

Applications présentes et futures des batteries

Anne de Guibert

Résumé Les batteries nous sont devenues incontournables et vont continuer à connaître une croissance soutenue. Celle au plomb reste la plus vendue mais les batteries lithium-ion se développent plus vite et ouvrent plus de perspectives de nouvelles applications. Cet article présente les avantages et limites des systèmes et leurs applications.

Mots-clés Batteries, stockage de l'électricité, voitures hybrides et électriques, énergies renouvelables.

Abstract Present and future applications of batteries

Batteries are key devices in our civilization and will continue to have a steady growth in the next decade. The lead-acid batteries still have the largest market share, but lithium-ion batteries have the fastest growth and open the most interesting perspectives for new applications. This paper presents advantages and limits of the various systems and their applications.

Keywords Batteries, electricity storage, hybrid and electric vehicles, renewable energy.

Les batteries (stockage électrochimique) constituent une forme de stockage de plus en plus répandue du fait de sa grande flexibilité, d'un stockage possible de quelques Wh pour un téléphone à plusieurs MWh pour la stabilisation d'un réseau intelligent (« smart grid »), en passant par les véhicules électriques ou hybrides. Il en résulte un marché en forte croissance.

Les facteurs de croissance les plus importants sont le développement des classes moyennes dans les pays émergents et leur urbanisation, le développement des outils de communication portables, et la prise de conscience environnementale conduisant à l'introduction d'énergies renouvelables intermittentes dans les réseaux électriques.

Avantages et limites des différents systèmes d'accumulateurs face aux applications

Les différents systèmes et leurs propriétés principales sont rappelés dans le *tableau*.

Batteries au plomb

Le plomb reste en 2015 la technologie de batteries dominante, à la fois en volume et en valeur. Son premier avantage est son coût le plus bas associé à sa facilité de recyclage. Déjà absent du marché des portables, on commence à voir ses limites face aux nouveaux besoins automobiles. La consommation électrique des véhicules utilisant un moteur à combustion interne (ICE, « internal combustion engine ») augmente, ce qui sollicite davantage les batteries et abaisse la durée de vie. Les fabricants de batteries au plomb ont réagi et proposé des améliorations : alliages de grille plus résistants à la corrosion, matière active positive plus dense, plaques comprimées, éléments spiralés, ajout de plus de carbone dans l'électrode négative... Toutes ces améliorations sont efficaces jusqu'à un certain point et devraient permettre au plomb d'occuper le marché des voitures avec la fonction « stop-and-start » au prix toutefois d'un certain raccourcissement de la durée de vie. Un problème inhérent à la technologie : la durée de vie des batteries au plomb est mauvaise lorsqu'elles sont en permanence dans un état de charge partielle, ce qui est typiquement le cas

des voitures hybrides. Les batteries « se sulfatent » selon l'expression consacrée : les cristaux de plomb formés par la réaction de décharge grossissent au fil du temps et deviennent impossibles à recharger. Enfin, leur poids les rend inutilisables pour les voitures électriques. Même le marché des batteries de démarrage des voitures haut de gamme commence à passer au lithium-ion au Japon.

Ces limites n'empêchent pas les batteries au plomb d'occuper une position dominante dans les applications stationnaires où elles restent chargées presque en permanence, ou dans des applications de traction pour des véhicules utilitaires comme les chariots élévateurs ou les véhicules d'aéroport.

Batteries alcalines : nickel-cadmium (Ni-Cd) et nickel-hydrure métallique (Ni-MH)

Les petites batteries alcalines ont eu leur heure de gloire au tout début des marchés portables grâce à leur bonne cyclabilité : les premiers téléphones portables utilisaient des batteries Ni-Cd puis Ni-MH. Le Ni-Cd est totalement sorti des marchés portables pour une raison d'obsolescence technique face au lithium-ion. Le couple Ni-MH est sorti du marché des téléphones et ordinateurs mais reste très présent sous le nom impropre de « piles rechargeables ». Ces produits se caractérisent par une très bonne énergie volumique et une durée de vie éminemment variable selon leur pays d'origine et l'usage auquel ils sont destinés (jouets, téléphones fixes, photo...).

Les batteries alcalines ont une place de choix dans les marchés industriels : elles sont robustes, sûres et supportent bien le cyclage. Le Ni-Cd est indifférent à la décharge profonde, peut être transporté à tension nulle (shunté) et satisfaire aisément toutes les règles de sécurité internationales de l'aviation pour le transport des batteries. Il vieillit progressivement sans mort subite. Il est un candidat idéal pour fournir l'énergie dans des applications où la sécurité est primordiale (trains, avions, plates-formes pétrolières, centrales nucléaires...). La récupération des produits industriels en fin de vie permet le recyclage du cadmium. Le Ni-Cd industriel a néanmoins quelques limites : son énergie volumique est basse et il nécessite de la maintenance périodique (limitée

Les différents systèmes d'accumulateurs.

*Nombre de cycles 80-100 % de décharge, température ambiante ou nominale, basse puissance. **HEV : véhicule hybride ; VE : véhicule électrique ; PHEV : véhicule hybride rechargeable (« plug-in »).

Système	Caractéristiques (éléments)		Applications		
	Énergie (Wh/kg)	Cycles*	Portable	Transport vert	Stationnaire
Plomb acide	25-35	70 (SLI) à 1 000 (traction)	non	Limité au démarrage et stop-and-start	oui
Ni-Cd	40-50	300-1 000	fini	non	oui
Ni-MH	55-75	300-1 000	décroissant	HEV**	oui
Li-ion	150-274	300-3 000	oui	HEV, PHEV, VE**	oui
Li métal-polymère	130	1 000	non	VE**	oui
Na-S	110	> 1 000	non	non	oui
Na-NiCl₂	100-110		non	camions	oui

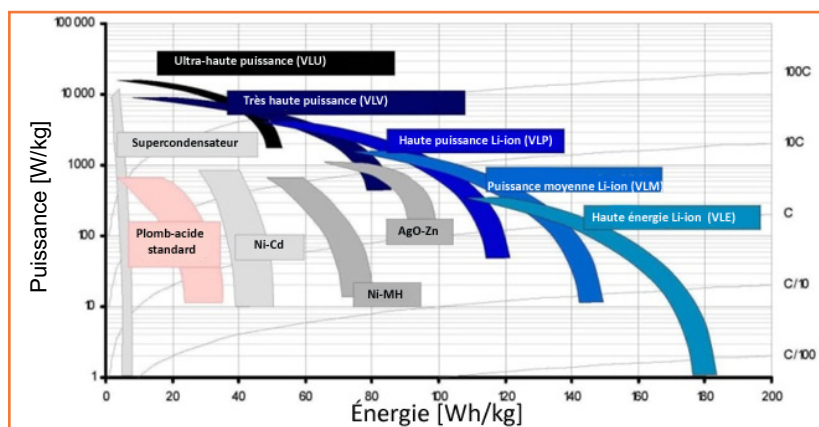


Figure 1 - Diagramme de Ragone.

mais pas nulle). Dans certaines applications, un phénomène d'effet mémoire oblige à une décharge totale et à un reconditionnement.

Les batteries industrielles Ni-MH ont sur le Ni-Cd les avantages d'une excellente énergie volumique, d'une bonne sécurité, d'être sans maintenance. Elles ont pour inconvénient d'être plus coûteuses que le Ni-Cd et d'utiliser comme matière active d'électrode négative des alliages de terres rares dont l'approvisionnement (principalement en provenance de Chine) peut être soumis à des quotas. Il peut sembler aujourd'hui stratégiquement plus intelligent de mettre les terres rares dans les aimants des moteurs d'éoliennes ou les LED plutôt que dans des batteries où une solution alternative est souvent possible. Malgré ce souci, la croissance du Ni-MH se poursuit.

En raison de leur coût, les ventes de batteries alcalines industrielles n'ont jamais dépassé 10 % des ventes du plomb.

Lithium-ion

Le lithium-ion s'impose par ses performances : meilleure énergie spécifique, meilleure énergie volumique, possibilité de concevoir des éléments avec des ratios énergie/puissance très variés comme le montre le diagramme énergie/puissance (dit diagramme de Ragone) (figure 1).

Quel que soit le type d'application – puissance ou énergie –, la courbe de l'élément lithium-ion enveloppe celle des autres systèmes. Les accumulateurs lithium-ion sont bien connus pour leur haute énergie, moins pour leur puissance, qui pourtant peut être aussi élevée que celle des supercondensateurs.

Parler aujourd'hui « du » lithium-ion comme un unique système est devenu aussi faux que de dire que nickel-cadmium, nickel-hydrure métallique ou nickel-zinc sont identiques parce que les trois ont un électrolyte alcalin. Les accumulateurs lithium-ion peuvent avoir des chimies assez variées avec deux points communs : d'une part les réactions de charge-décharge se font par transfert d'un ion lithium entre les deux électrodes, d'autre part toutes utilisent un électrolyte organique, mélange de carbonates cycliques et linéaires, plus un sel de lithium – le plus souvent LiPF₆ – et des additifs. Il existe aujourd'hui une demi-douzaine de chimies d'électrodes positives commercialisées et deux chimies d'électrodes négatives (graphite et titanate de lithium).

L'évolution des marchés

Le domaine « consumer »

Le marché de l'énergie pour les appareils électroniques mobiles grand public est totalement dominé par la technologie lithium-ion ; 100 % des fournisseurs sont asiatiques, essentiellement japonais et coréens avec une fabrication domestique ou chinoise. La durée de vie des produits est de 2 à 3 ans et le nombre de cycles maximum de 300. La croissance des marchés portables est de 5 à 8 % par an. La production a été de 4,5 milliards d'éléments en 2014 avec la répartition des fabricants indiquée sur la figure 2 et devrait dépasser 5 milliards d'éléments en 2015.

La production est un mix d'éléments cylindriques à boîtier rigide (ordinateurs) et prismatique mince à boîtier rigide ou souple (téléphonie, autres), les batteries étant ensuite surmoulées dans du plastique. La capacité unitaire des éléments peut varier de 1 à 20 Ah maximum. Il existe une demande générale d'augmentation de l'énergie dans le même volume : la consommation des composés électroniques baisse mais il y en a de plus en plus à alimenter. L'énergie spécifique la plus élevée obtenue à ce jour est 274 Wh/kg avec une énergie volumique record de 740 Wh/L. Il s'agit d'un élément de format 18650 pour ordinateur, de faible puissance, proposé par Matsushita. L'augmentation de la densité d'énergie a été obtenue par une utilisation optimale de l'espace intérieur des éléments et une forte diminution de la porosité des électrodes.

Pour les éléments d'énergie de petite capacité, la matière active positive de référence reste LiCoO₂ (dit LCO) malgré le coût du cobalt. On voit aussi apparaître les composés

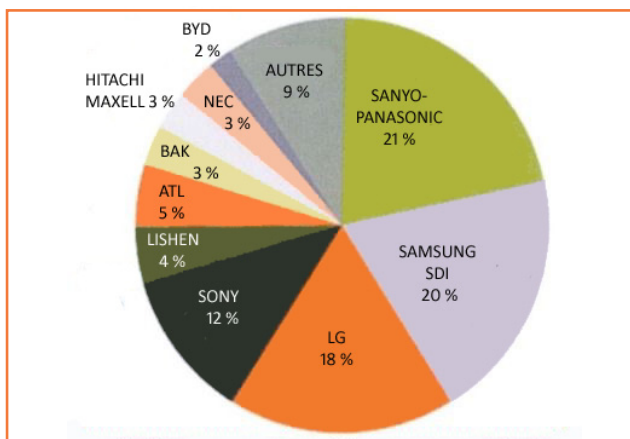


Figure 2 - Répartition des fabricants du marché de l'énergie pour les appareils électroniques mobiles grand public (dominé par la technologie lithium-ion). Source : Avicenne.

lamellaires avec remplacement partiel du cobalt par le nickel et le manganèse dans les éléments (matériaux dits NCA et NMC) et les mélanges (« blends ») de ces matériaux et de spinelles de manganèse. L'électrode négative est toujours à base de graphite. Dans les produits de dernière génération apparaît l'ajout de 2-3 % de silicium dans l'électrode négative, toujours dans le but d'augmenter l'énergie.

La chimie des batteries de puissance est différente : Toshiba propose par exemple des batteries à recharge rapide qui utilisent une électrode négative à base de titanate de lithium $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Après l'outillage portatif, elles équipent maintenant les aspirateurs ou les outils de jardin.

Le Li-ion devrait rester la référence dans les éléments portables pour les prochaines années avec une évolution permanente des matériaux et des procédés.

Applications automobiles et mobilité au sens large

La première voiture hybride, la Toyota Prius, a été lancée en 1997 avec des batteries Ni-MH. Quinze ans plus tard, le marché annuel a dépassé 1,5 millions de voitures. Toyota et le Japon font la course en tête, l'Europe est à la traîne. Les hybrides récents utilisent des batteries Li-ion de puissance. La chimie de ces batteries est différente de celle des applications portables. Le coût du cobalt est prohibitif compte tenu de la quantité de matériau nécessaire. Des mélanges LMO, NCA, NMC sont préférés avec 20-30 % de cobalt maximum.

La voiture 100 % électrique a peiné à s'imposer en raison de performances trop limitées et d'un coût trop élevé. La modification de la relation à la voiture et le mode de vie urbain dessinent maintenant un véritable marché pour les voitures électriques en ville en auto-partage ou les flottes. Il faut aujourd'hui conserver une vision réaliste et admettre que la génération des véhicules commercialisés ou en développement avancé est bâtie pour une autonomie réelle limitée à 150 km. Le développement des systèmes électroniques de gestion permet de connaître en permanence la position et la disponibilité des véhicules.

Les voitures électriques utilisent des batteries au lithium de type énergie et de puissance limitée. En France, les voitures Blue Car, Blue Cub, ou autre dénomination suivant la ville, utilisent des batteries dites « lithium polymère » où l'anode est en lithium métal et la cathode en phosphate de fer (LiFePO_4) qui présente une bonne stabilité thermique et dont le potentiel de fonctionnement est suffisamment bas pour être compatible avec le domaine de stabilité du polymère. Ces batteries fonctionnent aux environs de 80 °C, ce

qui est compatible avec un usage fréquent (la batterie n'a pas le temps de se refroidir) mais conduit à un mauvais rendement énergétique global si la voiture ne sert pas suffisamment et passe sa vie branchée sur le réseau.

Toutes les autres voitures (Renault, Nissan, Hyundai, Tesla, petits véhicules chinois...) utilisent des accumulateurs lithium-ion classiques avec des électrodes négatives de graphite et des électrodes positives dont le matériau actif est un mélange optimisé de matériaux visant à avoir le meilleur compromis coût/énergie/durée de vie. Les batteries incluent des systèmes de gestion électroniques pour connaître en permanence leur état de charge (SOC), leur état de santé (SOH) et assurer la sécurité. En 2014, les ventes mondiales ont atteint près de 200 000 voitures 100 % électriques ou « plug-in ». Le point d'interrogation actuel est l'impact de Tesla et la construction de sa « giga-factory » de batteries lithium-ion à la fois sur les volumes, les prix et les risques liés à l'effet de mode de cette voiture coûteuse. On a vu un réel démarrage du marché des véhicules hybrides et des véhicules électriques en 2014 et les analystes prévoient une accélération de la croissance à partir de 2017.

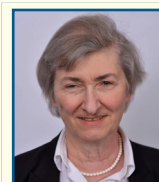
Le marché des bus et trams hybrides se développe également, avec des batteries Ni-MH ou du lithium-ion à cathode LiFePO_4 .

Applications stationnaires et associées aux énergies intermittentes (ESS)

Il existe déjà un important marché de batteries stationnaires, couvert par les batteries au plomb, pour des applications dans les domaines des télécoms, alarmes, onduleurs, secours, sites isolés. De nouveaux besoins apparaissent avec le développement des énergies renouvelables (solaire, éolien) par essence intermittentes. L'augmentation d'énergies intermittentes au-delà d'un certain seuil déstabilise le réseau électrique. Les progrès de gestion des réseaux en temps réel (« smart grids ») améliorent la stabilité jusqu'à un certain point, mais au-delà, des stockages tampons sont nécessaires pour absorber les excédents produits à certains moments et les restituer à d'autres. Les besoins sont variables : maintien de tension du réseau, stabilisation de fréquence, réduction de pics de consommation... Les batteries sont une des formes de stockage possible pour des tailles de stockage pouvant aller de quelques kWh (stockage individuel) à quelques MWh (site isolé) associées à de la fourniture d'électricité solaire. L'application se développe en commençant par des démonstrations en sites isolés (pas de réseau) ou des réseaux de mauvaise qualité ou insuffisants (Californie). Le stockage n'est pas encore économiquement viable sauf dans des zones où l'électricité est très chère. Les technologies visées pour ces applications sont le plomb, le sodium-soufre et le Li-ion. Les batteries Li-ion de puissance sont bien adaptées pour le maintien de fréquence ou de tension des réseaux ou le stockage individuel, les deux autres pour des applications d'énergie.

Pour en savoir plus

- *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, J. Garche (ed.), Elsevier, 2009, vol. 1-5.
- Goodenough J.B., Challenges for rechargeable batteries, *J. Power Sources*, 2011, 196, p. 6688.



Anne de Guibert

est Directeur de la Recherche chez SAFT*.

* SAFT, 111 bd Alfred Daney, F-33074 Bordeaux Cedex.
Courriel : anne.de-guibert@saftbatteries.com