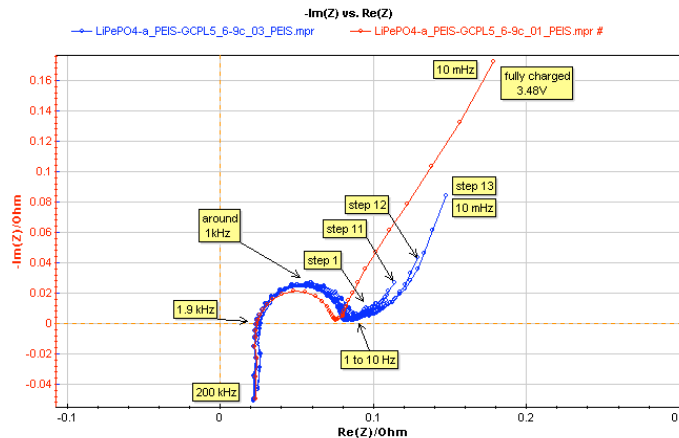


Systeme biphasé :
 $\text{LiFePO}_4 \leftrightarrow \text{FePO}_4$

Potentiel équilibre OCV constant

Grande cyclabilité :
 > 6000 cycles à RT
 à régime soutenu 1C/1C

EIS after every discharge increment

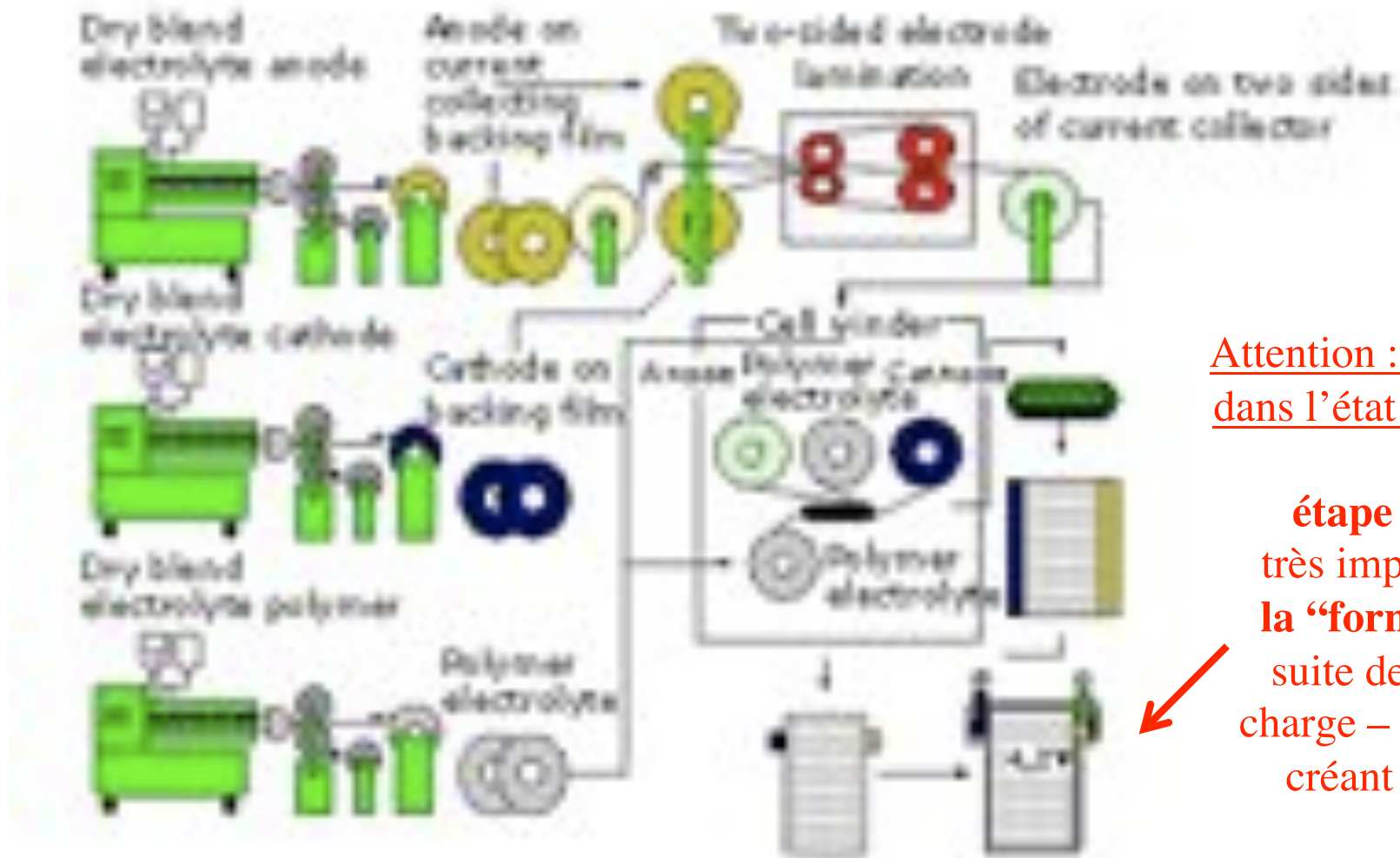


Ici, cellule « d'énergie »
 assez grande impédance
 quasi indépendante
 de la DOD

Réalisation des batteries lithium-ion

Chaîne: enduction - séchage- bobinage - mise en boîtier

The production process (schematic)



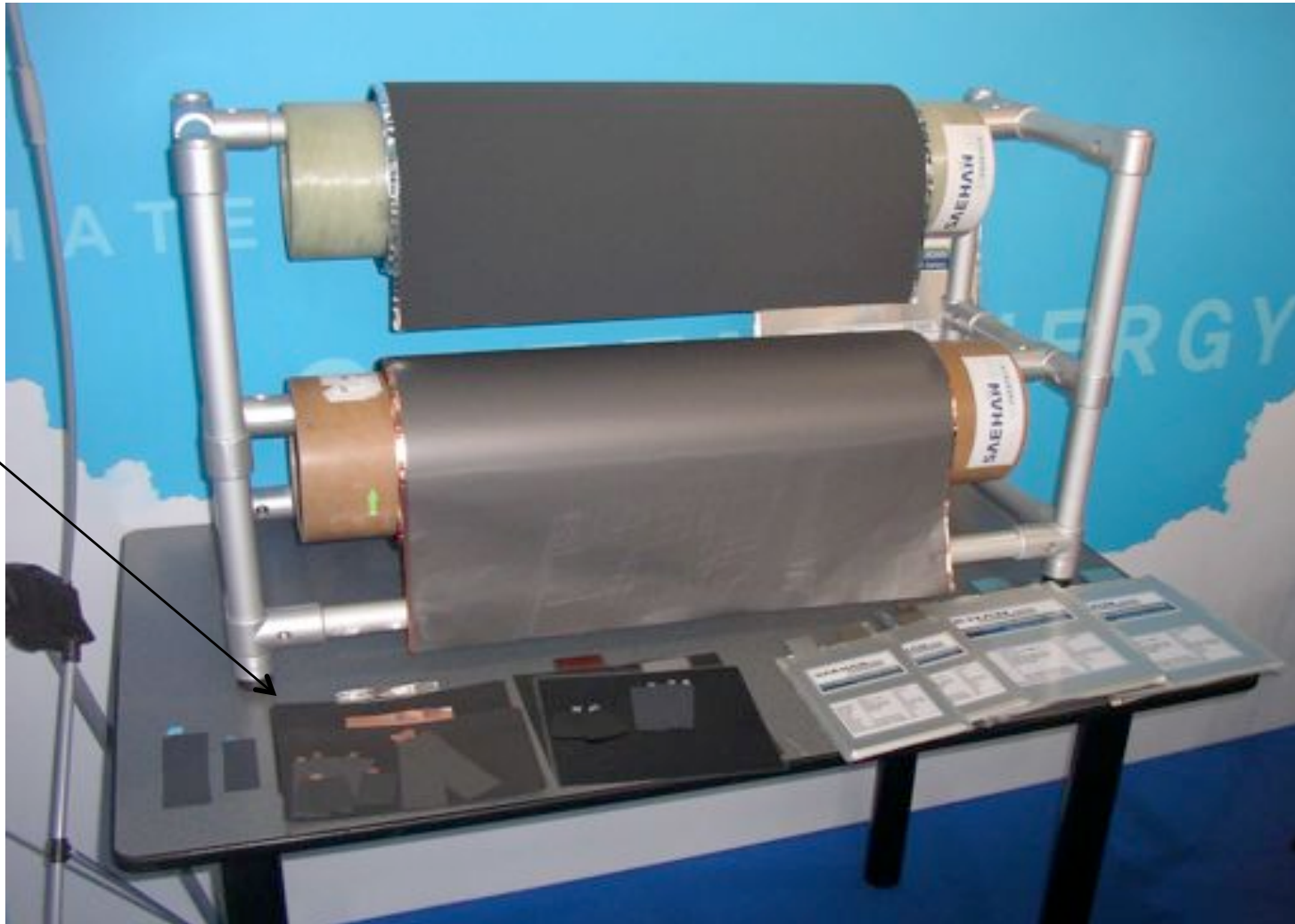
Attention : fabrication dans l'état déchargée

étape finale
très importante,
la "formation"
suite de cycles
charge – décharge
créant la SEI

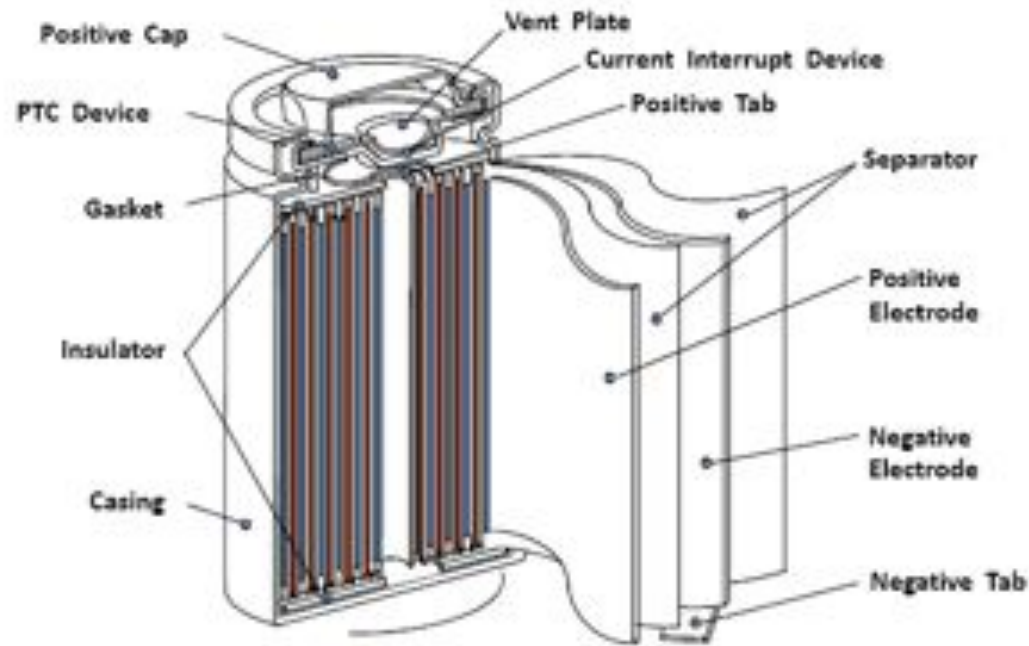
Constituants et cellules en "coffee bag"

à partir de feuillets de Cu (-) et d'Al (+)
enduits de composite (matière active + additif conducteur + liants)
séchés puis calendrés

découpe,
soudure de pattes
de connection



Structure d'une batterie cylindrique "chandelle"



une 26.650

ouverture
dans une boîte à gant



Eléments “Prismatiques”

Plusieurs types :

- en fait « bobinés » à plat
- par empilement avec séparateur en zig-zag
- par empilement avec séparateur ensachant une des électrodes

Nature du boîtier :

- Métallique, avec rondelles d'étanchéité sur bornes et soupape de sécurité
- Plastique (PE, ABS). **Attention**, aucun “plastique” n'est imperméable à la fois à l'oxygène et à l'humidité
- Soft-bag ou pouch : feuille Al plastifiée double face (face extérieur d'un plastique résistant mécaniquement; en intérieur, plastique thermo-soudable)

Attention : souvent, éléments d'apparence prismatique

Mais en fait assemblage d'éléments plus petits :

- Petits bobinages mis ensemble en parallèle dans un boîtier métallique étanche,
- 18650 ou 26650 ou prismatiques « soft-bag », mis en parallèle dans un boîtier de protection non étanche (métallique ou plastique)

Éléments de grande capacité

élément Pihsiang

3.2 V - 96 Ah

par mise en // de 80 "18650"

de 1,2 Ah au LiFePO_4

avec fusible et LED indicatrice
de défaut sur chaque élément!

Total : près de 5 kg



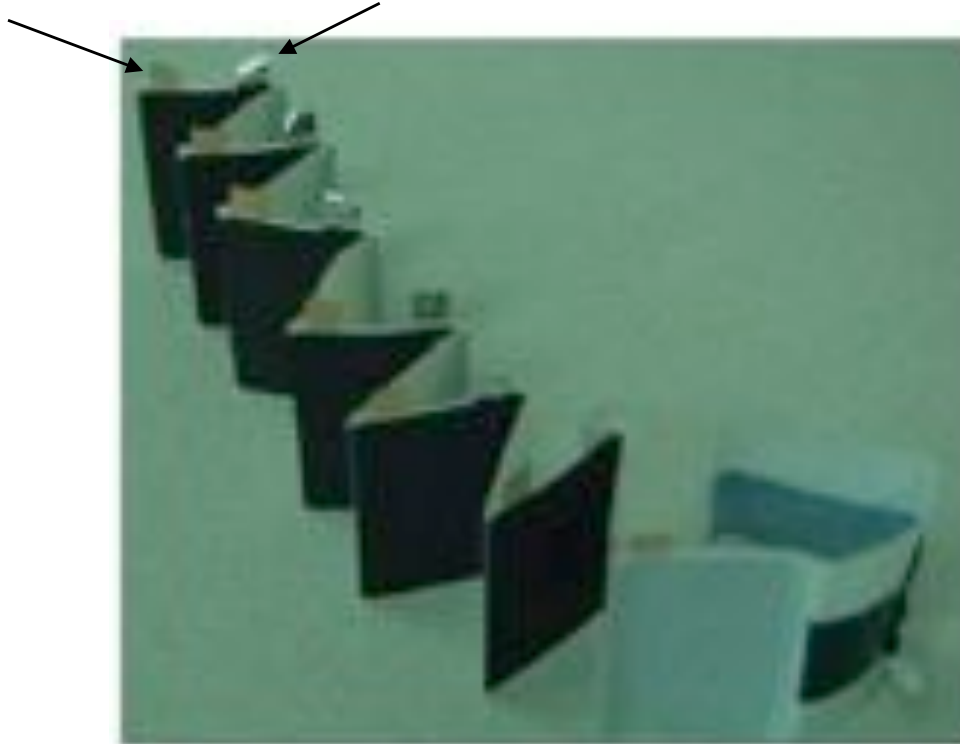
au final densité d'énergie : 63 Wh/kg (soit 2 fois le Pb-acide)

(vue sur Microcar, Paris 2008)

Empilement avec séparateur en Zig-Zag

prise de collecteur
de négative (Cu)

prise de collecteur
de positive (Al)



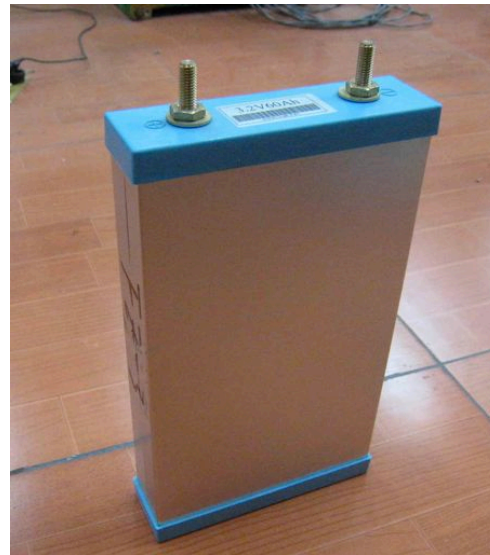
Pattes de connectique de surface limitée correspondant à des batteries d'énergie.

Autre type de montage : empilement de négatives et de positives, celles-ci étant "ensachées" dans le séparateur -, qui a l'avantage de protéger contre les effets de bord (court-circuit par bavures de massicotage des plaques électrodes

Assemblage de soft-bags pour LEV (Wanxiang)

Soft-bag au LFP

3.2V - 20 Ah



Élément 3.2 V 60Ah,
3 soft-bags en //
dans boîtier

Module pour LEV

16 éléments

avec BMS



Eléments de grande capacité



Kokam

élément 200 Ah

“3,6V” au NCM

330 x 460 mm², ep. 14mm

2,13 L , 4.4 kg

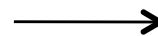
>160 Wh/kg

> 330 Wh/L

Élément au LiMn_2O_4

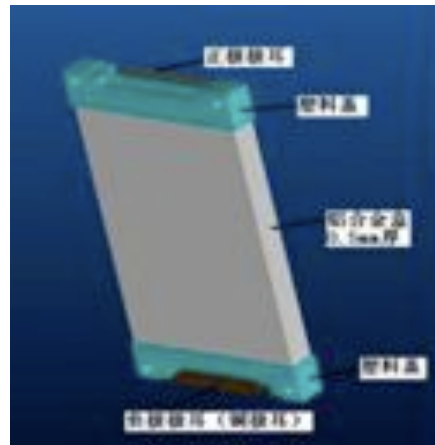
780 x 440 mm²

ep. 14 mm



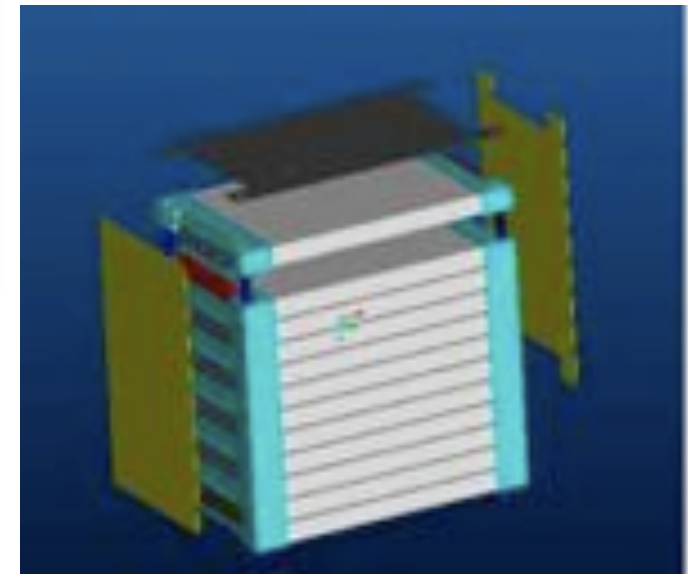
Assemblage de soft-bags pour HEV et PHEV (Wanxiang)

Soft-bag avec connectique en feuillards larges
Empilement positives-négatives en tête-bêche
conduisant à une grande homogénéité de densité de
courant, et donc d'échauffement



“Elément » obtenu par mise
parallèle de soft-bags

Module obtenu par mise
en série des éléments



la sécurité des batteries ?

une batterie : un concentré d'énergie en boîte

densité d'énergie modérée*, 100-150 Wh/kg
mais composés (électrolytes) volatils et inflammables

- 1L d'essence => près de 10 kWh mais avec 10 m³ d'air

Oxydant et Réducteur assez proches,
ne pouvant être isolés en cas de dysfonctionnement interne
(entre fusée à propergol et fusée à poudre!)

Niveaux de sécurité intrinsèques

- liés à la « chimie », nature des matériaux actifs, de l'électrolyte,..

Niveaux de sécurité extrinsèques

- liés au type de boîtiers des cellules: soft bag, plastique, métallique
- dépendants de l'électronique de contrôle associée (BMS, BTM)

Equivalences énergétiques

en énergie potentielle (mgh)

1 kWh \Leftrightarrow 1 m³ d'eau à 367 m de hauteur

en énergie cinétique (1/2 mv²)

1kWh \Leftrightarrow 1 tonne à 305 km/h

en énergie thermique

Batteries Li-ion

de 100 à 150 Wh/kg avec Capacité calorifique 1.3 à 1.5 kJ/kg.K

Si dissipation totale « en interne » : échauffement vers 300 – 400 °C

Potentialité d'accidents graves

(1 Joule = 1 Newton.mètre => 1kg m = 9,81 Joules 1 Joule = 1 Watt.seconde 1 kWh = 3.6x10⁶ J)

la sécurité des batteries



De l'incident «bénin»

«hernie»
sur court-circuit interne
dans Pb-acide

12V-1.2Ah 26 Wh/kg
2.4 Wh/cell



Décomposition d'électrolyte
pack Li-ion polymère
14V- 60Wh 150 Wh/kg

à l'incendie sur emballage thermique



Stabilité des matériaux de positives par rapport à la désinsertion du lithium

désinsertion du Li = oxydation = charge de la batterie

Composés à structure lamellaires (2D) Li_xCoO_2 , $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$

Plusieurs changements structuraux au cours des cycles oxydation-réduction

Limite de réversibilité vers $\text{Li}_{0.4}\text{CoO}_2$, atteinte vers 4.25V à la charge/oxydation

Si charge au delà : transformation structurale irréversible... **et exothermique !**

Idem pour $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, mais à un peu plus hauts V, et en un peu moins exoth.

Composés à structure tri-dimensionnelle (3D) : $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, Li_xFePO_4

faibles changements structuraux et structures stables, on peut aller à $x=0$

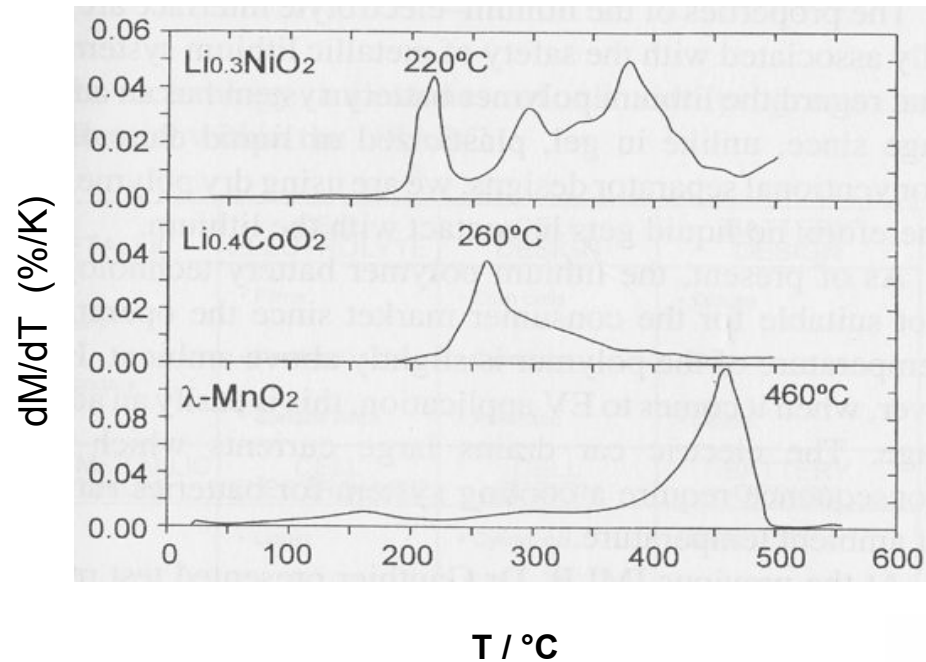
- $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ structure stable avec tendance à ordre sur Li pour $x=0.5$

=> 2 plateaux de potentiel à 4.05 V et 4.15 V / Li métal

- $\text{LiFePO}_4 \leftrightarrow \text{FePO}_4$: système biphasé, structures quasi identiques, force de la liaison P-O

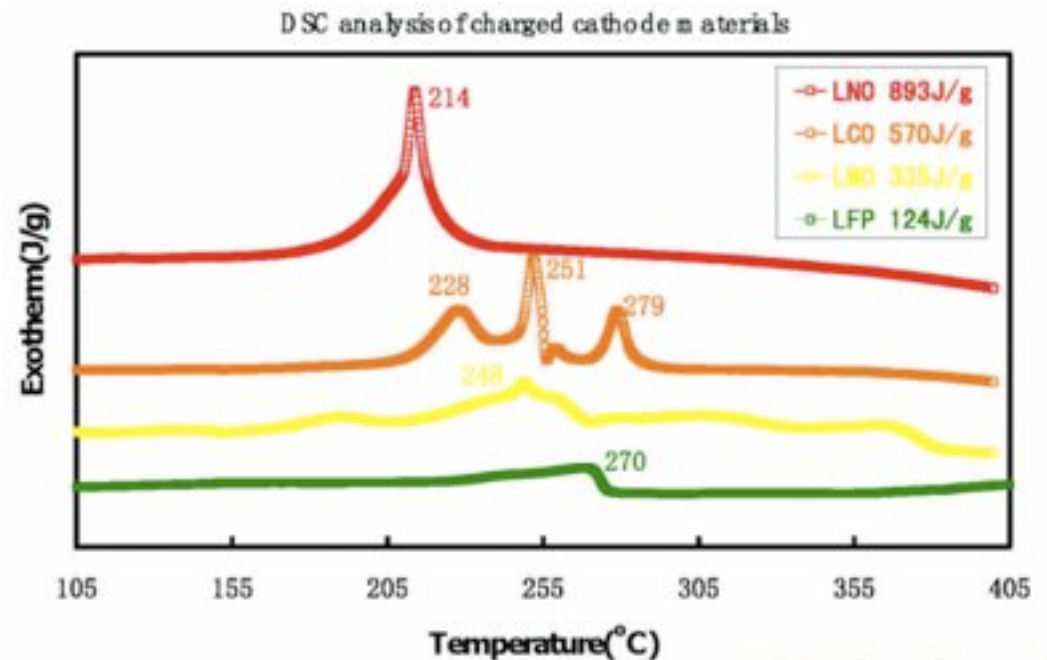
=> potentiel constant, très bonne réversibilité, très bonne stabilité

Stabilités thermiques de matériaux de positive



Thermogravimétrie :
 pertes de masse par décomposition
 (exothermique)
 avec possible libération d'oxygène pour les
 Li_xMO_2
 ($\lambda\text{-MnO}_2$ = spinelle LiMn_2O_4 désintercalé)
 (-)

Calorimétrie différentielle à balayage =>
 Surface des pics = énergie libéré
 lors des transformations
 (de Nano Chem Systems)



Le Contrôle de la Batterie :

Contrôle électrique : le BMS (Battery Management System)

Contrôle des limites d'utilisation, en charge et en décharge

- Contrôle de potentiel sur chaque élément pour les batterie Li (max – min)
- Courant max,

Equilibrage des éléments : équilibrage intrinsèque pour batteries acide et alcalines,
Nécessite un contrôle de, et une cation sur, chaque cellule pour les Li-ion

Détermination des état de charge (SOC) et de santé (SOH) (Log batterie)

Communication avec le contrôleur moteur, les fonctions véhicule, ...(CAN Bus)

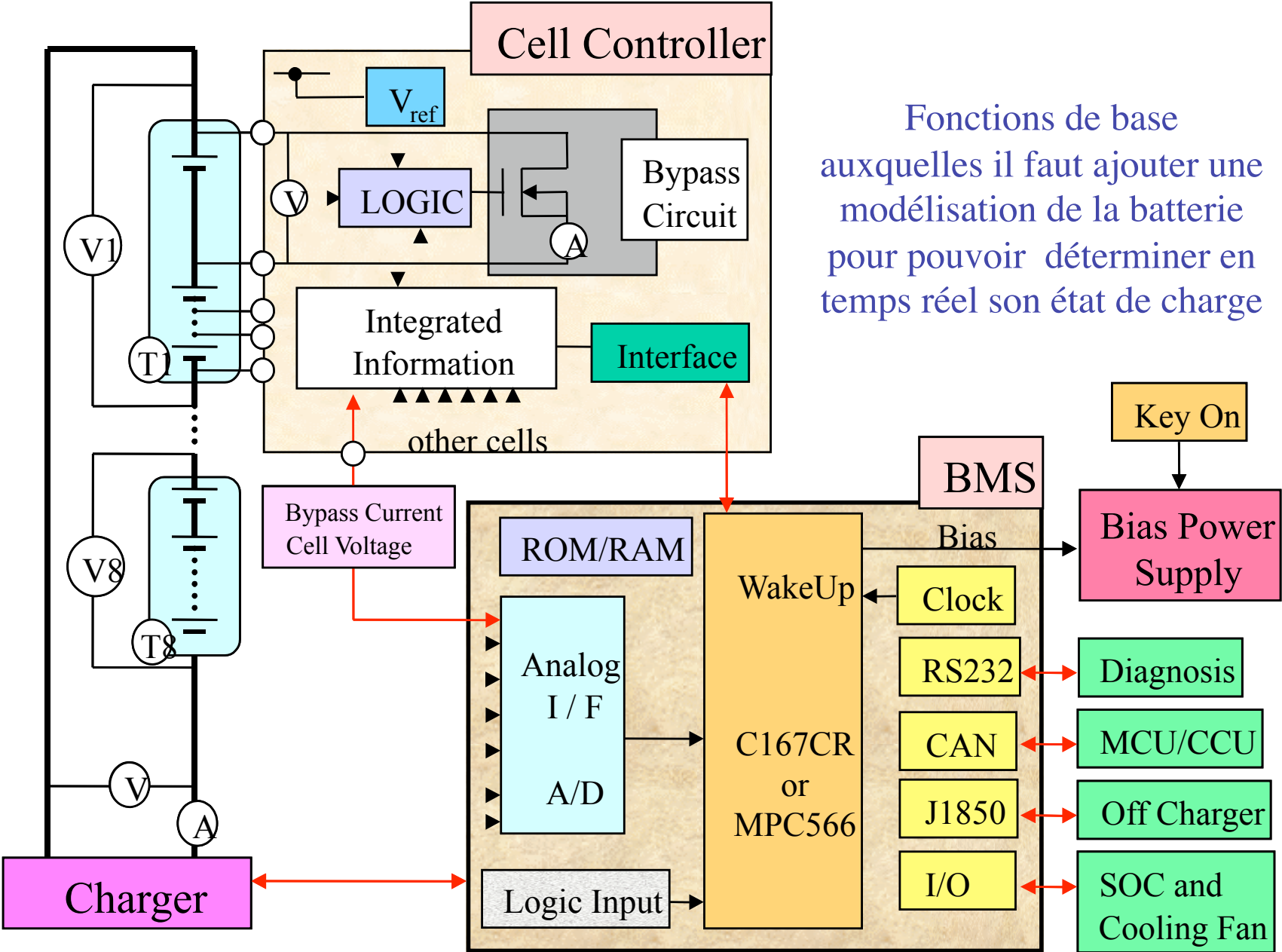
Contrôle thermique : le BTM (Battery Thermal Management)

Contrôles de température batterie, avec actions sur l'utilisation (modes dégradés,..)

Thermalisation naturelle ou active, par circulation de fluide, gaz ou liquide
ou par contact avec un élément refroidi.

BMS +BTM => + 25 – 30 % sur poids et prix / cellule

Architecture de BMS



Fonctions de base
 auxquelles il faut ajouter une
 modélisation de la batterie
 pour pouvoir déterminer en
 temps réel son état de charge

Module GAIA au Mondial Paris 2008

Module 96V- 40Ah

30 éléments INR 60232 3,2V - 40Ah

au LiFePO₄,

Batterie pour QUICC : 288 V-80 Ah

obtenue avec 6 modules en 2P-3S

(mise en série de 3 assemblages de 2 modules en parallèle)

élément 60232 : 128 Wh dans 0.65L => 200 Wh/L

module: $3,84 \text{ kWh}/25 \times 45 \times 32 \text{ cm}^3 = 40\text{L} \Rightarrow < 100 \text{ Wh/L}$

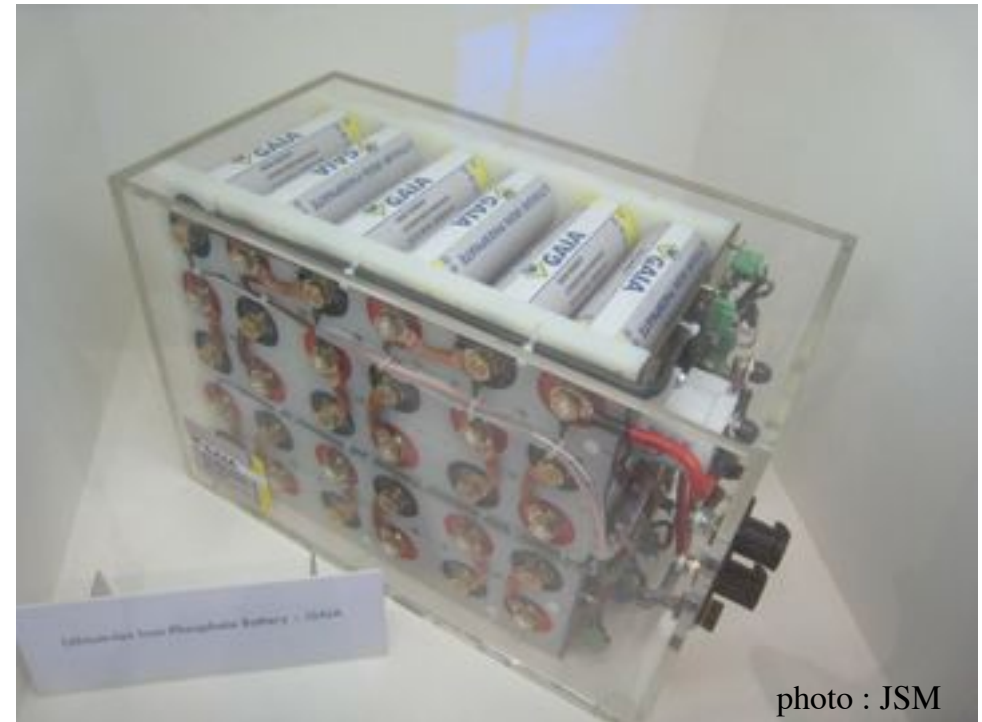
(éléments LiFePO₄ autour de 100 Wh/kg)

Eléments INR 60232 au Li(NiCo)O₂

- d'énergie : 60 Ah : 144 Wh/kg, 374 Wh/L ; 1800 W/kg, 4680 W/L,; 30A continu, 60A Max, 900A/10s,

- de puissance: 45 Ah : 105 Wh/kg, 281 Wh/L ; 2510 W/kg, 6760 W/L; 90A continu, 270A Max, 1300A/10s

(400 cycles à 80% de DOD 80%; 1000 cycles à 60%)



Dow - Kokam



Paris, Mondial 2010

Cellules type NCM (150 Wh/kg)

Prototype de pack 7 kWh,
70 kg, 66L



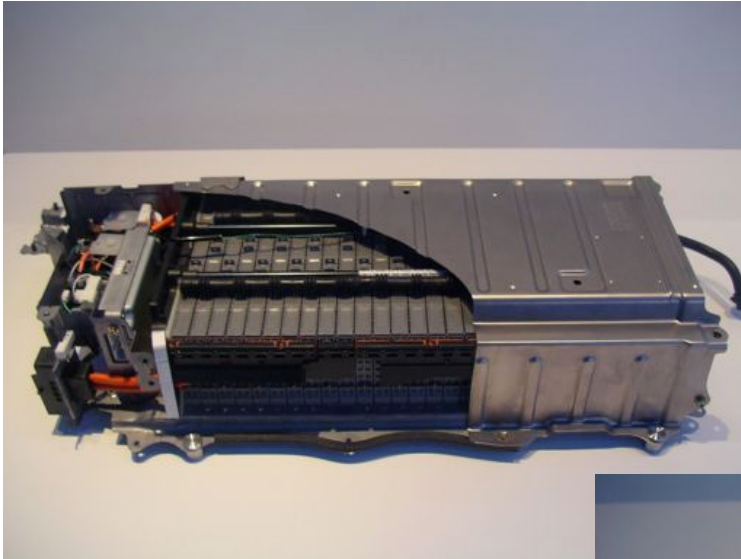
Leaf de Renault-Nissan



24 kWh

type LiMn_2O_4 + NCM; éléments de 20Ah environ, en « softbag »
parallélisés dans boîtiers de protection métallique
caisson étanche avec dissipation naturelle par les parois

Toyota Prius

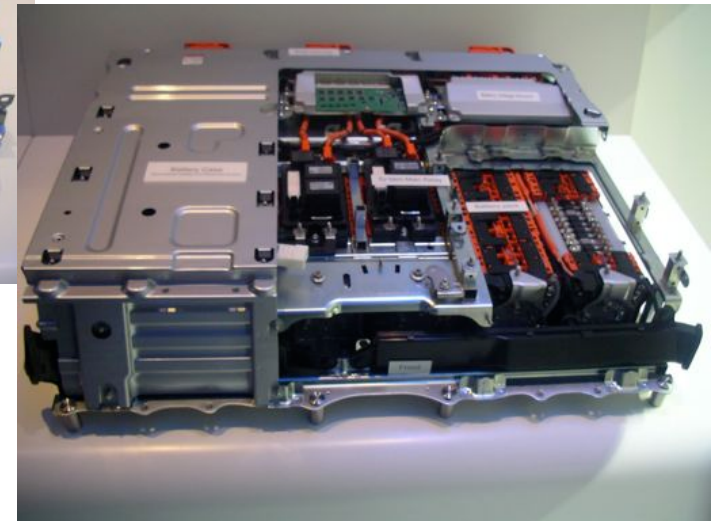


2003, HEV
NiMH
1,3 kWh, 82 kW
l-h-p = 100x25x35 cm³
(1.200.000 ventes)



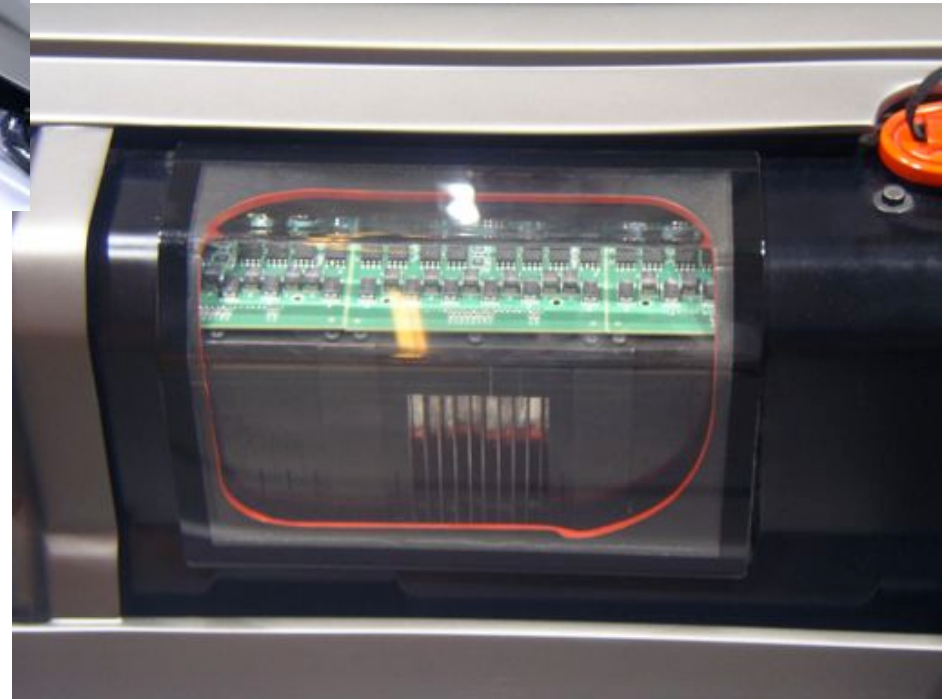
2009, HEV, NiMH
1,3 kWh 100 kW
l-h-p = 100x25x35 cm³ ?
620.000 ventes

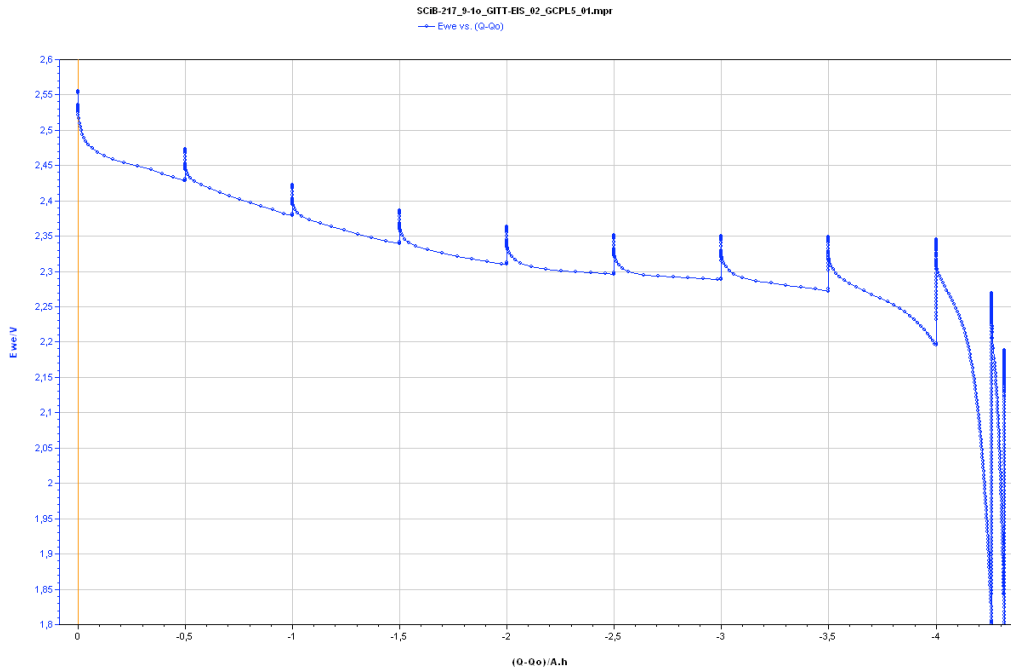
2009, PHEV, Li-ion
l-h-p = 100x25x80 cm³ ?
5,2 kWh 10 kW



Volvo

Paris, Mondial 2010





Systeme à charge rapide

LiCoO₂ / LTO

Noter le plateau de potentiel à 2,35V en fin de décharge correspondant aux plateaux à 3,90 V de Li_(0.7-1)CoO₂ et à 1,55V de Li₍₄₋₇₎Ti₅O₁₂ (mesures à RT)

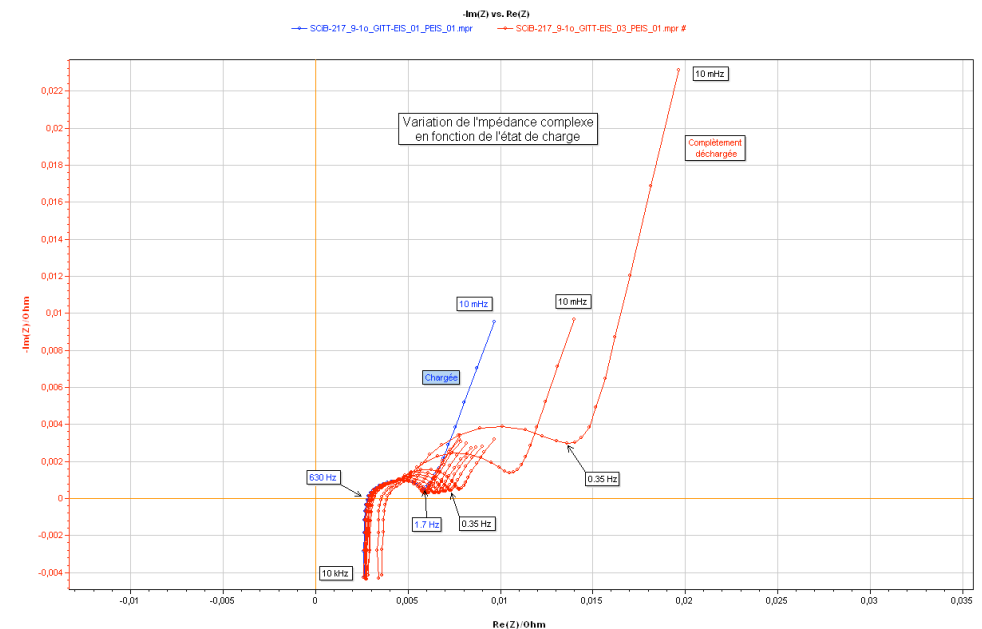
Impédance variable mais très faible
jusque 95% de DOD

$$R_d(10s) = 10 \text{ m}\Omega$$

cellule de 4 Ah

$$R_d(10s) \cdot Q = 40 \text{ mV.h}$$

Batterie de puissance



Batteries à recharge rapide

Origine de la limitation de la vitesse de charge :

atteinte du potentiel de dépôt de Li métal sur l'électrode négative

Solution : composé de négative à plus haut potentiel que le graphite (0,02 – 0,2V), mais alors au détriment du potentiel de la cellule et donc de l'énergie spécifique.

- Carbone durs, plage des 0,3 <-> 0,5V vs Li⁰
- Titanate de lithium $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ <-> $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ plateau biphasé à 1,5V vs Li⁰

Tensions des cellules au LTO

2,7 <-> 2,3 V avec LiCoO_2 ou LiMn_2O_4 ; 2,0 <-> 1,8V seulement si LiFePO_4

=> Faible énergie spécifique, autour de 70 Wh/kg et 50 Wh/kg

Avantages

pas de formation de couche de passivation sur la négative (à 0.8V vs Li métal)

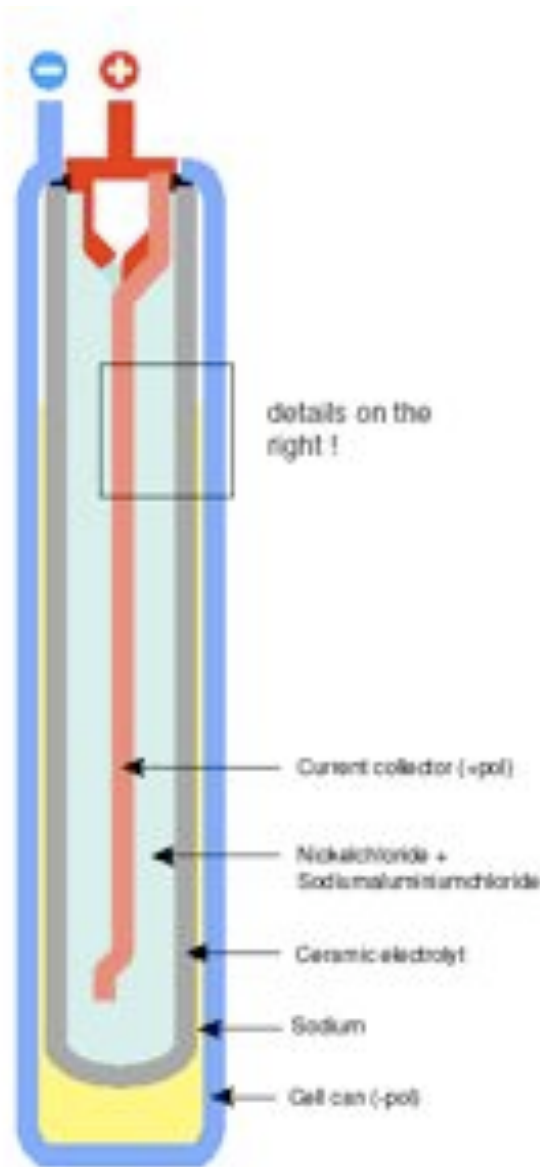
=> Forte surtension possible à la recharge, recharge rapide (80% en qlqs 5 mn)

=> Très grande cyclabilité (> à 10000 cycles avec certaines positives)

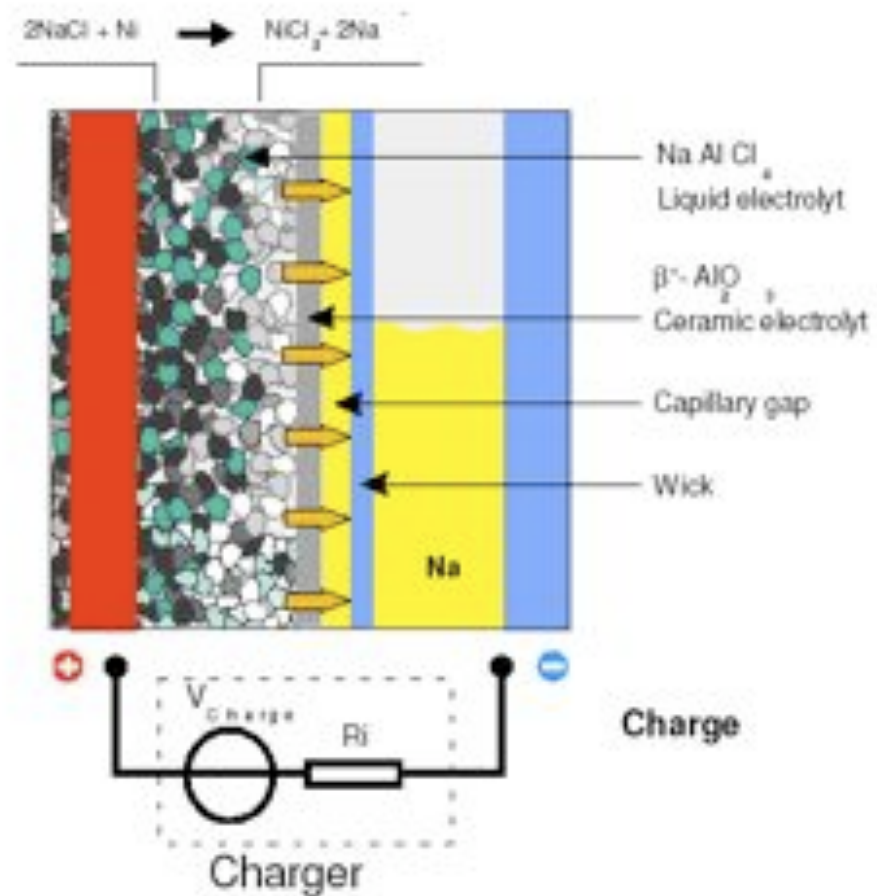
Batteries ZEBRA : Sodium-Chlorure de Ni

Principe : $2 \text{NaCl} + \text{Ni} \rightleftharpoons \text{NiCl}_2 + 2\text{Na}$
 tension moyenne : 2,5V

fonctionne à haute température (300-350°C)
 avec électrolyte solide (Alumine-β au sodium)



38 Ah/élément



Batteries ZEBRA (MES-DEA)

Pack 20 kWh 263 V - 76 Ah
constitué de 204 cellules en 2P-102S

177 kg (116 Wh/kg et 137 Wh/L)

Consommation de maintien de la température : <100W, environ 10% par jour

=> énergie utile 17 kWh
puissance nominale 13 kW (113 W/kg)

Inconvénients :

10% de “pertes” pour maintien de la température au repos
mais parfait pour applications à usage “permanent” (La Poste,.....)

Avantages importants :

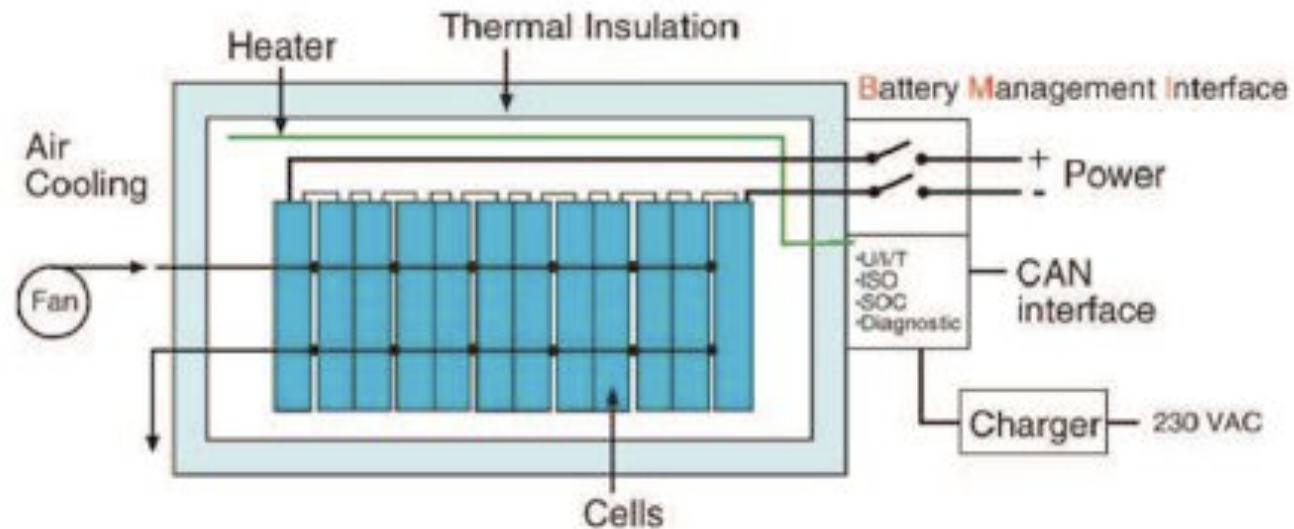
BMS simplifiée (pas d'équilibrage de cellules)
très bon niveau de sécurité
très peu sensible à température extérieure

Défaillance : par CC de cellule, ne bloque pas le fct. (si nombre limité)

Batterie ZEBRA



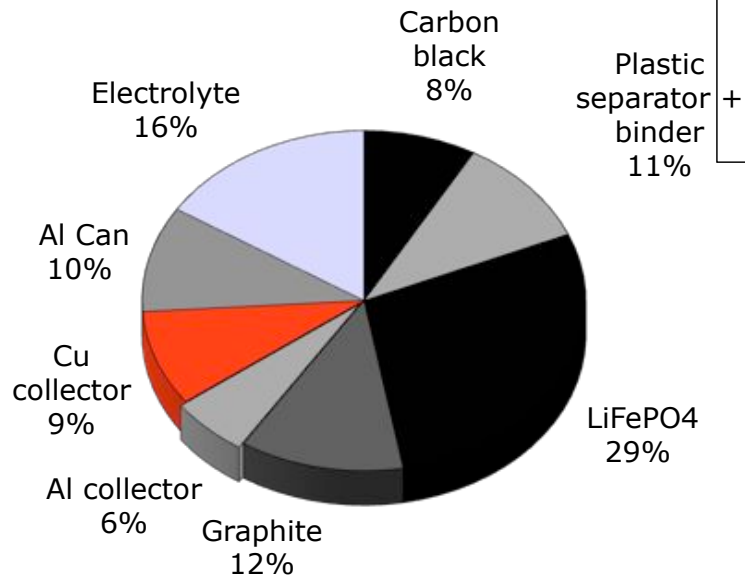
Pack des cellules dans une enceinte à double parois sous vide avec “mousse” isolante



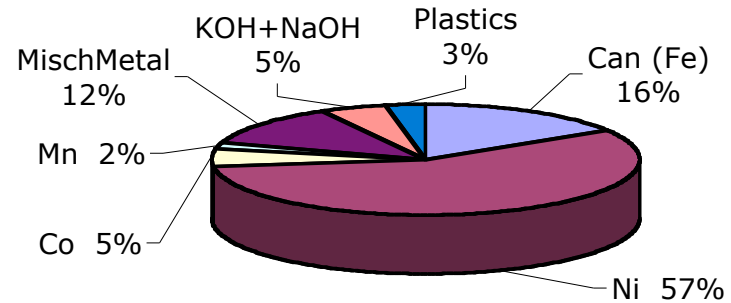
Fin de vie, recyclage

Composition des batteries

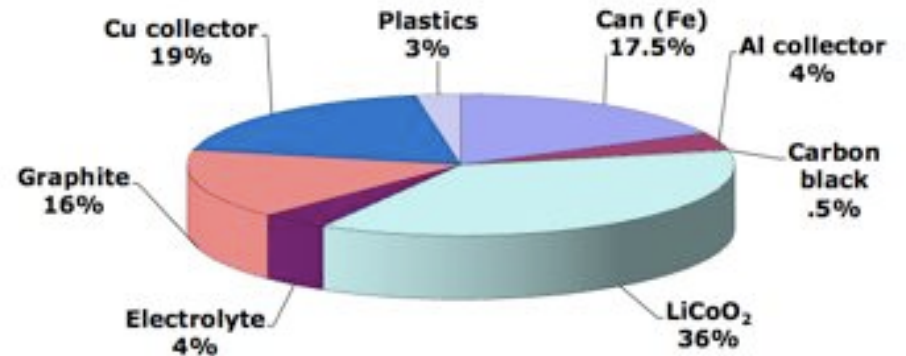
w% content of a LFP battery



w% content of a NiMH battery



w% contents of a LiCoO₂ based battery



Recycling of Ni-MH and Li-ion batteries

Recycling of Lead-acid batteries has been performed for long with a specific process, and accounts for 90% of the refined lead production. Ni-MH and Li-ion batteries can be recycled using two different processes, still in progress:

Pyrometallurgy

- 1- High T melting with addition of carbon as reducing agent and exhaust gases treatment,
- 2- Recovery of ferro-nickel alloys and of (Al, Ca, Cu, RE,...) containing slag.

Advantages : simple; cheap; co-treatment of Ni-MH and Li-ion; energetic valorization of plastics; neither dioxin nor furans, thanks to very high T.

Drawbacks : large amounts of slag; loss of REs in NiMH, and Li and Co in Li-ion batteries.
Problematic for phosphorus compounds.

Hydrometallurgy

- 1- Shredding and deactivation of the batteries
- 2- Magnetic separation (plastics/steels).
- 3- Wet process with acid leaching, giving metals salts in solution, followed by electro-winning for some metals.

Advantages: No slag; no gas emissions; recovery of valuable metals including Li; process adaptable for phosphorus compounds.

Drawbacks : cost significantly higher than that of pyrometallurgy.

Most probably LiFePO_4 based batteries should take over rapidly, mainly due to a much better intrinsic safety level compared to other types of Li-ion based batteries. Then the benefit of the recycling of lithium batteries will decrease due to the low added value of LiFePO_4 .



SHANGHAI, 2007