

Zeitschrift: Bulletin Electrosuisse
Herausgeber: Electrosuisse, Verband für Elektro-, Energie- und Informationstechnik
Band: 103 (2012)
Heft: 3

Artikel: Batteries Li-ion bipolaires
Autor: Fusabla, Florence
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-857280>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 30.03.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Batteries Li-ion bipolaires

Puissance et charge rapide grâce à un matériau à base de titanate lithié

Les batteries Li-ion sont des systèmes rechargeables permettant d'atteindre de hautes densités d'énergie et donc de grandes autonomies. Des améliorations sont cependant nécessaires afin de promouvoir des systèmes sécuritaires, respectueux de l'environnement, performants et à coût réduit. Face à ces besoins, une technologie innovante a été développée, fondée sur l'association d'une architecture bipolaire et d'un matériau à base de titanate lithié, permettant d'allier puissance élevée et stabilité.

prix plus abordable que celui du système Li-ion pourtant globalement plus performant. Le coût plus réduit des cellules NiMH est principalement dû à l'existence depuis une dizaine d'années de lignes de production de masse de cellules de forte capacité.

Cependant, les principaux fabricants d'accumulateurs ainsi que les constructeurs automobiles sont de plus en plus nombreux à développer des accumulateurs Li-ion et des batteries spécifiques susceptibles de répondre à la demande de ce marché. Les premières batteries Li-ion ont ainsi fait leur apparition sur les Mercedes Classe S et BMW Série 7 hybrides en 2009.

La stratégie de la charge rapide est actuellement déployée pour réduire l'anxiété des automobilistes face à une autonomie restreinte et favoriser l'acceptation en masse du véhicule électrique. Cette option suppose de concevoir batteries et supercapacités de façon à réduire le temps de charge. Or, la charge rapide implique une dégradation des performances de la batterie en termes de durée de vie, associées à des échauffements provoqués par des régimes de charge/décharge très élevés.

Florence Fusalba

Face aux problématiques de la qualité de l'air, des émissions de CO₂ et de l'augmentation du coût du pétrole, certains constructeurs automobiles ont décidé de prendre un virage important et d'investir dans la production de véhicules électriques à grande échelle. Ces derniers sont actuellement équipés de batteries Li-ion leur permettant d'afficher une autonomie de l'ordre de 150 km, mais grâce aux développements technologiques qui devraient être atteints à court ou moyen terme au niveau international, le passage à d'autres types d'accumulateurs à très haute densité de puissance, entrouvrant la possibilité de recharges très rapides, peut être envisagé.

Par ailleurs, avec la libéralisation des prix de l'électricité en Europe et la création de la bourse de l'énergie Powernext, les prix de l'énergie électrique fluctuent dans des proportions assez larges, en particulier lors des pics de consommation.

Une des manières de répondre à cette préoccupation consiste à stocker de l'énergie, que ce soit de façon concentrée (lacs d'accumulation associés à des barrages par exemple) ou délocalisée (systèmes solaires photovoltaïques avec batteries de stockage).

La technologie Li-ion, que ce soit sous la forme de batteries installées dans les véhicules électriques ou d'éléments de stockage d'énergie dans des stations de recharge rapide, pourrait contribuer à faciliter l'intégration des énergies intermittentes dans le réseau électrique, ainsi qu'à atténuer les pics de consommation.

Situation actuelle

Le système nickel-hydrure métallique (NiMH) est le premier système commercialisé pour le stockage dans les véhicules hybrides. Il est présent sur des véhicules tels que la Toyota Prius ou encore la Honda Accord. Ce choix est guidé par un

Station de charge rapide assistée par le stockage

Pour des applications où fortes puissances, régimes élevés et longue durée de vie en cyclage sont les paramètres prépondérants et où l'énergie spécifique devient un compromis mais reste tout de même un élément nécessaire, des techno-

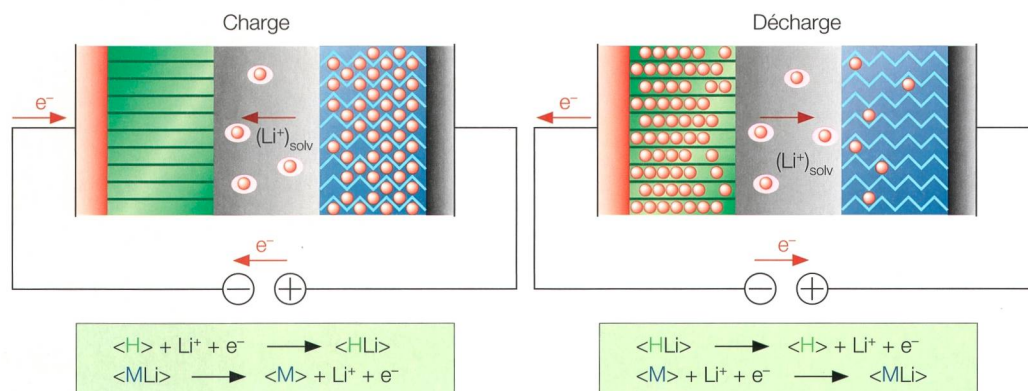


Figure 1 Schéma d'une cellule ou élément Li-ion en charge et décharge.

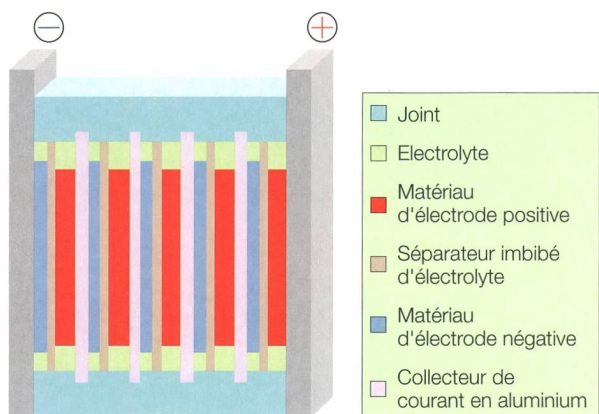


Figure 2 Architecture générale de la batterie bipolaire.

logies de batteries adaptées doivent être proposées. C'est le cas par exemple pour un bus hybride rechargé en fin de ligne, un tramway autonome sur des tronçons de lignes sans caténares (ponts, intersections, centres-villes) ou un métro autonome en interstation. Pour de telles applications, les batteries embarquées doivent se charger rapidement et les stations doivent permettre des charges de fortes puissances sans impact notable sur le réseau.

Or, les fortes puissances requises (de l'ordre de 200 kW pour recharger en 5 minutes les batteries d'un bus) impliquent justement un impact non négligeable sur le réseau et une augmentation des coûts des infrastructures du fournisseur d'électricité (câbles de sections plus importantes, ajouts de transformateurs, etc.). Un système de stockage tampon doit donc être utilisé afin de pouvoir dimensionner raisonnablement la station de charge rapide tout en lissant les pics de consommation. La batterie utilisée comme tampon se rechargera quant à elle plus ou moins lentement, selon les besoins, directement sur le réseau.

Zoom sur la technologie Li-ion

Les accumulateurs Li-ion mettent en jeu l'intercalation électrochimique réversible d'ions de lithium dans deux matériaux (figure 1) à des valeurs de potentiel différentes [1]. Ces deux matériaux actifs d'électrode sont généralement à l'électrode positive (en vert) un oxyde mixte à base de cobalt (LiCoO₂, LiNi_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,05}O₂, etc.), et à l'électrode négative (en bleu) du carbone de type graphite.

Les travaux actuels sur les matériaux actifs d'électrode (positive ou négative) pour batterie au lithium visent en particu-

lier à rechercher des compositions et des caractéristiques physico-chimiques susceptibles de repousser au mieux les limitations, notamment en termes de densité d'énergie et de puissance. Aux performances techniques requises pour les systèmes de stockage électrochimiques s'ajoutent des critères d'importance croissante, à savoir le coût, la sécurité, l'indépendance vis-à-vis de la concurrence étrangère et les marchés potentiels.

Anodes en titanate lithié

La plupart des anodes incorporées dans les batteries Li-ion actuellement commercialisées sont constituées de graphite. Celui-ci présente un potentiel électrique faible par rapport à celui du lithium (env. 0,1 V vs Li⁺/Li), ce qui permet d'assembler des batteries capables de fournir une tension relativement élevée (3,7 V dans le cas d'une cathode en dioxyde de cobalt lithié LiCoO₂). En contrepartie, dans certaines conditions, ce faible potentiel provoque le dépôt de lithium sur l'électrode, entraînant ainsi la formation de dendrites (cristaux qui croissent

avec des ramifications) qui sont susceptibles de percer le séparateur et de déclencher un court-circuit.

Ces défauts ont poussé les chercheurs à trouver des matériaux alternatifs plus sûrs et plus performants pour les électrodes négatives. Ainsi le Li₄Ti₅O₁₂ (LTO ou titanate lithié) a fait son apparition sur le marché. Il ne réagit pas avec le lithium lors des réactions de charge et de décharge. Cependant son potentiel par rapport au lithium est élevé (1,5 V): les batteries dont l'anode est fabriquée à partir de ce matériau fournissent donc une tension plus basse. De plus, sa capacité massique (175 mAh/g) est plus faible que celle du graphite (370 mAh/g).

Les batteries Li-ion bipolaires

Ce type de configuration d'accumulateur [2-8] permet la mise en série d'éléments par le biais de l'utilisation d'un collecteur de courant commun entre l'électrode positive (n) et l'électrode négative (n+1), les collecteurs de courant délimitant par ailleurs des compartiments électrolytiques distincts (figure 2). Le passage du courant d'un élément à l'autre se fait au travers du collecteur de courant, pour être finalement collecté aux plaques terminales de la batterie; ceci permet de réduire notablement la résistance interne de cette dernière et d'assurer une distribution homogène du courant (électronique et ionique). Ces caractéristiques en font une architecture de choix pour l'optimisation de systèmes fonctionnant à régime de courant élevé.

Etat de l'art

On distingue plusieurs variantes de cette architecture:

■ La technologie Li-ion bipolaire standard [9]. Il s'agit uniquement de l'associa-

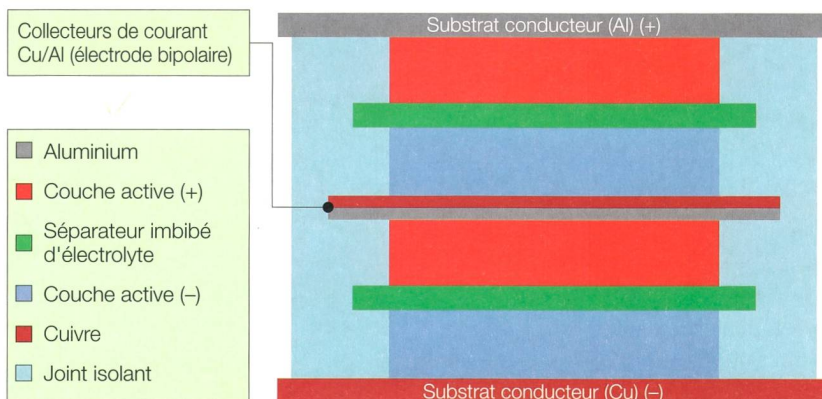


Figure 3 Technologie Li-ion bipolaire standard brevetée par Yardney Technical Products en 1994 [9].

tion d'une électrode positive monoface sur collecteur aluminium et d'une électrode négative monoface sur collecteur cuivre via l'utilisation d'un seul et même collecteur de courant bimétallique Cu/Al (figure 3). Ce système décrit par conséquent les technologies Li-ion bipolaires basées sur des matériaux d'électrodes négatives nécessitant un collecteur de cuivre, c'est-à-dire fonctionnant à bas potentiel par rapport au couple Li^+/Li , et interdisant de ce fait l'utilisation de l'aluminium comme collecteur de courant (formation d'un alliage aluminium/lithium en dessous de 0,25 V vs Li^+/Li). C'est le cas notamment des matériaux à base carbonée.

■ La technologie Li-ion bipolaire à collecteur aluminium unique (figure 4) [10-12]. Contrairement à l'approche précédente, l'idée de base réside dans l'utilisation d'un collecteur de courant bipolaire unique à base d'aluminium ou d'alliage d'aluminium. Les matériaux d'électrodes négatives sont donc sélectionnés en fonction de leur potentiel d'intercalation qui doit être supérieur à celui de l'alliage lithium/aluminium. Parmi ces matériaux, nous pouvons citer notamment le titanate de lithium (LTO), mais également de manière plus générale les autres matériaux d'électrodes négatives à haut potentiel à base d'oxyde de titane (TiO_2 , $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, etc.). Ces matériaux ont en général un potentiel d'intercalation du lithium proche de 1,5 V vs Li^+/Li conduisant à un élément Li-ion de 2,3 V avec une électrode positive standard (à base d'oxydes de cobalt).

■ L'assemblage bipolaire peut être réalisé en empilant ou bobinant les électrodes avec le séparateur dans des formats respectivement prismatiques ou cylindriques.

Aujourd'hui, un travail d'innovation préindustrielle est nécessaire pour rendre la technologie bipolaire robuste et reproductible: il est essentiellement basé sur l'optimisation du procédé d'assemblage afin de mieux maîtriser les risques de court-circuit.

Données expérimentales: le système LFP/LTO

Le LiFePO_4 (LFP) est un matériau très stable, sécuritaire sous contraintes abusives et moins cher que les matériaux à base de cobalt. Les éléments bipolaires basés sur le couple LFP pour l'électrode positive/LTO pour l'électrode négative démontrent une grande stabilité lors des tests de sécurité et de très bonnes performances à régimes de charge/décharge élevés bien qu'ils présentent l'inconvénient d'une fai-

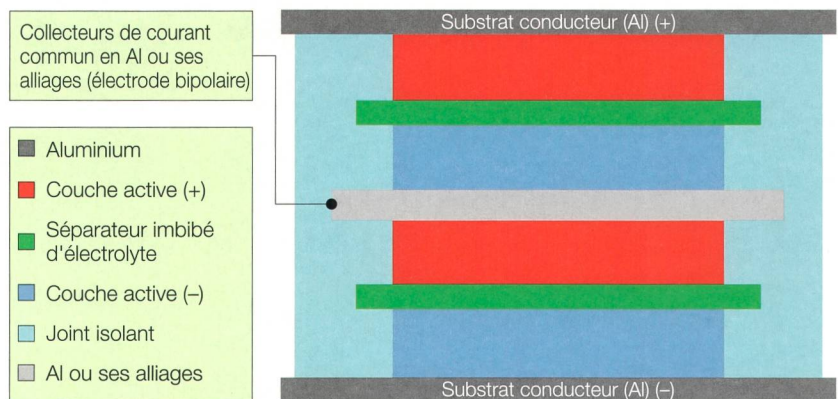


Figure 4 Technologie Li-ion bipolaire à collecteur aluminium brevetée par le CEA en 2001 [10].

ble tension de cellule (1,9 V). De plus, le couple $\text{LiFePO}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ satisfait plus de 35 000 profils micro-hybrides (cycles de charge/décharge typiques d'une application « Start & Stop », non montrés ici), tels qu'imposés pour une application dans des véhicules utilisant le « Start & Stop » (arrêt du moteur automatique), présageant ainsi une durée d'utilisation de plus de 7 ans.

Stabilité

Parmi les résultats les plus intéressants obtenus par l'architecture bipolaire utilisant la technologie LFP/LTO, on note la stabilité des performances de l'élément 15 Wh (figure 5). Ce résultat remarquable montre que la réalisation de l'architecture bipolaire peut être maîtrisée et en particulier que le verrou majeur de la technologie (la jonction d'électrolyte d'un accumulateur à l'autre) a été levé. En effet, une fuite d'électrolyte d'un compartiment à l'autre de la cellule entraînerait

l'effondrement de la capacité au bout de quelques cycles.

Sécurité

Des tests abusifs ont été réalisés sur des éléments $\text{LiFePO}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 15 Wh chez un fabricant de batterie français (test du perçage au clou et surcharge). Ce dernier a conclu que les éléments sont hautement sécuritaires, ce qui est indispensable pour des applications de type grand public. Cet aspect est un atout majeur. Outre les matériaux stables employés, l'élément développe une grande surface d'échange thermique (sur seulement 2,5 mm d'épaisseur), ce qui permet une excellente dissipation de la chaleur en cas d'éventuels incidents (figure 6).

Reproductibilité

Des petites séries d'éléments bipolaires identiques (voir encadré) fabriqués à l'échelle pilote montrent une faible dispersion, avec des performances qui attei-

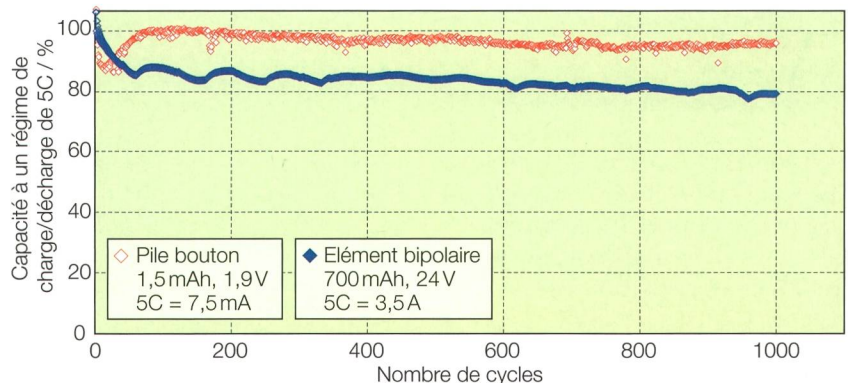
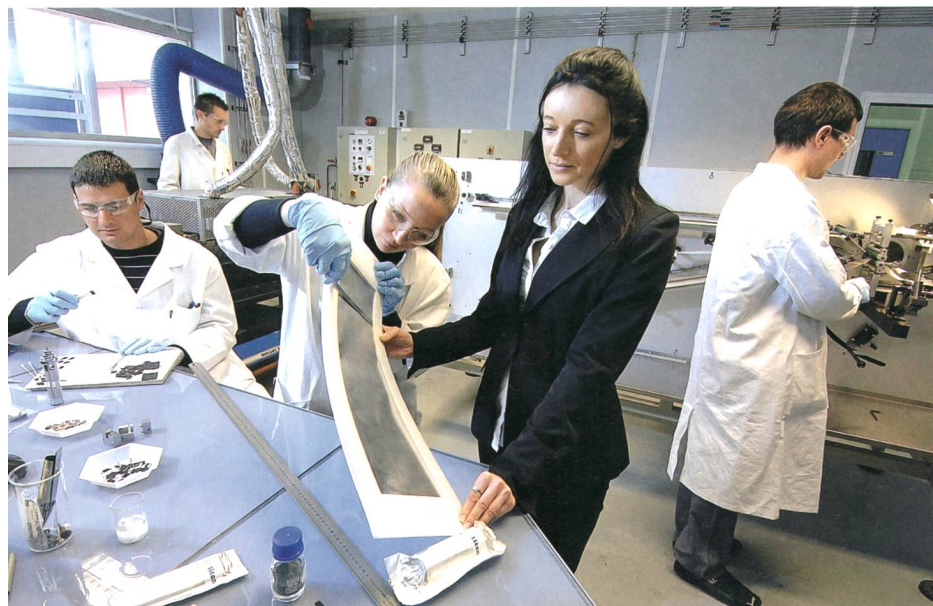


Figure 5 Performance d'un élément bipolaire 24 V à 13 compartiments $\text{LiFePO}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ à régime accéléré (5C = 5 fois la capacité nominale). Comparaison avec une pile bouton intégrant le couple $\text{LiFePO}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (1,9 V).



Figures: CEA

Figure 6 L'élément bipolaire CEA $\text{LiFePO}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 24 V 15 Wh peut être fléchi.

gnent celles ciblées pour une application micro-hybride, c'est-à-dire une capacité de 0,7 Ah avec une tension nominale de 24 V (les performances sont vérifiées sur plusieurs cycles).

Impact environnemental

Concernant l'impact environnemental de la technologie bipolaire, l'avantage réside dans le choix des matériaux actifs d'électrodes utilisés, abondants et peu coûteux, comme le fer phosphate lithié. De plus, ces électrodes peuvent être fabriquées via des procédés éco-efficaces réalisés à basses températures (économie d'énergie), en respectant les quantités stœchiométriques, voire en utilisant des solvants à bases aqueuses.

En ce qui concerne le cycle de vie, cette technologie pourra utiliser la route « classique » en cours de mise en place par la filière automobile (fabrication, uti-

lisation, seconde vie ou/et recyclage), c'est-à-dire qu'après utilisation, elles pourront être envoyées dans des unités de récupération spécialisées qui valorisent l'aluminium, les divers non ferreux et le lithium. L'hypothèse retenue ici est une durée de vie minimale de 7 ans pour ces batteries et un taux de recyclage de 85 % (en cours de définition). Ce recyclage est facilité par le fait que ce sont de grosses batteries aisément identifiables.

Enfin, concernant l'impact sur les ressources en lithium, rien ne permet de penser que des niveaux de production supplémentaires ne seront pas réalisables grâce à l'apport des sources chinoises et, si nécessaire, la mise en production de mines de spodumène ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) réparties dans le monde. Par la suite, la part provenant du recyclage croissant, les besoins en lithium de « première précipitation » régresseront.

Zusammenfassung

Bipolare Lithiumionen-Akkus

Power und schnelles Aufladen durch ein Material auf Lithiumtitanat-Basis

Li-Ion-Batterien sind systematisch wiederaufladbare Systeme, mit denen eine hohe Energiedichte und dementsprechend grosse Autonomie erzielt werden kann. Allerdings sind noch Verbesserungen erforderlich, um sichere, umweltfreundliche, leistungsstarke und kostengünstige Systeme auf den Markt zu bringen.

In diesem Artikel wird ein neuer Typ Li-Ion-Akkus vorgestellt, der im CEA entwickelt wurde. Das Besondere an diesem Akku ist sein bipolarer Aufbau verbunden mit neuen Materialien bei den Elektroden: LTO ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) für die Anoden und LFP (LiFePO_4) für die Kathoden. Diese Verbindung zeigt eine grosse Stabilität bei Sicherheitstests und hervorragende Leistung bei hohen Lade-/Entladezyklen. Darüber hinaus schafft die Kombination LFP/LTO über 35 000 Zyklen bei Mikrohybriden (typische Lade-/Entladezyklen bei Start-Stopp-Automatik) und hat damit eine Nutzungsdauer von mehr als 7 Jahren in Fahrzeugen, die mit Start-Stopp-Automatik ausgestattet sind.

CHe

Impact sur la société

Enfin le comportement sécuritaire associé à l'architecture bipolaire proposée et aux matériaux peut contribuer positivement à l'acceptation des technologies Li-ion par la société. En effet, ces batteries ne pourront se maintenir sur le marché que si leurs composants permettent un usage maîtrisé et sûr. Car si leur utilisation est devenue commune dans le petit matériel nomade tel que les téléphones portables, le transfert de la technologie Li-ion sur des systèmes nécessitant de plus fortes capacités doit être irréprochable du point de vue de la sécurité.

Perspectives

En proposant une conception de batterie qui permette d'intégrer à la fois des matériaux à base de phosphates de fer et à base de titane lithié, un choix technologique délaissé par les fabricants de batteries jusqu'à maintenant du fait de la trop faible tension associée au couple électrochimique, l'architecture bipolaire ouvre de nouveaux marchés à la technologie Li-ion. Cette innovation apporte en effet des améliorations aux performances des accumulateurs actuels en termes de sécurité, d'impact environnemental, de durée de vie, de capacité de charge rapide, et permet de soutenir des régimes de puissance élevés.

Ainsi, conçue pour des applications de stockage en mode micro-hybride dans les véhicules électriques, cette technologie pourrait investir d'autres marchés comme les transports publics électriques (tramways, métros, bus), les systèmes de recharge avec stockage connectés au réseau, ou les systèmes de régulation du réseau électrique. D'autres champs d'ap-

Fiche technique

Élément bipolaire CEA LFP/LTO 15 Wh

Technologie :

LiFePO_4 (LFP) : lot CEA

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) : lot CEA

Tension nominale du couple : 1,88 V

Design : Bipolaire

Composé de 13 compartiments unitaires

Caractéristiques électriques nominales :

Capacité à C/10 visée, +20 °C : 0,7 Ah

Tension nominale d'utilisation : 24 V

Tension maximale en charge continue : 33 V

Tension minimale en décharge continue : 6,5 V

Caractéristiques mécaniques

(hors boîtier) :

Longueur : 615 mm

Largeur : 205 mm

Épaisseur : 2,5 mm

Masse : 0,7 kg

plication sont aussi envisagés: aéronautique, véhicules militaires hybrides ou outillage professionnel.

A ce jour, il n'existe cependant pas encore de solution bipolaire Li-ion à maturité en raison des difficultés inhérentes à cette technologie. D'une part, il est en effet nécessaire d'assurer une parfaite étanchéité entre les compartiments bipolaires pour éviter tout risque de formation de court-circuit ionique conduisant à l'autodécharge rapide et au déséquilibre de l'élément bipolaire. D'autre part, le procédé de fabrication diffère de celui de la technologie Li-ion conventionnelle, et ce, dès la production des électrodes.

Ces inconvénients sont cependant pondérés par les avantages intrinsèques des systèmes bipolaires, tels que la réduction sensible des résistances internes via la suppression de connexions en série – ce qui en fait une technologie particulièrement adaptée aux applications de puissance –, la compacité améliorée, une bonne dissipation thermique, ainsi que le remplacement du cuivre par l'aluminium plus léger et moins coûteux (dans le cas du bipolaire version CEA). Cette architecture de stockage électrochimique peut par ailleurs se décliner pour d'autres sys-

tèmes, comme les supercapacités ou des systèmes hybrides batteries (énergie)/supercapacités (puissance) lorsque l'application nécessite des tensions élevées.

Il est estimé que trois ans seront encore nécessaires pour rendre cette technologie robuste et mettre au point un procédé industrialisable à des coûts compétitifs.

Références

- [1] D. Linden: Handbook of Batteries. McGraw-Hill, Inc., ISBN 0-07-037921-1.
- [2] R.A. Marsh, P.G. Russell, T.B. Reddy: Bipolar Lithium-Ion Battery Development. Journal of Power Sources, Vol. 65, No. 1, pp. 133-141, 1997.
- [3] G.H. Boyle et al.: Structure for Electrochemical Batteries. GTE Government Systems, Patent US4535038, 1985.
- [4] T. Fukuzawa et al.: Bipolar Battery and Related Method. Nissan, Patent, US2004/0161667, 2004.
- [5] K. Hosaka et al.: Bipolar Battery. Nissan, Patent US2004/0091771, 2004.
- [6] G. Takayama et al.: Bipolar Battery and Method of Manufacturing the Same. Nissan, Patent US2008/0138706, 2008.
- [7] D.G. Fauteux et al.: Rechargeable High Power Electrochemical Device. Pacific Lithium, Patent US6908711, 2005.
- [8] H. Desilvestro et al.: Rechargeable Bipolar High Power Electrochemical Device with Reduced Monitoring Requirement. Pacific Lithium, Patent US20070042264, 2007.
- [9] S. Hossain: Bipolar Lithium-Ion Rechargeable Battery. Yardney Technical Products, Patent US5595839, 1997.

- [10] S. Martinet et al.: Lithium Electrochemical Generator Comprising at least a Bipolar Electrode with Conductive Aluminium or Aluminium Alloy Substrates. CEA, Patent US7326493, 2008.
- [11] M. Chami et al.: Multi Pole Battery with Improved Interplate Leakproofing. CEA, Patent US2009159582, 2009.
- [12] M. Chami, S. Mailley, Y. Reynier, F. Masse, S. Martinet and F. Fusalba: Safe Li-Ion Technology for Micro and Mild Hybrid Application based on CEA Bipolar LiFePO₄/Li₄Ti₅O₁₂ Technology. World Electric Vehicle Journal, Vol. 3, 2009.

Informations sur l'auteur



Florence Fusalba, PhD Energie et Matériaux et MSc Chimie, a effectué au Canada des travaux de recherche sur de nouveaux matériaux d'électrode positive pour batteries Li-ion (MSc) ainsi que sur les supercapacités électrochimiques (PhD). Après un an de recherches postdoctorales en Irlande sur l'électrochimie aux interfaces liquide-liquide, elle devient responsable de groupe chez STMicroelectronics dans le domaine des matériaux à très faibles constantes diélectriques. En 2004, elle intègre le Commissariat à l'Energie Atomique (CEA) en tant que responsable du laboratoire des cellules photovoltaïques et est depuis 2006 en charge des programmes sur le stockage de l'énergie, ainsi que fortement impliquée dans les projets sur les batteries.

CEA-Grenoble France, F-38054 Grenoble Cedex 9, florence.fusalba@cea.fr

L'auteur remercie les équipes batteries du CEA-Grenoble et particulièrement Marianne Chami et Sébastien Martinet qui ont fortement contribué à développer la technologie Li-ion bipolaire.

Anzeige

Machen Sie auf sympathische Weise auf Ihre Anlagen aufmerksam «Erlebnis Strom»: Ausflugsbroschüre/Applikation für Smartphones



Sie möchten die Besucherzahlen in Ihren Anlagen oder Einrichtungen deutlich steigern? Der VSE bietet Ihnen exklusive Instrumente: Eine Broschüre, die jede Anlage und Einrichtung auf einer illustrierten Doppelseite beschreibt. Zudem eine Applikation für Smartphones (iPhone/iPad/Android), die es jedermann erlaubt, schnell und einfach die Besucherziele zu finden.

Ihr Vorteil im Jahr 2012: Wenn Sie sich entscheiden, Ihre Anlagen oder Einrichtungen in der Broschüre zu publizieren, erhalten Sie zusätzlich einen kostenlosen Eintrag in die Applikation für das ganze Jahr 2012.

Sichern Sie sich Ihren Eintrag in «Erlebnis Strom» bis Mitte März 2012: www.strom.ch, info@strom.ch oder unter 021 310 30 30