



# Table des matières

---

<b>Préface</b>	13
<b>Chapitre 1 • Introduction</b>	15
<i>Thierry Priem ; Sébastien Martinet ; Frédéric Le Cras ; Didier Bloch</i>	
1 Bref historique des piles et accumulateurs	20
2 Généralités sur les accumulateurs Li-ion	22
Bibliographie	25
<b>Chapitre 2 • Matériaux d'électrode positive des accumulateurs « lithium-ion »</b>	27
<i>David Peralta ; Frédéric Le Cras ; Jean-Baptiste Ducros ; Carole Bourbon ; Jean-François Colin ; Sébastien Patoux</i>	
1 Matériaux d'électrode positive de structure « spinelle »	28
1.1 Description de la structure cristallographique spinelle	29
1.2 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ (LMO), un matériau d'électrode « 4 volts » à « bas-coût » pour accumulateurs de puissance	30
1.3 Les spinelles de manganèse fonctionnant à haut potentiel – spinelles « 5 volts » « LNMO »	33
2 Matériaux d'électrode positive de structure lamellaire	35
2.1 Généralités sur les oxydes lamellaires	35
2.2 Le « LCO » : $\text{LiCoO}_2$	36
2.3 Les NMC : $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$	39
2.4 Les « NCA » : $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$	43
2.5 Les oxydes lamellaires surlithiés	44

3	Matériaux d'électrode positive de structure olivine	47
3.1	LiFePO <sub>4</sub> : principaux avantages et inconvénients	48
3.2	État de l'art mondial	49
	Bibliographie	53

### **Chapitre 3 • Matériaux d'électrode négative** 63

*C. Haon ; C. Barchasz ; P. Azais*

1	Matériaux actifs d'électrode négative : différentes solutions	63
1.1	Intercalation	65
1.2	Conversion	65
1.3	Formation d'alliages	66
2	Carbone	67
2.1	Historique	67
2.2	Intérêt	68
2.3	Relations entre caractéristiques structurales et performances	69
3	Le silicium	72
3.1	Mécanismes de (dé)lithiation	72
3.2	Mécanismes de dégradation	73
3.3	Voies d'amélioration des matériaux	75
4	Lithium métal	76
	Bibliographie	78

### **Chapitre 4 • Matériaux d'électrode organiques** 83

*P. Poizot ; S. Sadki ; T. Gutel*

1	Introduction	83
2	Les différentes familles de matériaux organiques	85
2.1	Systèmes $\pi$ -étendus (polymères dits « conducteurs »)	85
2.2	Les radicaux stables	87
2.3	Organodisulfures & thioéthers	88
2.4	Fonctions carbonyles incorporées à un système $\pi$ -conjugué	88
2.5	Amines aromatiques	89
3	Stratégies d'amélioration à l'échelle des matériaux	90
3.1	Greffage sur support inorganique ou organique	90
3.2	Structures organiques discrètes polyanioniques	92
4	Conclusion	93
	Bibliographie	94

### **Chapitre 5 • Électrolytes et séparateurs** 101

*Jean-Frédéric Martin ; Djamel Mourzagh ; Thibaut Gutel ; Hélène Rouault*

1	Électrolytes liquides	102
---	-----------------------	-----

1.1	Sels de lithium et solvants organiques	102
1.2	Sels de lithium et liquides ioniques	107
2	Séparateurs	108
2.1	Les propriétés des séparateurs	108
2.2	Le marché des séparateurs	109
2.3	Coût et sécurité	110
	Bibliographie	111

## **Chapitre 6 • Accumulateurs Na-ion : doit-on/peut-on remplacer le lithium ?** 113

*Loïc Simonin ; Virginie Simone ; Sébastien Martinet ; Laure Monconduit*

1	Problème posé	114
1.1	Ressources en lithium et coût des batteries Li-ion	114
1.2	Vers une batterie « 100 % éléments abondants » ?	116
2	Descriptif de la technologie/points difficiles à surmonter	118
2.1	Bref historique	118
2.2	Principe de fonctionnement	118
3	État de l'art dans le monde	119
3.1	Matériaux d'électrodes négatives	119
3.2	Matériaux d'électrodes positives	123
3.3	Électrolytes et interfaces	125
4	Performances en système complet	126
5	Perspectives	127
5.1	Approche bas coût	127
5.2	Approche haute puissance	128
	Bibliographie	129

## **Chapitre 7 • Accumulateurs métal-soufre** 135

*C. Barchasz ; F. Le Cras ; F. Perdu ; R. Dedryvère*

1	Descriptif des technologies métal-soufre	135
1.1	Avantages et positionnement des accumulateurs métal-soufre	135
1.2	Fonctionnement des accumulateurs métal-soufre	137
1.3	Accumulateurs (Li,Na)-ion soufre	138
2	État de l'art et performances	139
2.1	Cartographie des acteurs	139
2.2	Compréhension des mécanismes mis en jeu	140
2.3	Stratégies de développement	142
2.4	Batteries métal-soufre à électrolyte solide	146
2.5	Acteurs industriels	147
3	Perspectives et applications	148
	Bibliographie	149

<b>Chapitre 8 • Accumulateurs « tout-solide »</b>	153
<i>F. Le Cras ; V. Tarnopolskiy ; C. Barchasz ; R. Bouchet ; D. Devaux</i>	
1 Introduction et problématique générale	153
2 Familles des conducteurs ioniques solides	155
2.1 Électrolytes solides polymères	156
2.2 Électrolytes solides céramiques et verres	159
2.3 Électrolytes solides hybrides	163
3 Stabilité électrochimique des électrolytes solides	165
4 Systèmes complets	166
5 Acteurs académiques et industriels	167
5.1 Positionnement de la recherche française	168
Bibliographie	168
<b>Chapitre 9 • Supercondensateurs : du matériau au composant</b>	179
<i>P. Azais</i>	
1 Introduction	179
2 Principe de fonctionnement	181
2.1 Calcul de la capacité	182
2.2 Calcul de la résistance	183
3 Le cœur de la technologie carbone/carbone	186
3.1 Design d'électrode et ses constituants	186
3.2 Électrolyte	200
3.3 Séparateurs	212
4 Systèmes hybrides	214
4.1 Technologie carbone active/MnO <sub>2</sub>	217
4.2 Technologie oxyde de plomb/carbone activé	218
4.3 Technologie hydroxyde de nickel NiOOH/carbone activé	218
4.4 Technologie graphite/carbone activé issue du Li-ion	219
Bibliographie	222
<b>Chapitre 10 • Supercondensateurs : du composant au module</b>	243
<i>P. Azais</i>	
1 Design des composants	243
1.1 Composants de faible capacité	244
1.2 Composants de forte capacité	246
2 Design des modules et systèmes	251
2.1 Modules à base de cellules de type rigide	252
2.2 Modules de forte capacité à base de cellules souples	257
2.3 Modules de forte capacité fonctionnant en milieu aqueux	259
3 Conclusions et perspectives	260
Bibliographie	262

<b>Chapitre 11 • Caractérisation des performances électriques des accumulateurs Li-ion</b>	265
<i>A. Delaille ; N. Guillet ; R. Tessard ; B. Pilipili Matadi</i>	
1 Caractérisation des performances électriques de cellules individuelles	266
1.1 Tests à réception	266
1.2 Tests de performances en début de vie	267
1.3 Tests de performances en vieillissement	272
2 Mesures de résistances de cellules individuelles	275
2.1 Introduction	275
2.2 Comment définir une résistance interne ?	275
2.3 Différentes méthodes de mesure de résistance interne	276
2.4 Conclusion	289
Bibliographie	290
<b>Chapitre 12 • Caractérisation microstructurale et physico-chimique des matériaux de batterie</b>	293
<i>S. Genies ; A. Boulineau ; A. Benayad ; C. Chabrol ; J.F. Martin ; D. Brun-Buisson ; X. Fleury ; L. Daniel ; J.F. Colin ; M. Bardet ; S. Lyonnard ; S. Tardif ; F. Lefebvre-Joud ; Eric de Vito</i>	
1 Introduction : la caractérisation pour comprendre la réponse électrochimique d'une batterie	294
2 Analyse des mécanismes associés à une perte de lithium échangeable	297
2.1 Formation de la SEI et précipitation de Li métal sur une électrode négative	297
2.2 Perte de la teneur en Li d'une électrode positive	300
3 Analyse des transformations de phase qui limitent la mobilité du lithium	303
3.1 Modification microstructurale d'une électrode positive	303
4 Blocage mécanique, obstruction, décohésion et perte du contact électrique	304
4.1 Perte de capacité d'électrodes graphite en cyclage à basse température	304
4.2 Dépôts exogènes	305
5 Dégradation de l'électrolyte	306
Bibliographie	308
<b>Chapitre 13 • Procédés de fabrication des électrodes et des cellules</b>	311
<i>G. Claude ; N. Mariage ; W. Porcher ; Y. Reynier ; D. Sotta ; F. Rouillon</i>	
1 Principes généraux	311
2 Formats d'accumulateurs	313
3 Méthodes de fabrication des électrodes	317

3.1	Formulation d'une électrode	317
3.2	Réalisation d'une encre	317
3.3	Électrodes	319
3.4	Calandrage	321
4	Méthodes de fabrication des cellules	321
4.1	Étape de refente	321
4.2	L'assemblage	321
4.3	Le remplissage	323
4.4	La formation	324
5	Composition des cellules et éléments de coût	324
6	Procédés en développement/perspectives	325
7	Conclusion	326
	Bibliographie	326

## **Chapitre 14 • Système batterie et gestion associée - BMS** 329

*L. Garnier ; J. Dauchy ; D. Chatroux ; D. Gevet ; G. Despesse*

1	Architecture d'un système batterie	330
2	Système batterie dans son environnement	332
2.1	Pôle « moins » du pack relié à la masse mécanique	333
2.2	Pack batterie isolé de la masse mécanique	333
2.3	Impact de l'isolation ou non du pack batterie sur le choix des chargeurs	334
3	Éléments de puissance associés au pack batterie	335
3.1	Conducteurs/fils	335
3.2	Fusibles	336
3.3	Contacteurs	336
3.4	Précharge	337
3.5	Connecteurs	337
3.6	Sectionneur	338
4	Un BMS aux multiples fonctions	338
4.1	Différentes architectures électroniques de BMS	339
4.2	Gestion de la sécurité du pack batterie	341
4.3	Gestion des états du pack batterie	342
4.4	Équilibrage du pack batterie	342
4.5	Gestion thermique du pack batterie	343
5	Conception et fabrication des packs batteries	346
5.1	Conception mécanique	346
5.2	Assemblage des modules	347
5.3	Assemblage final du pack	348
6	Exemples d'innovation sur des systèmes batteries	349
6.1	Exemple 1 : la batterie commutée	349

6.2 Exemple 2 : architecture système permettant la suppression de la batterie auxiliaire	351
Bibliographie	353

**Chapitre 15 • Définition des algorithmes d'état d'un système batterie et méthodes de calcul associées** 355

*V. Heiries ; P.-H. Michel ; A. Delaille ; F. Karoui*

1 Définitions des indicateurs d'état des batteries	356
1.1 L'état de charge	356
1.2 L'état d'énergie	356
1.3 L'état de santé	357
1.4 L'état de fonction	357
1.5 L'état de sécurité	358
2 Méthodes de diagnostic des batteries	358
2.1 Estimation du SOC	359
2.2 Exploitation du filtre de Kalman pour l'estimation du SOC	364
2.3 Estimation de la capacité	366
2.4 Méthode de diagnostic alternative	367
Bibliographie	369

**Chapitre 16 • Normes et sécurité** 371

*P. Azais ; P. Kuntz*

Introduction	371
1 Phénomènes mis en jeu en conditions abusives	372
1.1 Phénomènes mis en jeu à l'échelle de l'accumulateur	374
1.2 Phénomènes mis en jeu à l'échelle du module et du pack	378
2 La réglementation	380
3 Les normes	383
4 Essais et analyses complémentaires	390
5 Solutions pour améliorer la sécurité aux différentes échelles	391
5.1 Amélioration des composants au sein de l'accumulateur	391
5.2 Dispositifs de sécurité au niveau de l'accumulateur	397
5.3 Dispositifs de sécurité au niveau du module et du système batterie	399
6 Conclusions et perspectives	403
Bibliographie	404

**Chapitre 17 • Recyclage des batteries Li-ion** 411

*E. Billy ; M. Chapuis ; D. Meyer*

1 Les éléments de contexte	411
2 Tête de procédé	414

3	Cœur de procédé (séparation – valorisation)	414
3.1	Pyrométallurgie	414
3.2	Hydrométallurgie	415
4	Conclusion	423
	Bibliographie	424

**Chapitre 18 • Impacts environnementaux et analyse du cycle de vie (ACV) des batteries Li-ion** 431

*Élise Monnier ; Fabien Perdu*

1	Pourquoi s'intéresser aux impacts environnementaux des batteries ?	432
2	Comment quantifie-t-on les impacts environnementaux des accumulateurs ?	433
3	Quels sont les principaux impacts des batteries lithium-ion ?	434
3.1	...sur le changement climatique	435
3.2	...sur la consommation d'énergie	435
3.3	...sur la consommation de ressources abiotiques	437
3.4	... sur les impacts d'acidification, d'eutrophisation et de toxicité	439
4	Quelles sont les sources de ces impacts ?	441
5	Recommandations d'écoconception	444
	Bibliographie	446

**Chapitre 19 • Applications et marchés – coût d'usage** 449

*L. Garnier ; D. Chatroux ; F. Perdu ; B. Béranger ; F. Le Cras ; S. Martinet ; D. Bloch*

1	Éléments généraux d'analyse de marché – Focus sur le marché des véhicules électrifiés	449
2	Problématique du coût d'usage	452
	Référence	456

**Conclusion** 457

*Sébastien Martinet ; Thierry Priem ; Frédéric le Cras ; Didier Bloch*

**Glossaire** 461

**Les coordinateurs** 465

**Les contributeurs** 467