



RECYBAT



Financé par
l'Union européenne



Région
Hauts-de-France

- Contexte et objectifs
- Etat de l'art
- Essais et vieillissement des cellules



- Contexte et objectifs





Essor du VE afin de décarboner l'industrie du transport



SOH < 75% : **quantité de batterie en fin de 1ère vie**
(30 GWh en Europe en 2030)



Prolongement de la durée de vie de la batterie pour
diminuer l'impact carbone lié à la production



Utilisation en **stockage stationnaire** en raison des performances
(énergie massique faible)



Présentation et objectifs

AMI: Recyclage et réemploi des batteries (2021)

Développer une plateforme d'expertise pour la réutilisation en seconde vie des batteries

Objectifs:

- Nourrir l'état de l'art
- Développer des protocoles de contrôle, d'analyses, de tests et de validation
- Développer des méthodes de diagnostics d'état de santé
- Etudier les mécanismes de vieillissement ainsi que leur impact sur la sécurité des batteries
- Valider la conformité au regard de nouveaux usages

**Dates: du
01/05/2022 au
30/09/2028**

Laboratoire d'analyses des matériaux

UMET
Unité Matériaux Et Transformations



Centre d'essais et de R&D en électromobilité



Cofinancé par
l'Union européenne



- Etat de l'art: Gisement et challenges



Gisement: Estimation de la production mondiale

Estimation

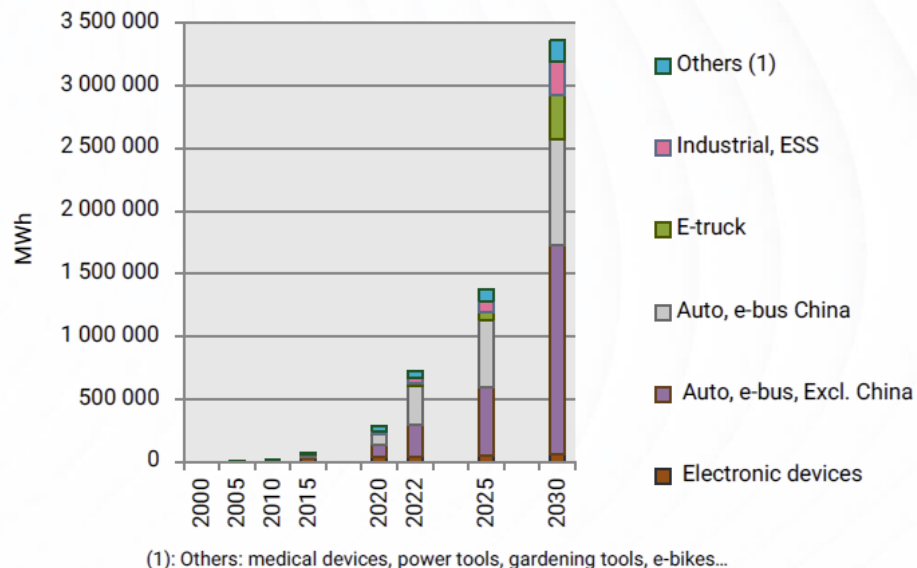
Une estimation de production liée :

- Décisions politiques et confirmation de l'interdiction de ventes de véhicules thermiques (notamment en Europe)
- Evolution du prix des matières premières
- Evolution du prix de l'électricité et du pétrole
- Adoption du VE dans les mentalités
- Evolution du réseau de recharge
- Poursuite des investissements R&D et prod
- Partenariats technologiques

2500 GWh

Estimation de la quantité de batteries produites destinées aux véhicules électrifiés en 2030

Li-ion Battery sales, Worldwide, 2000-2030, MWh



Ventes réalisées et projections des ventes pour les batteries Li-ion dans le monde (2000-2030) [Avicenne Energy 2023]

Gisement: projection sur les volumes en seconde vie

Volume en 2nde vie

Il est **difficile à estimer** car dépend du nombre de batteries produites (dépend des différentes inconnues) et de leur durée de vie avec un recul relativement faible.

En se basant sur une durée de vie comprise entre 10 et 15 ans et sur les données de ventes de VE, les premières batteries arriveront en fin de vie, en **quantité significative, à partir de 2027.**

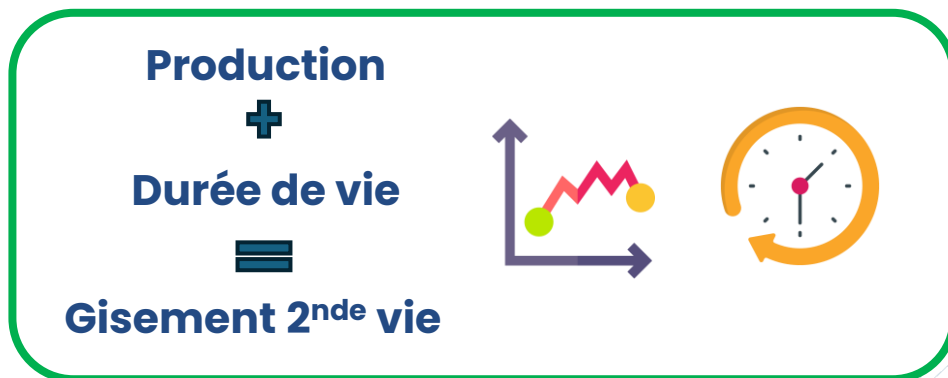
La **2^{nde}** vie doit se développer de manière industrielle et massive à cet horizon pour pouvoir être une solution tangible et envisageable.

90 GWh

Estimation du gisement potentiel de batteries en seconde vie en 2030

Source	Date	Estimation 2030	Échelle
Lux Research	2016	10 à 60 GWh 20 GWh scénario probable	Monde
Circular Energy Storage [9]	01/2020	175 GWh	Monde
Circular Energy Storage [9]	01/2020	30 GWh	Europe
Bobba <i>et al.</i> [6]	06/2019	10 GWh	Europe
CSF [4]	02/2020	< 25GWh, VL seuls	Europe

Estimation à 2030 pour les volumes de batterie en seconde vie [ADEME 2023]



Coût

- Le coût des batteries de 2^{de} vie est **déterminant** pour que celle-ci connaisse un essor
- Concurrence directe avec le coût des batteries neuves** (qui se réduit) qui ont de meilleures performances
- Le coût des batteries en 2^{de} vie dépend de **nombreux facteurs** : rachat éventuel, coût de reconditionnement [à maîtriser via test et diag. rapide] (collecte, caractérisation, tri, démantèlement, réassemblage, test), coût du recyclage
- Subvention qui pourrait jouer en sa faveur ou sa défaveur (réutilisation ou recyclage?)

Nécessité d'adapter et optimiser des schémas industriels à grande échelle destinés à des modèles spécifiques



Evolution du prix pack – cellules de 2013 à 2023 [Volta Foundation 2023]

Coûts batteries de seconde vie				
Source	Coût du pack reconditionné (\$/kWh)	Coût d'achat fin de première vie (\$/kWh)	Coût de reconditionnement (\$/kWh)	Remarques
Ambrose [45] (2020)	80	58	22	
Glöser-Chahoud [46] (2020)	32	10 (achat du pack VE usagé + transport)	12 (démantèlement) + 10 (réassemblage)	Prix de vente 40 \$/kWh, dont 20% de marge brute
Shahjalal [40] (2022)			60 (démantèlement et test)	
Kelleher [48] (2019)	44	20	24	
Element Energy [51] (2019)	36	6	30	Prix de vente 40 \$/kWh, dont 10% de marge

Réglementation

N° Norme	Type	Objet principal	Contenu principal	Phase concernée	Client(s) concerné(s)	Date de publication
IEC 63330-1	Norme internationale	Exigences générales pour la réutilisation des batteries Li-ion	Critères de sélection, collecte de données, inspection visuelle, tests électriques, étiquetage, documentation, traçabilité.	Amont (préparation)	Reconditionneurs, intégrateurs, OEM, opérateurs de seconde vie	06/2024
IEC TR 63330-2	Rapport technique	Classification et estimation de la sécurité et des performances	Méthodes de tri et de classification, évaluation du SoH, tests de performance résiduelle, estimation de sécurité.	Amont (tri et diagnostic)	Reconditionneurs, centres de tri, bureaux d'études techniques, intégrateurs	En préparation
IEC 63338	Norme internationale	Informations générales pour la réutilisation de cellules ou batteries de seconde vie	Tests mécaniques, thermiques et électriques, validation de performance pour réutilisation, exigences de sécurité pour l'intégration dans de nouveaux usages.	Aval (post-intégration)	Intégrateurs systèmes, organismes de certification, laboratoires de test	08/2024
UL 1974	Norme américaine	Évaluation pour la réutilisation des batteries lithium-ion	Inspection initiale, tests de capacité et de résistance, classification en fonction de l'état de santé, exigences de sécurité, traçabilité.	Cycle complet (amont → aval)	Fabricants, reconditionneurs, intégrateurs, organismes de conformité nord-américains	11/2023 (v2)
UE 2023/1542	Règlement européen	Cadre juridique pour la mise sur le marché, la durabilité, la traçabilité et la fin de vie des batteries dans l'UE	Durabilité, passeport numérique, empreinte carbone, contenu recyclé, collecte, recyclage, REP	Cycle complet (conception → fin de vie)	Fabricants, importateurs, distributeurs, recycleurs, reconditionneurs, intégrateurs, autorités de contrôle	07/2023



Sécurité et homologation réglementaire

- Les batteries neuves sont soumises à de **nombreux essais d'homologation réglementaires** et abusifs (en dehors de la plage de préconisation constructeur) pour être commercialisées.
- Les normes sont nombreuses et dépendent de différents organismes (UL, IEC, SAE, ISO, UN...) selon le territoire et le domaine d'application.
- Les batteries de seconde vie **doivent répondre à ces normes et donc être homologuées** en cas de modification.
- La difficulté réside en deux axes:
 - **Estimer un SOH fiable** en ayant connaissance des mécanismes de vieillissement associés qui ont un impact sur la sécurité des batteries => axe majeur de travail de Recybat
 - Etablir un **échantillon représentatif** de l'ensemble des batteries réutilisées pour le test d'homologation. La norme UL1974 recommande de prendre le pire échantillon possible et d'écarter d'emblées les batteries ayant eu des conditions d'usages atypiques (surchauffe, surtension...) => point de vigilance même avec les données BMS.



Un des points clefs et des challenges du projet RECYBAT est d'étudier l'influence des mécanismes de vieillissements et leurs impacts sur la sécurité des batteries.

Opportunités :

- **Réduire l'impact environnemental** de la batterie et donc celui lié au domaine des transports
- Permet le développement des **énergies renouvelables** grâce au stockage stationnaire développé

Limites et défis :

- Pas de **procédure standardisée** pour réaliser un diagnostic d'état de santé
- **Diversité** des batteries à traiter
- **Informations sécurisées** par le constructeur (passeport batterie en 2027)
- **Aucune réglementation** claire en Europe avant juillet 2023
- Phénomène de **mort subite**
- Rendre le **coût compétitif** par rapport à une batterie neuve
- Obligation d'incorporer des **matériaux recyclés** dans les nouvelles batteries
- **Démontage** et réassemblage des packs complexe
- **Sécurité**
- Conformité à l'**homologation** réglementaire



- Essais et analyses sur cellules



Cellule: SAMSUNG INR21700-53GI Li-Ion NCA

- Chimie **NCA**
- Format **cylindrique 21700** équipant de nombreux VE dont Tesla (qui tend vers le 4680)
- Samsung est 6^e fabricant Mondial de batterie en 2023
- Facilité d'analyse sur des cellules de petites capacités (5300 mAh)



Item	Specification
3.1 Standard discharge Capacity	Min. 5,140mAh, Typ. 5,300mAh - Charge: 0.33C(1,749mA), 4.2V, 0.025C(133mA) cutoff @ RT - Discharge : 0.2C(1,060mA), 2.5V cutoff @ RT (Avoid direct wind), * 1C = 5,300mA
3.2 Rated discharge capacity	Min. 5,140mAh, Typ. 5,300mAh - Charge: 0.33C(1,749mA), 4.2V, 0.025C(133mA) cutoff @ RT - Discharge : 1.0C(5,300mA), 2.5V cutoff @ RT (Avoid direct wind), * 1C = 5,300mA
3.3 Max charging Voltage	4.2V (4.15V for cycle life)
3.4 Nominal Voltage	3.63V
3.5 Charging Method	CC-CV (constant voltage with limited current)
3.6 Charging Current rate	0.33C (1,749mA)
3.7 Discharge Cut-off Voltage	2.5V (3.0V for cycle life)
3.8 Cycle life	RPT Capacity ≥ 80% @ after 1,000cycles (80% of the Initial RPT Capacity @ RT) - Charge : 0.33C(1,749mA), 4.15V, CCCV 0.05C(265mA) cut-off @ RT - Discharge: 1C(5,300mA), 3.0V cut-off @ RT - RPT Method: Standard discharge Capacity test every 100cycles @RT
3.9 Cell Weight	70.5g ± 1.5g
3.10 Cell Dimension	Cell height: 70.00 ± 0.15mm Diameter: Φ 21.15 ± 0.20mm
3.11 Operating Temperature(*2) (Cell Surface Temperature)	Charge : 0 to 50°C (refer to 13. operating charging guide) Discharge : -30 to 60°C
3.12 Recovery 80% after storage(*3)	1 year : -20~25°C 3 months : -40~45°C 1 month : -40~60°C

CELLULE

Cellule analogue à celle du véhicule Lucid Air

Plus de 6000 cellules réparties dans une vingtaine de modules



Photo du véhicule et de sa batterie [Lucid Motors]

Vieillessement : étudier l'influence sur les performances électriques et obtenir des cellules vieilles dans des conditions maîtrisées

- Calendaire: cellules placées dans des enceintes climatiques sans maintien de SOC et s'autodéchargent sans sollicitations.
- Cyclage: les cellules sont placées dans des enceintes climatiques et subissent des cycles de charges et décharges successifs.

Cellules	Vieillessement								
	Calendaire					Cyclage			
T (en °C)	-20	0	25	45	60	0	25	45	

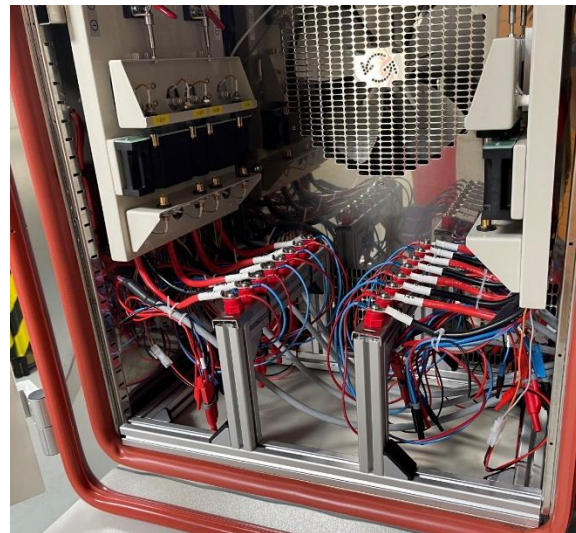
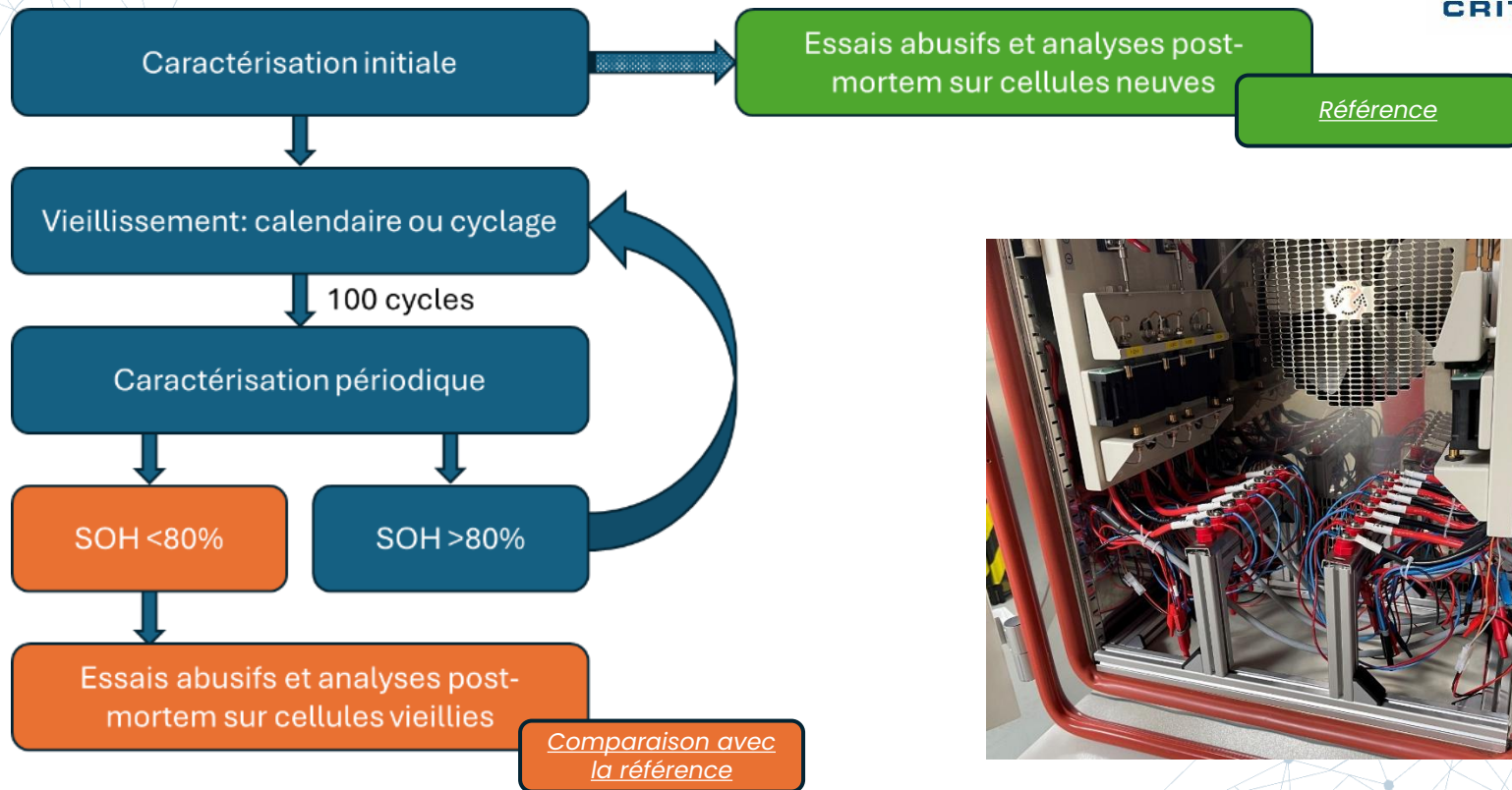
Abusifs: étudier le comportement des cellules en fonction des mécanismes de vieillissement et leur impact sur la sécurité lorsque celles-ci sont testées dans des cas extrêmes et hors limite

- électrique: réalisation d'essais de court-circuit externe
- thermique: réalisation d'un emballage thermique l'aide d'un pad chauffant.

Post-mortem : analyse des mécanismes de vieillissement et de leur manifestation à échelle microscopique lors du démontage de la cellule

L'objectif est d'étudier les mécanismes de vieillissement issu de différentes conditions représentatives des conditions des cas d'usages et fidèles aux tests réalisés par les constructeurs et fabricant de cellules

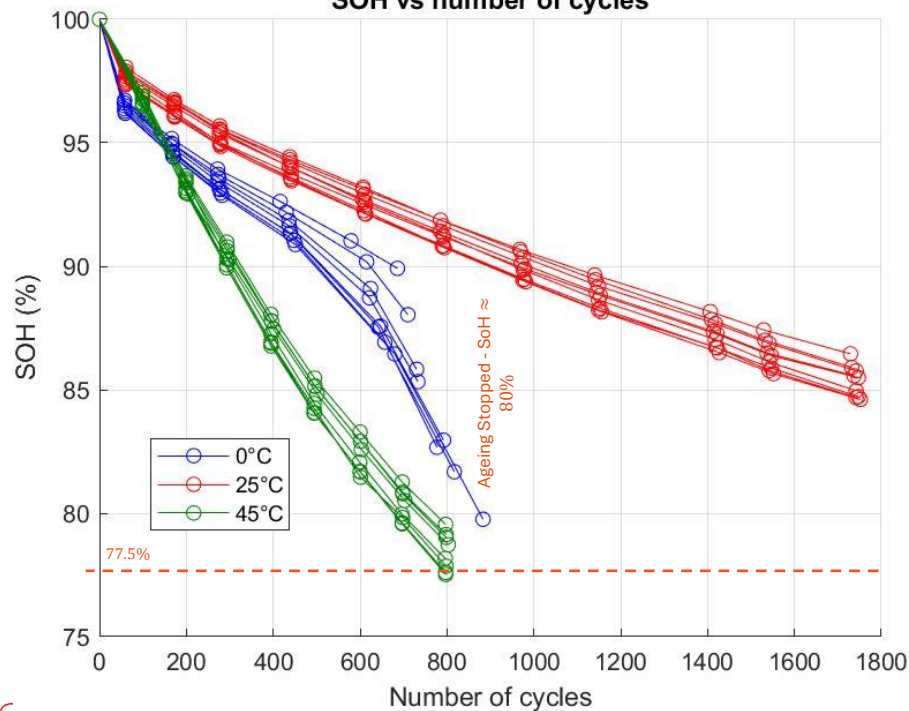
Résumé des analyses & tests



Campagne de vieillissement des cellules 21700

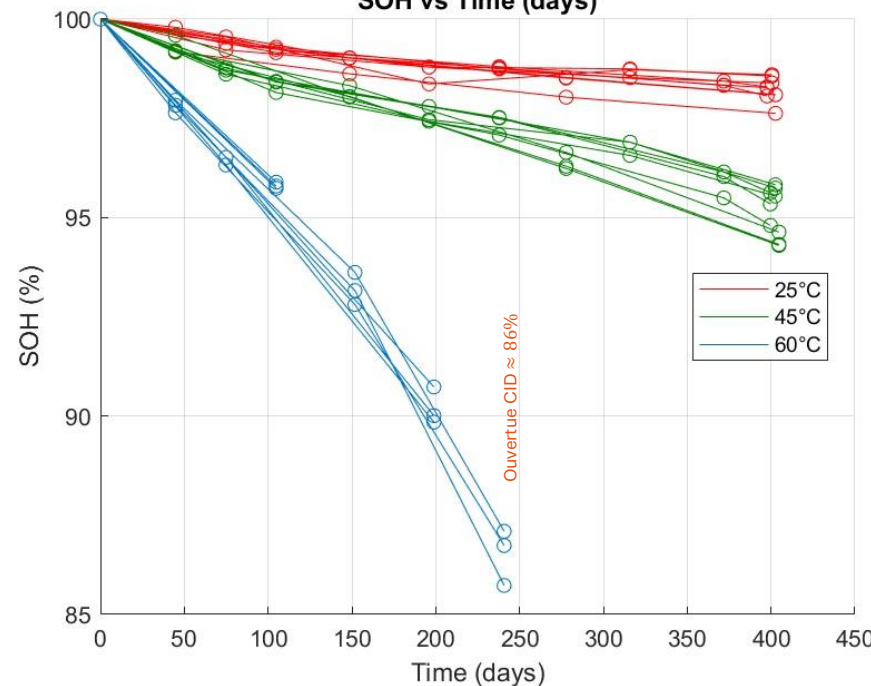
Cyclage

SOH vs number of cycles



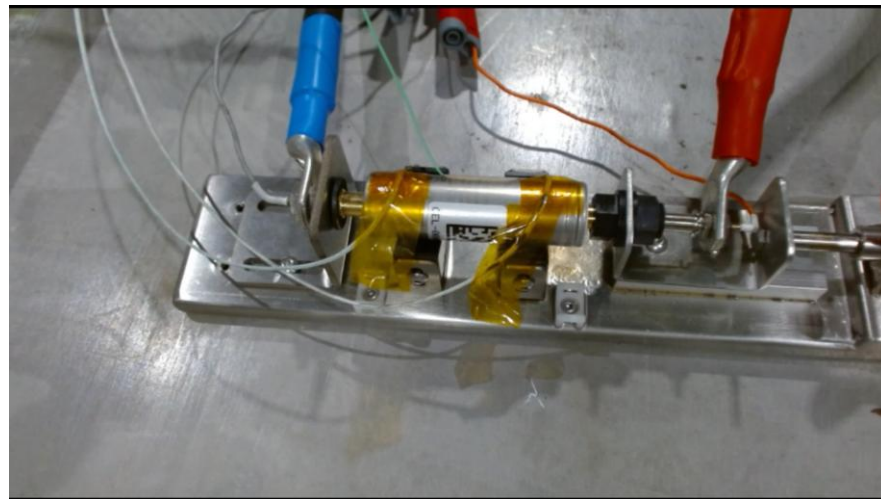
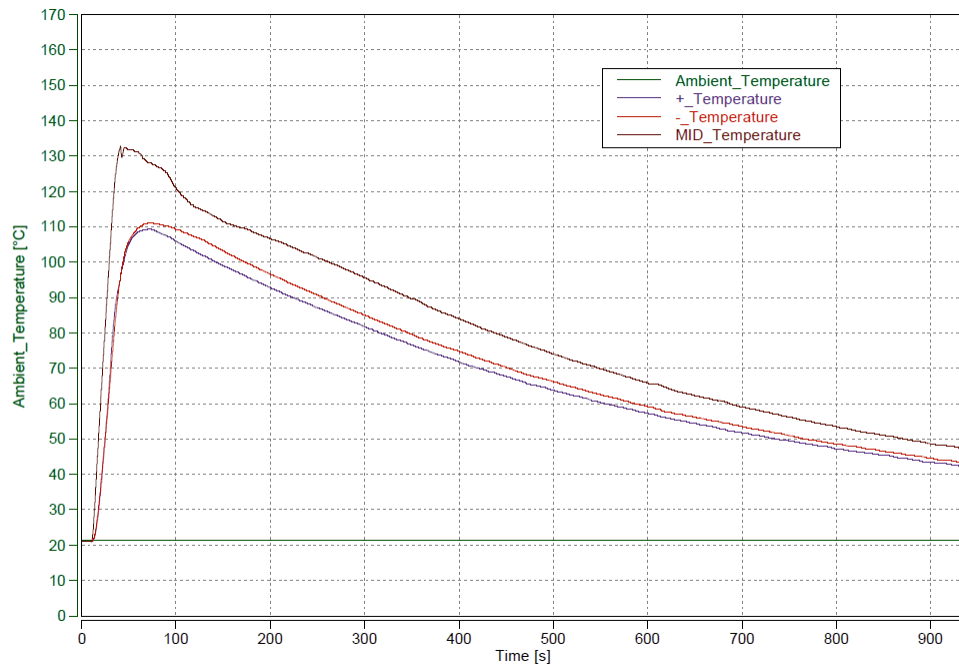
Calendaire

SOH vs Time (days)



Essais abusifs électriques

Réalisation d'essais abusifs électriques (Court-circuit externe) type IEC 6260-2 afin d'évaluer l'évolution du comportement sécuritaire des batteries en fonction des mécanismes de vieillissements

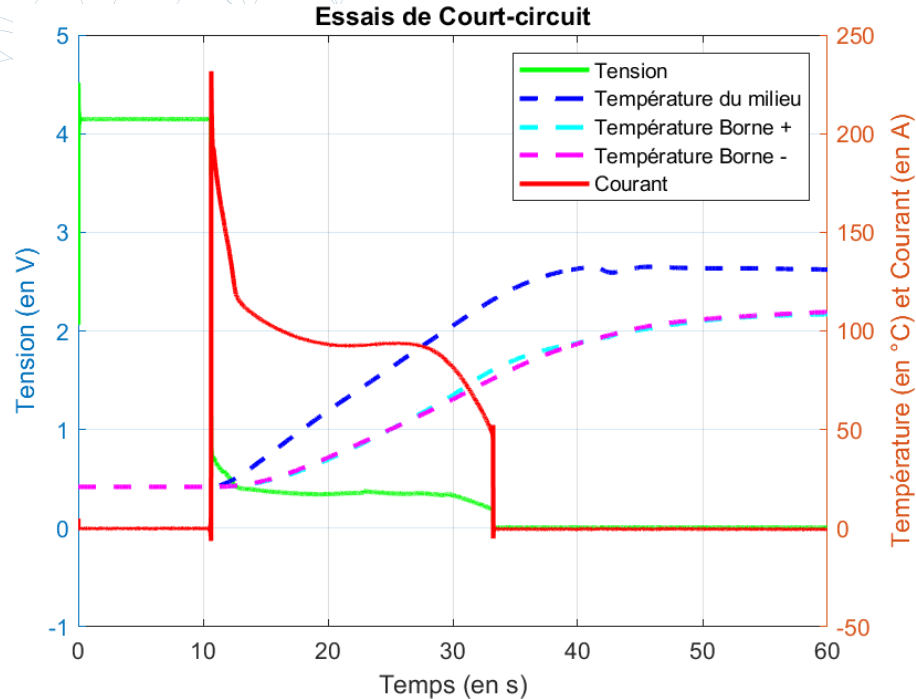


Essais réalisés sur cellules neuves

- Les cellules sont équipées de deux dispositifs de sécurité (comme la plupart des cellules cylindriques) à savoir un CID et un event qui limitent les réactions.
- Les essais sont réalisés sur 3 cellules afin de vérifier la répétabilité

Résultats d'essais court-circuit externe

Cellules ayant déjà atteint la fin de la 1ere vie => vieillissement des autres toujours en cours



Evolution du courant, de la tension et de la température durant un essai de court-circuit

Résultats cellules neuves et vieilles

	Max current (A)	Max temp (°C)	Time before CID opening (s)	Time before event opening (s)	Observations
New	233.6	131.3	21.37	32.16	Swelling, degassing, electrolyte leak
Cycling 0°C	201.9	136.7	42.6	70.1	Swelling, degassing, electrolyte leak
Cycling 45°C	138.9	125.8	37	-	-
Calendar 60°C	162.6	98.3	47.9	-	-

Les cellules vieilles à 60°C sont plus sûres en comparaison avec les autres cellules. Cela est probablement dû à leur densité d'énergie plus faible et l'absence de lithium plating.

Essais abusifs thermique

Cône calorimètre modifié

- Mesure de la chaleur dégagée par un matériau lors de sa combustion en conditions contrôlées.
- La chaleur dégagée est calculée selon la méthode de consommation d'oxygène (corrigée avec le CO₂) : la quantité d'oxygène consommée pendant le processus de combustion est inversement proportionnelle à la quantité de chaleur.
- L'évolution de la consommation d'oxygène est mesurée à l'aide d'un analyseur paramagnétique et la production de CO₂ est quantifiée à l'aide d'un NDIR.
- Informations obtenues pour caractériser l'emballlement thermique :
 - Maximum de chaleur produite instantanée (Pic HRR, en kW)
 - Quantité totale de chaleur produite (THR, en MJ)



Cône calorimètre modifié

Couplage Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fournier (IRTF)

L'IRTF est utilisée ici pour l'identification et la quantification de ces effluents de gaz issus du test

CO₂, CO, HCN, HCl, HBr, SO₂, Acroléine, Formaldéhyde,
NO, NO₂, NOx, NH₃, Méthane, Ethène, Propène

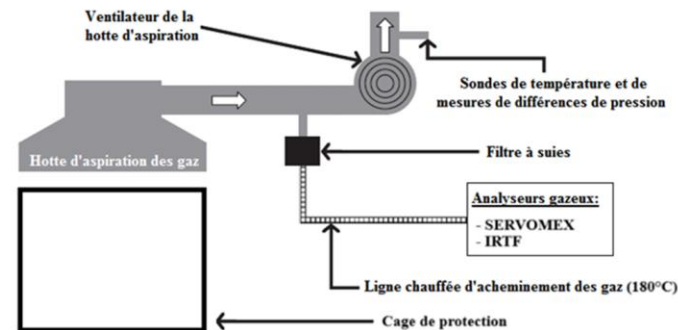


Schéma du dispositif du Cône calorimètre modifié

Essais abusifs thermique

Protocole de test

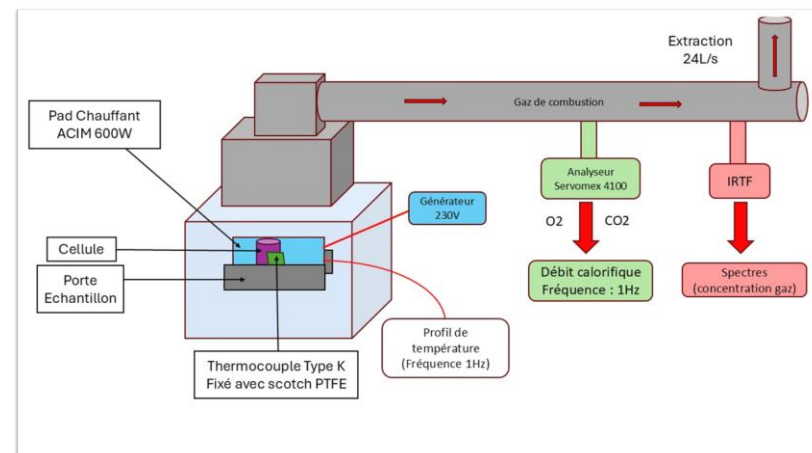
- Objectif du test : Quantifier l'emballlement thermique et analyser la toxicité des effluents
- Préparation : Montage, calibration cône et IRTF
- Scénarios de test : Mise en emballlement thermique de la cellule par surchauffe dans la cage de protection
- Exécution : Réalisation des tests (lancement via le pad chauffant à distance)
- Analyse : Collecte des résultats : pic HRR, THR, T° en surface de la cellule, temps jusqu'à emballlement thermique, spectres IRTF en continu
- Outils & Méthodes :
 - Logiciels : OMNIC, ConeCalc, PicoLog
 - Méthodes : ISO-5660 modifiée et complétée avec spectroscopie IRTF

Paramètres d'acquisition :

- Pic HRR : 1 Hz
- Thermocouple : 1 Hz
- Spectroscopie IRTF (concentration) : 100 Hz ponctuel et 0,4 Hz continu



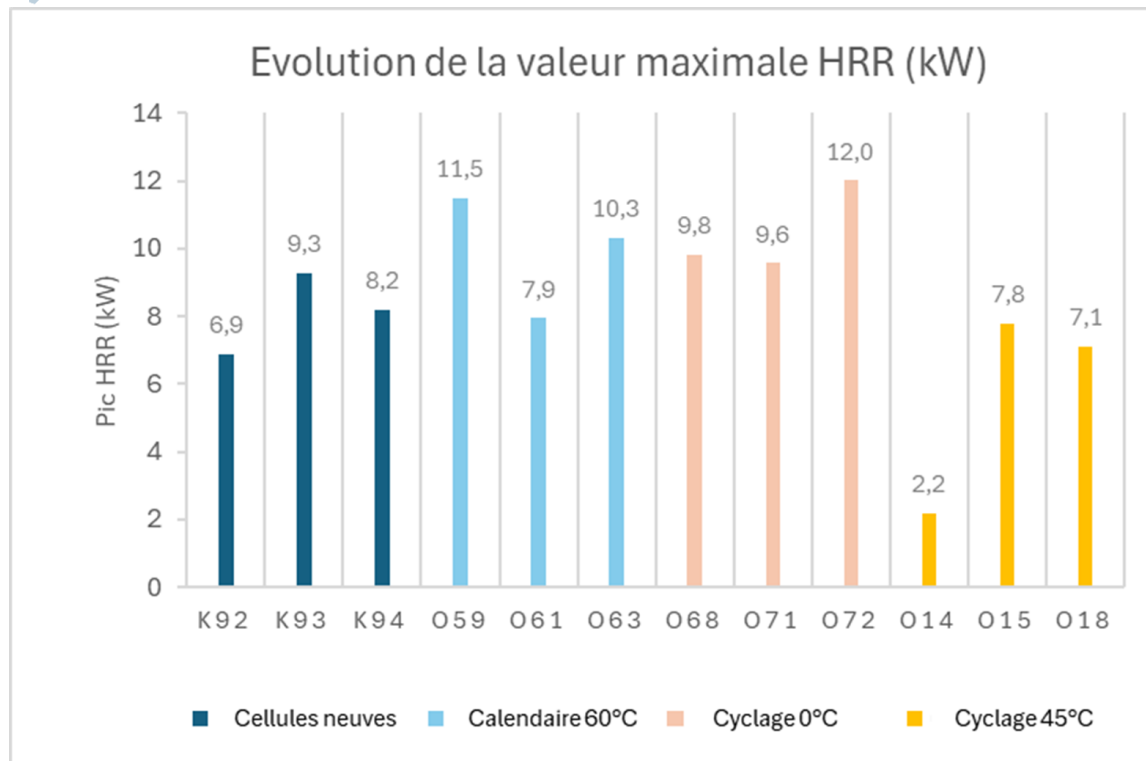
Montage de la cellule dans la cage



Montage complet du test

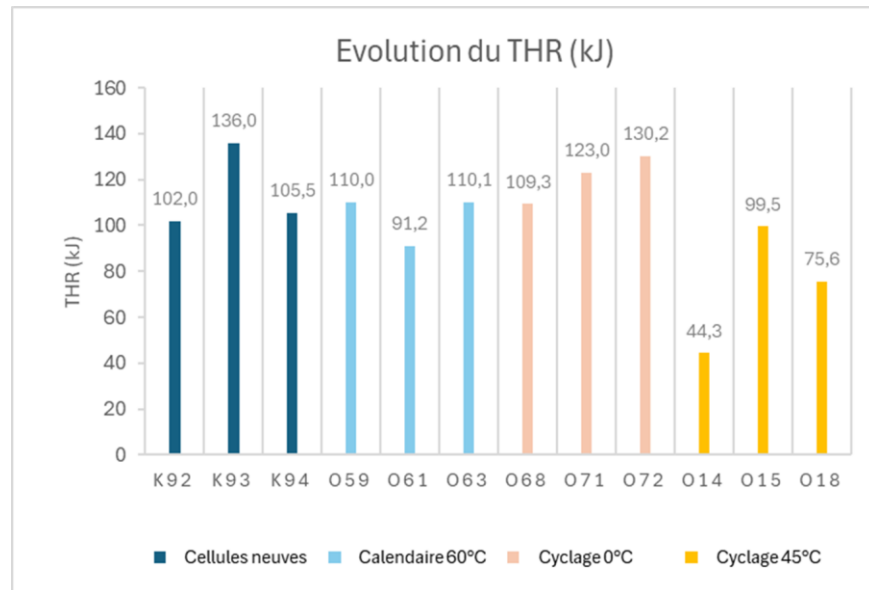
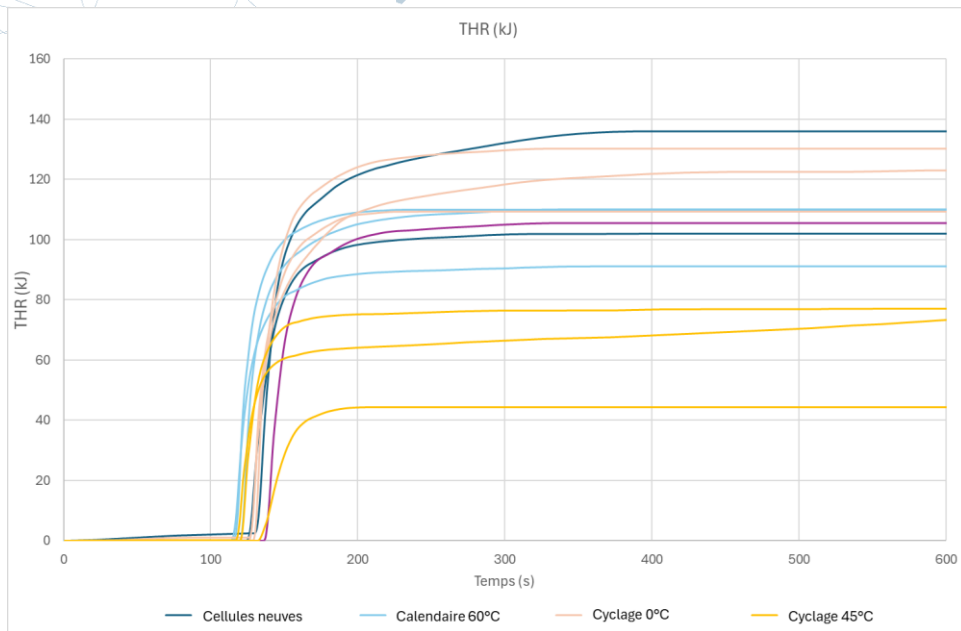
Essais abusifs thermique

HRR : Hot release rate / Pic de chaleur dégagée



Essais abusifs thermique

THR : Total heat release / Quantité totale de chaleur dégagée

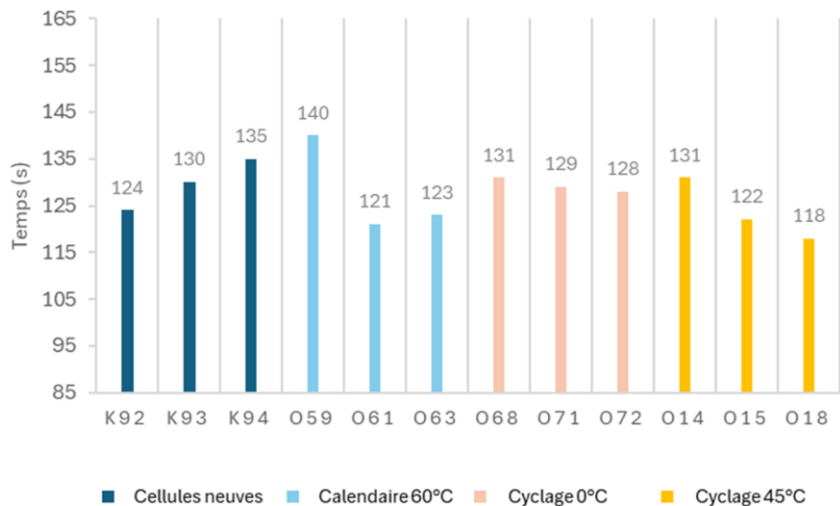


Le débit calorifique de la cellule semble être impacté par le SOH de la cellule

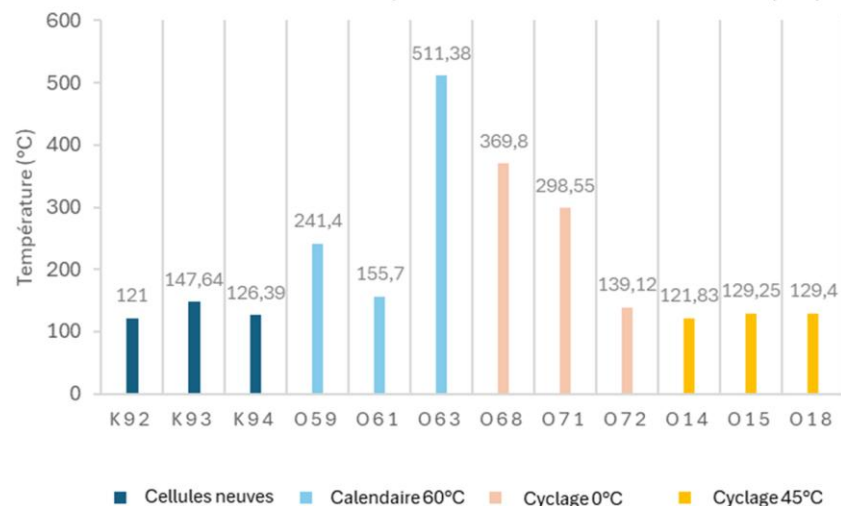
Essais abusifs thermique

Les résultats indiquent que les cellules vieilles présentent un comportement comparable à celui des cellules neuves, sans risque accru identifié

Evolution du temps de chauffe avant TR (s)



Evolution de la température au moment du TR (°C)



Analyses post-mortem

Méthodologie expérimentale

Cellules
Samsung INR21700-53G1
Li-Ion NCA



70,2 mm

21,0 mm

Neuve
(déchargée)



Court-
circuitée
(externe)



1ère Inspection



Tomographie
par Rayons X



Démantèlement



Boîte à gants



Séparation des
matériaux



Manuelle



Caractérisation
Physico-chimique

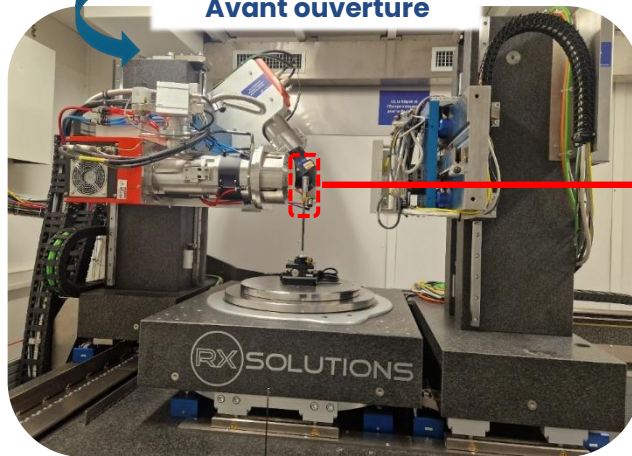


Structurale
(MEB, MET,
AFM,...)

Chimique
(ICP-MS,
FRX, XPS,
FTIR, DRX,
EDX,...)

Thermique
(ATG,
DSC,...)

Avant ouverture



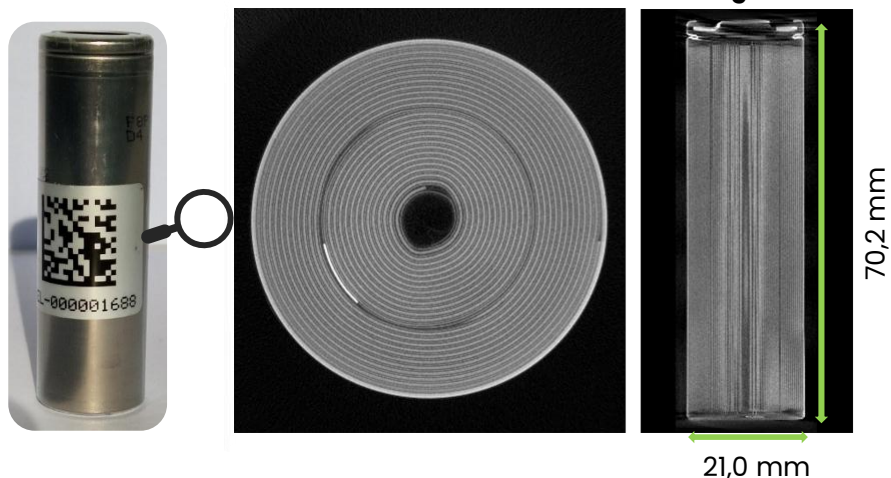
Analyses post-mortem



Inspection par Tomographie par Rayons X

Neuve
(déchargée)

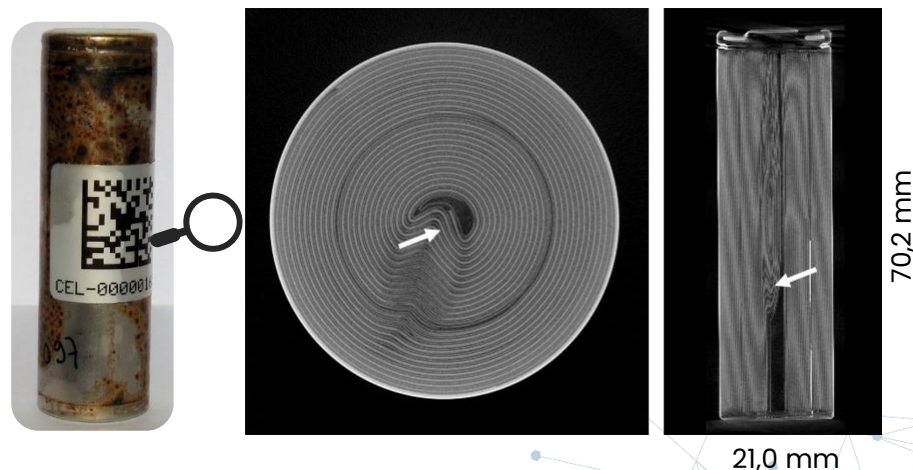
Vue longitudinale



☺ Configuration en spirale **parfaitement uniforme**

☺ **Espacement régulier** entre les couches ➡ **fabrication homogène**

Court-circuitée
(externe)



⊗ **Déformation visible** de la structure en spirale

⊗ Aspect ondulé des couches internes ➡ **délamination**

⊗ **Irrégularité** dans l'espacement entre les couches ➡ **zones de compression et d'expansion**

Analyses post-mortem



2

Démantèlement et



3

Séparation des matériaux

Neuve



Boîte à gants sous atmosphère d'argon



Taux d'O₂ et H₂O < 1 ppm

Court-circuitée (externe)



Séparateur 1

Cathode

Anode

Séparateur 2

100 cm



Collecteur de courant (anode)

Anode + Séparateurs + Cathode

Analyses post-mortem

4

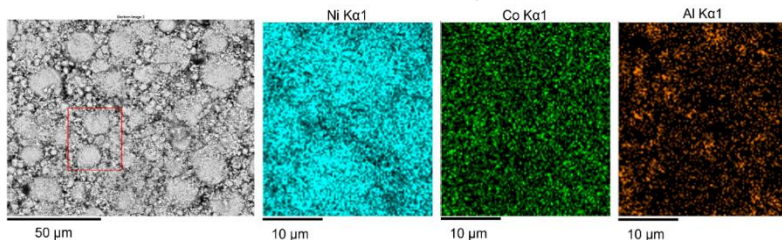
Caractérisation Physico-chimique : **Analyse de la cathode**

Neuve (déchargée)

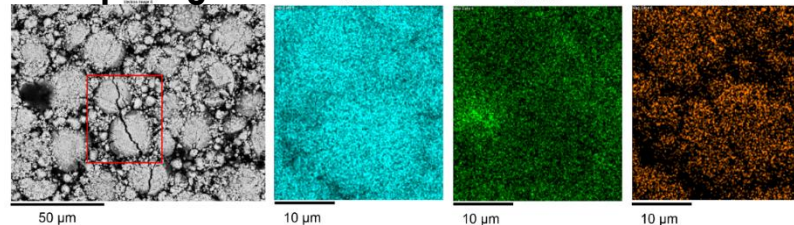


Court-circuitée (externe)

Microscopie électronique à balayage (MEB)



Morphologie

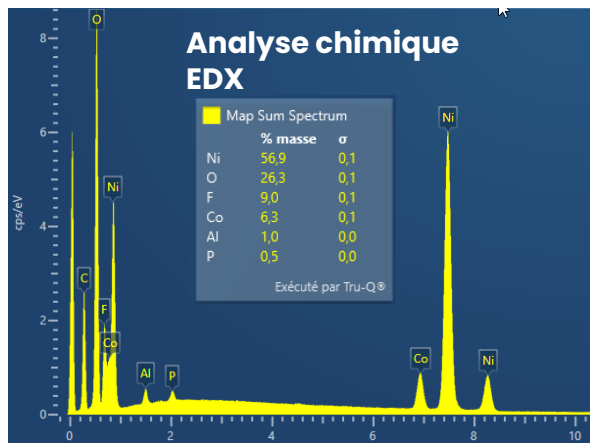


Cartographie

Morphologie caractéristique :
particules secondaires NCA

Absence de fissures

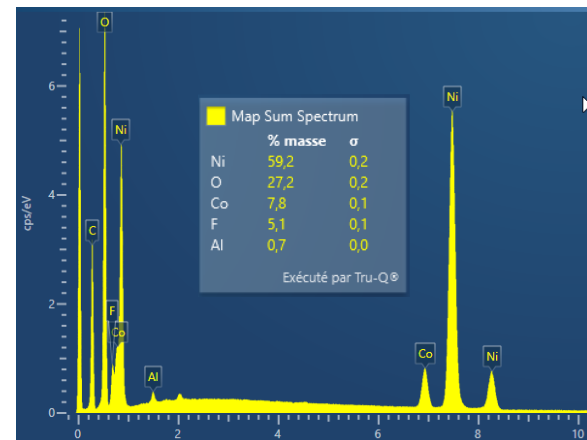
Distribution élémentaire **homogène**



Dégradation morphologique

Formation de fissures dans les particules secondaires NCA

Fragmentation des particules secondaires : **Séparation visible**

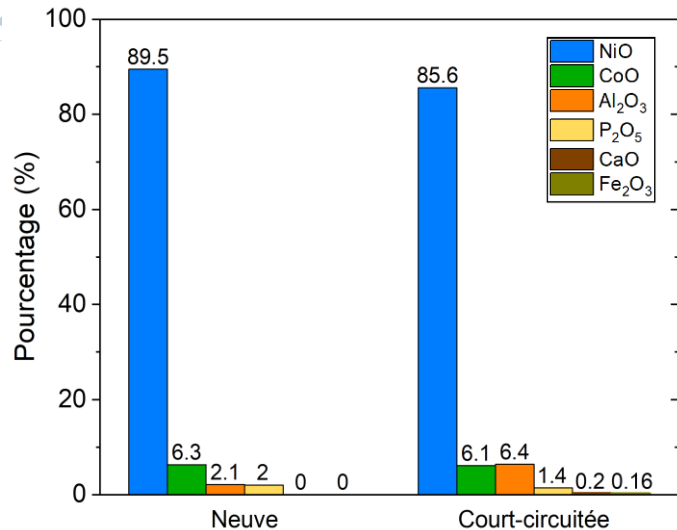


CONFIDENTIAL

⊕ La sensibilité de l'EDX ne permet pas de révéler des éléments aussi légers que le Li (identifié par XPS)

4 Caractérisation Physico-chimique : Analyse de la cathode

Fluorescence par Rayons X (FRX) : composition chimique

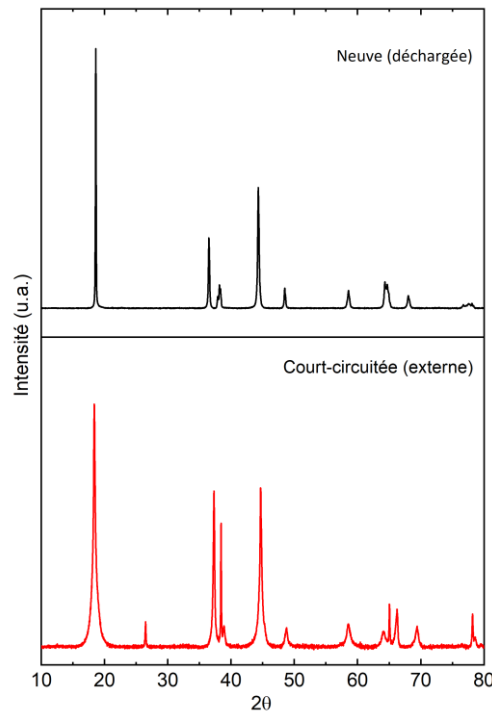


Ca et Fe → mécanismes de dégradation thermique (dissolution, contamination croisée, migration)

Ni → attaque acide (HF), dissolution des métaux de transition (migration vers anode et perturbation SEI)

↗ **Al** → dissolution du collecteur de courant, migration, redépôt...

Diffraction par Rayons X (DRX) : Structure, cristallinité



Structure en couches préservée (type R $\bar{3}$ m)

Légère diminution d'intensité et élargissement

Rapport d'intensité $I_{(003)}/I_{(104)}$ → augmentation du désordre cationique

Nouveaux pics

Analyses post-mortem

4

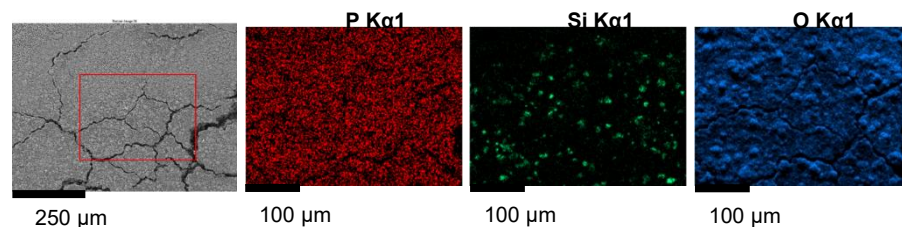
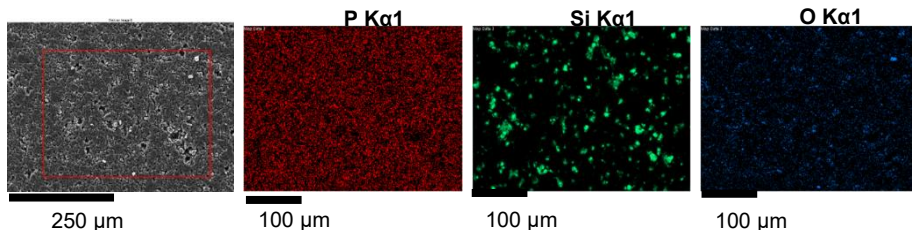
Caractérisation Physico-chimique : Analyse de l'anode

Neuve (déchargée)

$\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2 \parallel \text{Graphite-Si}$

Court-circuitée (externe)

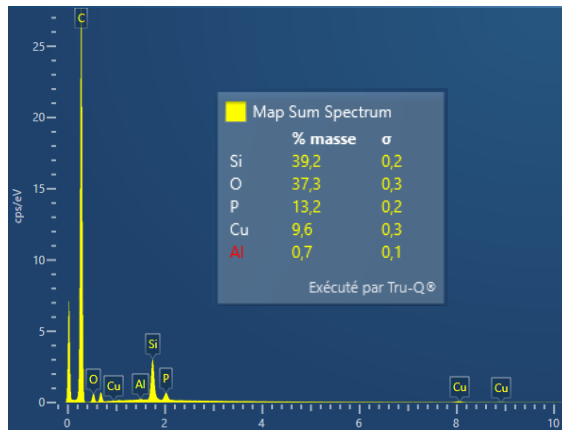
Microscopie électronique à balayage (MEB)



Morphologie caractéristique : graphite

Absence de fissures

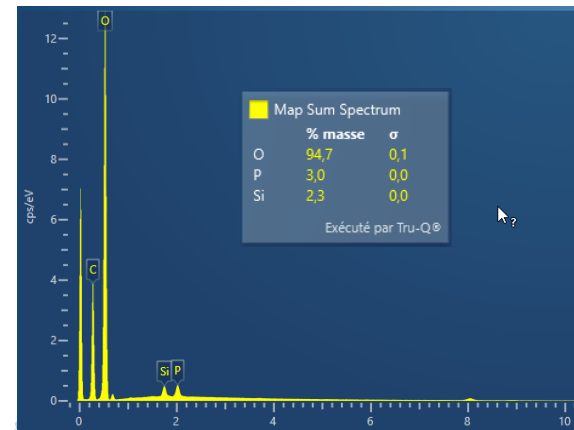
Présence de P : sel de l'électrolyte



Dégradation structurelle sévère

Fissuration extensive (stress thermomécanique)

Augmentation massive d'O



⊕ Carbone (C) n'a pas pu être mesuré dû à la métallisation → % oxygène

(C identifié par DRX)

4

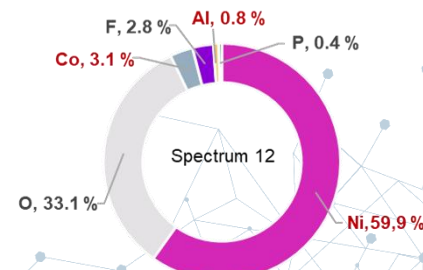
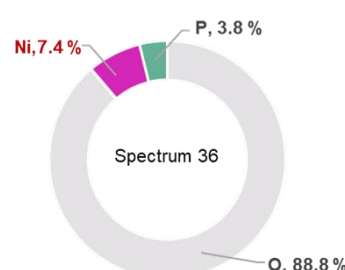
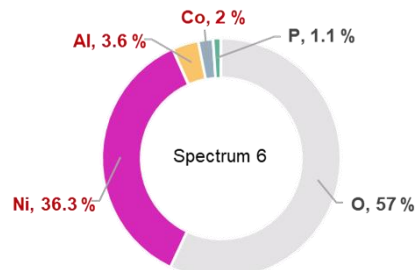
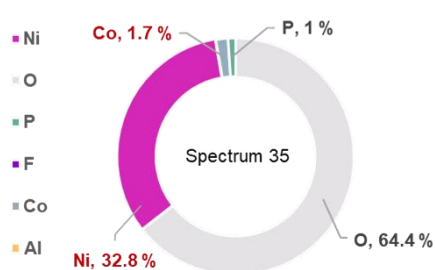
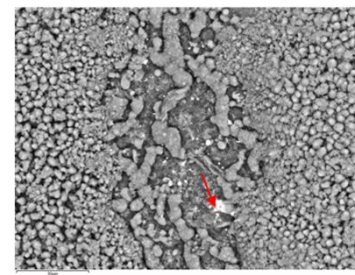
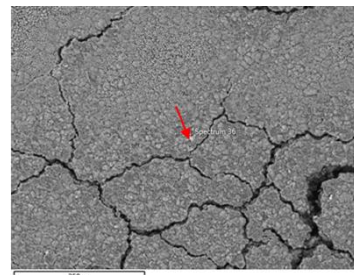
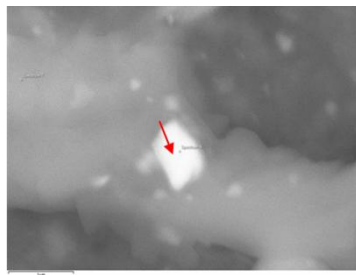
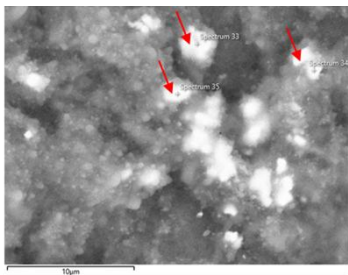
Caractérisation Physico-chimique : Analyse de l'anode

Court-circuitée (externe)

Mise en évidence de la migration des métaux (Ni, Co, Al) de la cathode vers l'anode

Microscopie électronique à balayage (MEB)

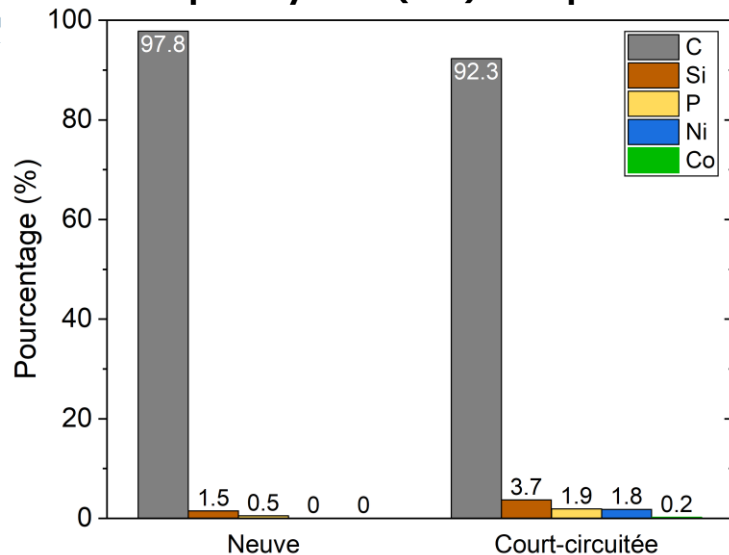
Différentes zones de la cellule





Caractérisation Physico-chimique : Analyse de l'anode

Fluorescence par Rayons X (FRX) : composition chimique



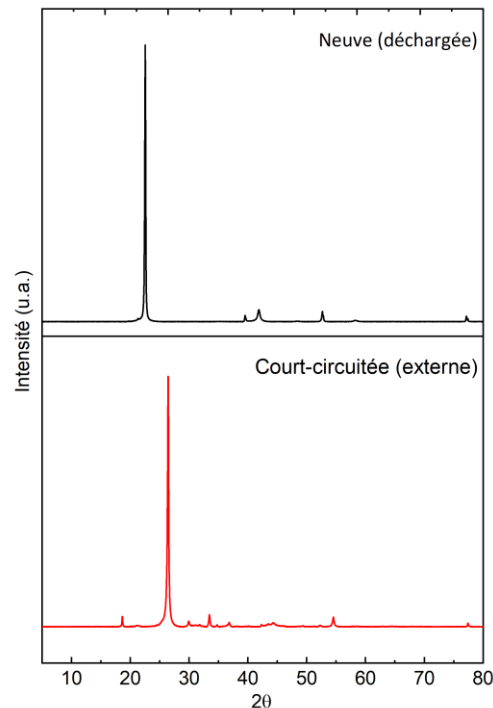
Ni et Co → migration depuis la cathode (mécanismes de dégradation thermique, contamination croisée)

C → oxydation partielle du graphite, formation des carbures avec métaux déposés...

Si et P → oxydation et/ou agglomération du Si, décomposition massive de sels de Li

CONFIDENTIAL

Diffraction par Rayons X (DRX) : Structure, cristallinité



Intensité élevée et largeur fine (002)
(graphite de haute qualité structurale)

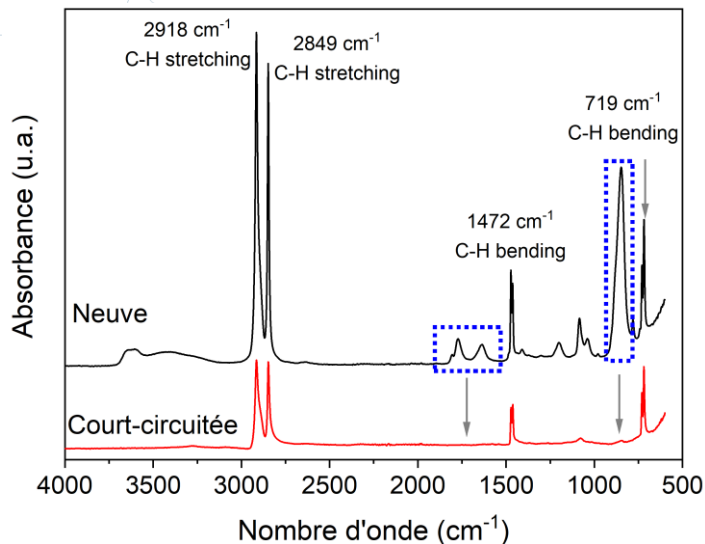
Décalage, diminution d'intensité et élargissement

Formation de **défauts, du désordre structural, dégradation cristallinité**

Nouveaux pics
(d'autres composants?)

4 Caractérisation Physico-chimique : Analyse du séparateur

IRTF : identification du polymère



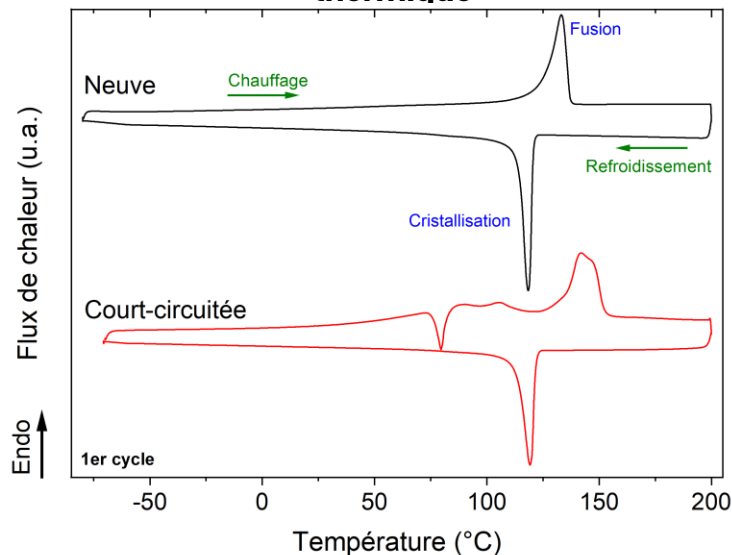
Pics caractéristiques du **PE (polyéthylène)**

Intensité réduite → dégradation partielle du polymère

~1730, 1620 et 840cm⁻¹ → nouveaux pics (électrolyte liquide)

CONFIDENTIAL

Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) : comportement thermique



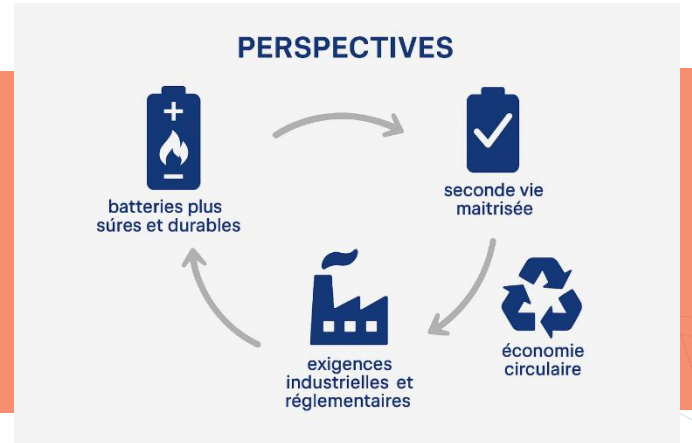
T fusion typique du PE (cellule neuve)

1^{er} cycle : Pics exothermiques à 80 et 120 °C (cellule court-circuitée)

modifications structurales, présence de résidus volatils,...

Conclusion

- Ces travaux permettent de construire une compréhension fine du vieillissement et de la sécurité des cellules, tout en ouvrant la voie à une valorisation durable des batteries en fin de première vie.
- À terme, cette approche intégrée contribue à :
 - Optimiser la durée de vie des systèmes,
 - Réduire les risques liés à l'usage des batteries,
 - Favoriser une économie circulaire par la réutilisation,
 - Renforcer la souveraineté industrielle dans le domaine du stockage d'énergie.



To be continued



MERCI