

A scanning electron microscope (SEM) image showing a dense field of irregular, angular metal particles. The particles vary in size and shape, with some showing distinct crystalline structures and others appearing more fragmented. The background is a light, textured surface.

Les métaux stratégiques pour le stockage - vision industrielle

Anne de GUIBERT – COMES 3 février 2017

L'industrie a besoin de stabilité

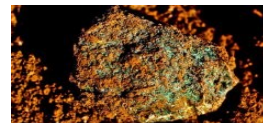
De manière générale, l'industrie a besoin de :

- Stabilité des prix
- Stabilité des réglementations
- Instabilités géopolitiques les plus limités possibles et absence de monopole ou situation dominante
- Pour vivre à long terme, l'industrie a besoin de faire des bénéfices et générer du cash

Je vais considérer le cas des métaux pour le stockage de l'énergie : nickel, cobalt, lithium, terres rares légères, plus le cas de la pile à combustible

Les méfaits de prix très instables : les fournisseurs de nickel

- Le nickel est le métal dont le prix a le plus fluctué ces 15 dernières années.
 - > Il coûtait 5000 \$/tonne au début des années 2000, 10000 \$ en 2002, 15000 en 2005
 - > Il a culminé à 50000 \$ en 2007 avant de subir les effets de la crise
- Le prix du nickel a fluctué ces dernières années entre 27000 et 10000 \$/tonne
- A cela se rajoute la variation du cours du \$ (passé de 1,3 à 1,06€) qui est une plaie supplémentaire pour la Nouvelle Calédonie
- Conséquences : des sociétés industrielles sont dans une mauvaise passe
- En 2016 le ralentissement de la demande chinoise a conduit à la fermeture de mines aux Philippines et à des problèmes financiers pour Eramet-SLN et les grandes minières internationales Glencore et Vale plus des soucis pour les nouveaux projets (Koniambo avec Xstrata)





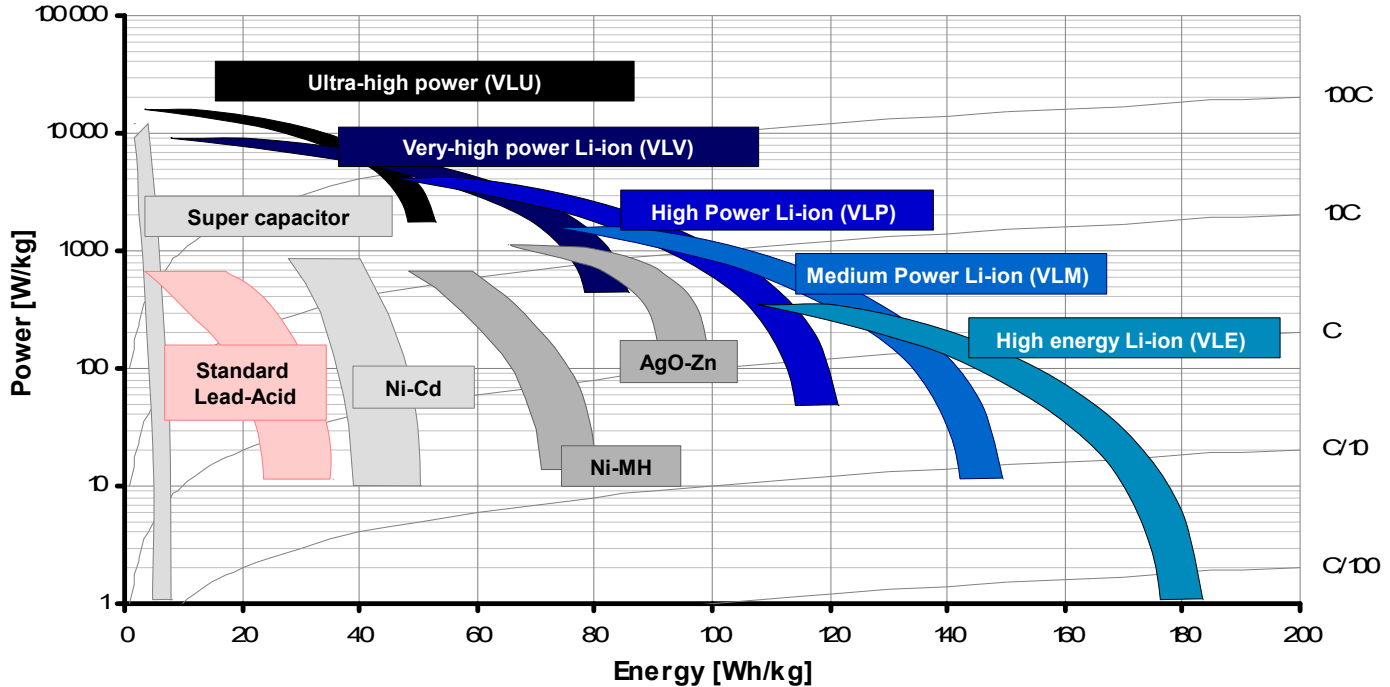
1

Le lithium



Le lithium : de la très forte puissance à la haute énergie

Specific energy at cell scale



Pénurie de lithium ou spéculation ?

Production de lithium 2011
environ 37 000 tonnes



Regorgeant de lithium, les lacs salés andins sont devenus l'objet de toutes les convoitises de la part des fabricants de batteries.

photo Usine Nouvelle

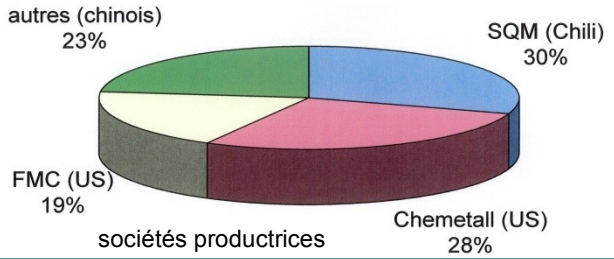
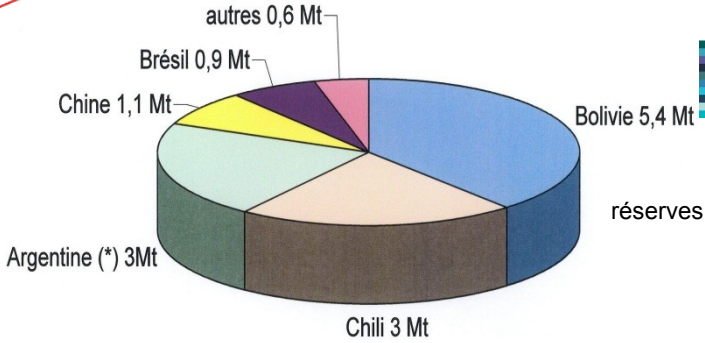
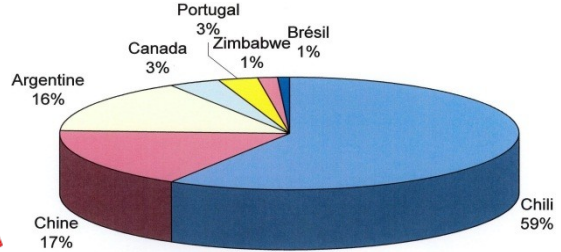
Situation 2011

Réserves de lithium des salars :
15 à 25 millions de tonnes

Les producteurs :

3 gros et des sociétés d'état
chinoises

Source : Usine nouvelle



Quelle quantité de Lithium dans un accumulateur Li-ion ?

Il y a environ 2,5% en masse d'équivalent lithium métal dans un accumulateur Li-ion

Lors de l'assemblage des éléments, l'élément lithium est contenu sous forme ionique uniquement dans :

- le matériau actif de l'électrode positive (LiCoO_2 ; LiNiO_2 ; LiFePO_4 ...)
- le sel de l'électrolyte (LiPF_6)
- répartis en 95% dans le matériau de positive ; 5% dans l'électrolyte

soit :

- <1 gramme dans un téléphone
- environ 10 grammes dans un ordinateur
- 3,3 kg dans une voiture électrique (200g pour un HEV)
- 1,3 tonne dans un système de stockage de 8 MWh

Lithium : situation des marchés fin 2016

- La consommation pour le Li-ion croît de 8-10% par an actuellement
- Il est prévu par certains analystes que la croissance puisse aller jusqu'à 16% par an dans les dix prochaines années à cause de la croissance du marché des voitures électriques
- Le marché du stockage stationnaire pour les réseaux ne croîtrait de manière significative que dans un second temps avec seulement une petite partie en lithium. Le lithium ne peut être avantageux que pour le stockage de puissance
- Le lithium-ion peut aussi être significativement présent dans le futur dans le stockage domestique (batteries 3-4 kWh) si la sécurité est sans faille
- Le marché des piles au lithium est aussi en forte croissance (comptage industriel, tracking...)

Lithium-ion : situation financière fin 2016

Positif

La demande est en croissance et va le rester

Les prix du métal montent mais comme il ne faut que 2,5% de lithium, un prix de lithium qui double n'est pas dramatique

Il y a assez de lithium sur terre pour satisfaire les besoins

Négatif

Retards d'ouverture de nouvelles mines et réticences des investisseurs

La concurrence est extrêmement forte. Les prix ont beaucoup baissé et les marges sont faibles

Plus de 10 milliards de dollars ont été investis dans les usines en 2011-2014 et 5 milliards de plus sont prévus pour les « Giga factories »

Les gros investisseurs sont très endettés. Tesla est dans le rouge depuis le départ et pas prêt d'en sortir. Il y aura une très forte onde de choc s'ils doivent de mettre en « chapter 11 »

En France, Bolloré non plus ne fait pas de bénéfices

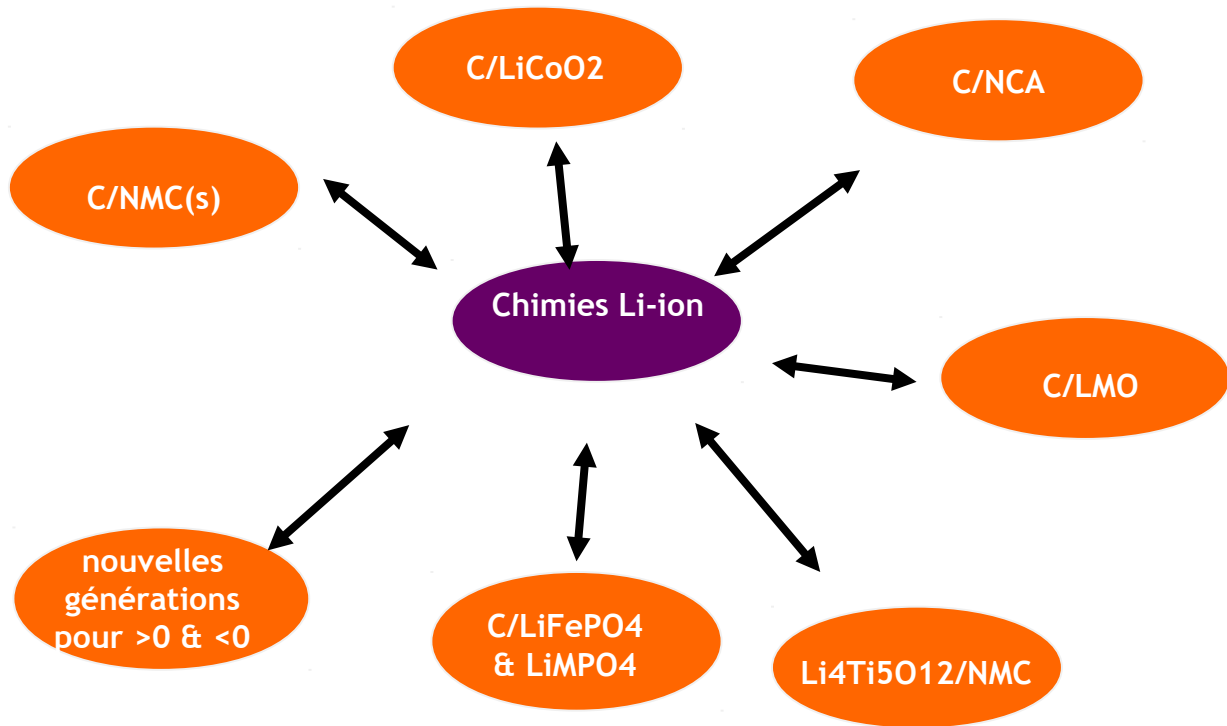


2

Le cobalt dans les batteries au lithium et alcalines



Le cobalt dans les sous-systèmes Li-ion



Choix des matériaux actifs positifs pour le Li-ion

	LiCoO ₂	NCA	NMC	LiMn ₂ O ₄	LiFePO ₄
Energie	Bonne	Good	Good	Poor	Moyenne
Puissance	Bonne	Good	Good	Good	Bonne à T ambiante
Décharge basse T	Bonne	Good	Good	Good	Moyenne
Vie calendaire	Moyenne	Very Good	Good	Poor	Moyenne
Vie en cyclage	Moyenne	Très bonne	Bonne	Moyenne	Assez bonne
Sécurité	A assurer au niveau batterie	A assurer au niveau batterie	A assurer au niveau batterie	moyenne	Bonne (élément)
Coût matériaux	Elevé	Elevé	Elevé	Moyen	Moyen
Maturité	Elevée	Elevée	Moyenne	Elevée	Assez bonne

- . Tous sont utilisés en grosses batteries (seuls ou en mélange) sauf LiCoO₂ en raison du coût
- . Les NMC riches en nickel et les NCA sont en pole position

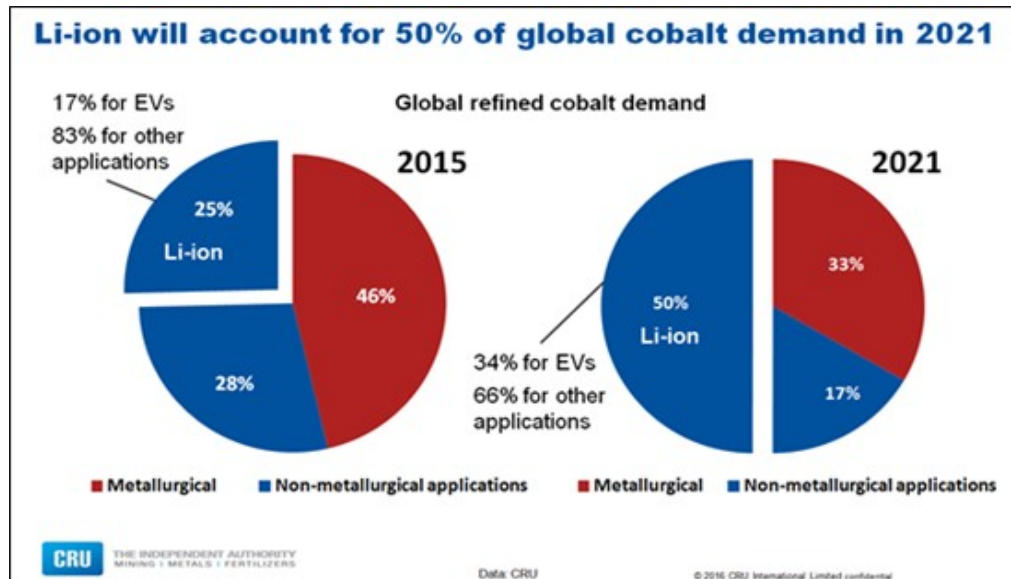
Quelles sont les applications des sous-technologies du Li-ion ?

Lithium ion utilisés par segment de marché :

- **Les batteries portables (petite taille) demandent la plus haute énergie spécifique**
 - N'utilisent pas de phosphate LiFePO_4 (basse tension, capacité moyenne)
 - Utilisent encore LiCoO_2 mais migrent lentement vers les NMC de compositions de moins en moins riches en cobalt (6/2/2) [$\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$]
- **Les batteries de voitures électriques et hybrides utilisent NMC, NCA, LMO**
 - Les véhicules lourds (camions, trains, sous-marins) utilisent le LFP pour une sécurité maximale
 - Les systèmes bas coût (bicyclettes) utilisent LFP + tout Chinois
- **Les batteries stationnaires et ESS (gros stockage) utilisent des mélanges de presque tous les matériaux d'électrodes positives.**

La question du cobalt

Sous titre



Les terres rares dans les batteries

Dans le domaine du stockage de l'énergie, les alliages de terres rares (mischmétal) sont le constituant essentiel des alliages métalliques des électrodes négatives stockant l'hydrogène dans les batteries NiMH. Les métaux concernés sont **lanthane, cérium, néodyme et praséodyme**.

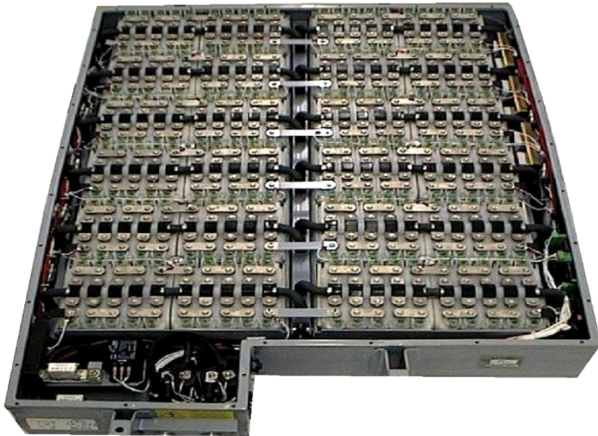
Le néodyme est en compétition d'usage avec les aimants permanents où il est sans doute mieux valorisé pour les gros moteurs électriques (éoliennes) que dans les batteries

Depuis la flambée des prix de 2011, les industriels s'intéressent moins au NiMH dont le marché est seulement en très légère hausse (800 millions d'éléments par an)

Il reste néanmoins très intéressant pour certaines applications : véhicules lourds, batteries en sites isolés, sécurité

Tous les industriels ont travaillé depuis 2012 à l'optimisation des usages et au recyclage des aimants ce qui a permis de stabiliser la consommation

NiMH High Power Battery Systems



exemple : batteries 500 V pour trams
en France et Italie

Véhicules 100% électriques sur
courtes distances (centres
historiques de villes)

Les métaux rares pour les piles à combustibles

- Les piles « basse température » PEMFC utilisent des catalyseurs contenant des métaux de la mine du platine
- Malgré des décennies de recherche, il n'a pas été possible de mettre au point des catalyseurs à oxydes de métaux de transition d'activité et durée de vie correctes (qui auraient contenu du cobalt...)
- C'est une des raisons pour lesquelles il n'y a pas aujourd'hui de piles à combustible pour remplacer les batteries sur les voitures électriques
- Beaucoup de sociétés automobiles (allemandes en particulier) attendent en vain depuis des années des piles à combustibles pour des voitures propres

3

Au-delà du lithium-ion sans métaux rares : le sodium-ion

Sodium-ion

■ Avantages revendiqués

- Matériaux moins coûteux (procédés plus simples)
- Pas de lithium
- Bonnes pour le stationnaire
- Même équipement de fabrication que le Li-ion
- Tout le monde sait que les éléments sont faisables

■ Inconvénients connus & questions

- Energie plus faible (-300 mV vs Li-ion ; capacités spécifiques plus basses)
- Puissance? Sécurité ?
- **La baisse de coût peut-elle être suffisante pour déplacer le lithium-ion?**
- **Peut-on trouver quelque chose de spécial de grand intérêt ?**

- ➡ Rien n'est encore figé, ni les matériaux, ni les éléments, ni la gestion des batteries
- ➡ Besoin de nouveaux matériaux actifs d'électrode positive et matériaux de négative meilleur marché

3

Au-delà du lithium-ion et plus d'énergie : le lithium-soufre

Lithium-soufre : 300 Wh/kg ?

Avantages

- Le soufre est abondant et bon marché
- Haute capacité (échange de deux électrons par mole possible)

Limitations et problèmes

- Tension inférieure à 3 V
- Matériaux f »chargés isolants (vieillesse rapide)
- Forte auto décharge à cause de la solubilité des produits de décharge intermédiaires en milieu organique
 - Risque H₂S

■ Nombreux projets en cours

- > Polyplus + Sion Power, Oxis Energy : projets industriels
- > Electrodes nanostructurées Soufre/carbone mésoporeux (Univ.München)
- > Saft partenaire des projets européens Eurolis et Helis (R&D)



4

Pour le long terme : électrolytes solides



Batteries à électrolyte solide

- Il existe aujourd'hui des batteries à électrolytes solides fonctionnant aux environs de 300 °C : NaS et NaNiCl_2 ; les électrolytes sont à base d'alumine β sans métaux rares
- Des recherche nombreuses sont menées (en particulier chez Toyota) pour trouver des électrolytes solides de conductivité suffisamment élevée pour fonctionner à température ambiante
- L'objectif est de faire des batteries au lithium à sécurité améliorée
- Des oxydes de terres rares seront concernés (Y, Ce ou autres)

