

Fig.1-1. Evolution de la demande d'énergie primaire française corrigée des variations climatiques, 2010 [2].







Fig.1-10. Coûts d'extraction du pétrole non conventionnel [10].

<sup>&</sup>lt;sup>41</sup> Selon l'Agence Internationale de l'Energie (AIE), avec 1 tep = 11 630 kWh, i.e. 1 Mtep = 11,63 TWh.

|                    | CED ( | GJ/kWc)   | EPBT | (années)  | GWP (gCO <sub>2</sub> /kWh) |    |           |
|--------------------|-------|-----------|------|-----------|-----------------------------|----|-----------|
|                    | brut  | normalisé | brut | normalisé | brut                        |    | normalisé |
| toit incliné       |       |           |      |           |                             | _  |           |
| filière européenne | 30    | 33        | 2,6  | 2,4       |                             | 50 | 47        |
| filière chinoise   | 30    | 33        | 2,6  | 2,5       |                             | 74 | 70        |
| filière française  | 32    | 35        | 2,7  | 2,6       | 27                          |    | 26        |
| filière européenne |       |           |      |           | -                           |    |           |
| toit incliné       | 30    | 33        | 2,6  | 2,4       |                             | 50 | 47        |
| toit plat          | 32    | 35        | 2.7  | 2,6       |                             | 53 | 50        |
| au sol             | 27    | 30        | 2,2  | 2,2       |                             | 45 | 45        |
| façade             | 30    | 33        | 3,8  | 3,6       |                             | 74 | 70        |

TAB.1-1. PARAMETRES RESULTANT DE L'ANALYSE DE CYCLE DE VIE DU SILICIUM MULTICRISTALLIN [13].



Fig.1-12. Schéma illustratif de l'influence de l'inclinaison (en °) sur le flux d'irradiation solaire (en W/m<sup>2</sup>) [17].



Fig.1-13. Production photovoltaïque (en W) simulée pour un système (3 kWc, Corse) sur la même plage horaire (entre 7h et 18h) par temps nuageux (gauche) et clair (droite).



Fig.1-14. Variation sur un an de la production PV simulée (Corse, 3 kWc).



Fig.1-15. Variation sur un an de l'irradiation solaire journalière hors atmosphère (AM = 0) [17].



Fig.1-21. Comparaison des courbes d'irradiation solaire, de production PV (échelle de gauche, en W) et de tension du réseau (échelle de droite, en V) par temps couvert [24].



Fig.1-25. Profils et moyens de production pendant une semaine d'automne 2003 [PPI, 2006].

| Type de moyen<br>de production                    | Technologie  | Caractéristiques  |  |  |  |  |
|---|--|---|--|--|--|--|
| Base (5000 à 6000                                 | Centrales hydrauliques<br>au fil de l'eau<br>Centrale de cogénération  | Centrales dont la production fatale est perdue<br>si elle n'est pas consommée   |  |  |  |  |
| beures par an)                                    | Centrales nucléaires<br>Centrales à cycle combiné<br>au gaz naturel  | Centrales dont le coût du combustible est<br>faible ce qui se traduit par des coûts<br>incrémentaux faibles   |  |  |  |  |
| Semi-base (jusqu'à<br>3500 heures par an)         | Centrales au charbon<br>Centrale au fioul  | Les centrales à fioul ont un coût de<br>fonctionnement plus élevé   |  |  |  |  |
| Pointe (quelques<br>centaines d'heures<br>par an) | Centrales hydrauliques<br>à réservoir<br>Turbines à combustion<br>Centrales au charbon<br>ou au fioul maintenues<br>en réserve<br>Moteur diesel couplé<br>à des alternateurs | Centrales qui peuvent démarrer très rapidement<br>(moins de 15 min pour les centrales hydrauliques<br>et les turbines à combustion) et en quelques<br>heures pour celles maintenues en réserve<br>Dispositif de secours pour les moteurs diesel<br>car très coûteux |  |  |  |  |

TAB.1-2. TABLEAU CARACTERISTIQUE DU MODE DE PRODUCTION DE L'ELECTRICITE FRANÇAISE [DIGEC, 1997].



Fig.1-26. Prototypes de borne de recharge rapide (gauche) et de station d'échange de batteries (droite) [26].



Fig.1-27. Epave de Toyota Prius après un feu de batteries A123System [28].

Chapitre 2



Fig.2-1. Schéma illustratif d'un habitat solaire en site isolé (ex : chalet en haute montagne) [4].



Fig.2-2. Schéma illustratif d'un habitat solaire en connecté réseau (ex : maison privative, habitat principal) [4].



Fig.2-3. Schéma comparatif des étapes de conversion de l'énergie pour un véhicule à batteries ou à hydrogène [17].



Fig.2-4. Schéma illustratif d'un habitat solaire connecté réseau à alimentation continue (DC) équipé d'un véhicule hybride électrique [Lien].



Fig.2-12. Schéma de fonctionnement d'un système de stockage d'air comprimé en caverne [20].



Fig.2-13. Schéma de fonctionnement d'une station de transfert d'énergie par pompage (STEP) [20].



Fig.2-14. Schéma de fonctionnement d'un système de stockage thermique à turbine [20].

Chapitre 3



Fig.3-2. Évolution stationnaire de la série différenciée des prix du lithium entre 1970 et 2010.



Fig.3-3. Diagramme d'autocorrélation de la série différenciée typique d'un modèle ARIMA(1,1).

|  | Unit   | 2010   | 2011   | 2012   | 2013   | 2014   | 2015   | 2016   | 2017             | 2018   | 2019   | 2020   |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|------------------|--------|--------|--------|
| Lithium price<br>[Econometric model ARIMA (1,1)]               | \$/kg  | 5.42   | 6.35   | 7.40   | 8.60   | 10.13  | 11.82  | 13.80  | 16.10            | 18.77  | 21.88  | 25.50  |
| Lithium price for battery<br>(hypothesis: LCE = 0.6 kg Li/kWh) | \$/kWh | 3.25   | 3.81   | 4.44   | 5.16   | 6.08   | 7.09   | 8.28   | 9.66             | 11.26  | 13.13  | 15.30  |
| Lithium cost in HEV battery<br>(hypothesis: Capacity = 2 kWh)  | \$     | 6.50   | 7.62   | 8.88   | 10.32  | 12.16  | 14.18  | 16.56  | 19.32            | 22.52  | 26.26  | 30.60  |
| Lithium cost in PHEV battery<br>(hypothesis: Capacity = 7 kWh) | \$     | 22.76  | 26.67  | 31.08  | 36.12  | 42.55  | 49.64  | 57.96  | 67.60            | 78.83  | 91.90  | 107.10 |
| Lithium cost in EV battery<br>(hypothesis: Capacity = 25 kWh)  | \$     | 81.30  | 95.25  | 111.00 | 129.00 | 151.95 | 177.30 | 207.00 | 241.44           | 281.55 | 328.20 | 382.50 |
| Battery price forecast<br>[Crédit Suisse]                      | \$/kWh | 1,100  | 1,000  | 900    | 850    | 800    | 750    | 700    | <mark>650</mark> | 600    | 550    | 500    |
| HEV battery price forecast<br>(hypothesis: Capacity = 2 kWh)   | \$     | 2,200  | 2,000  | 1,800  | 1,700  | 1,600  | 1,500  | 1,400  | 1,300            | 1,200  | 1,100  | 1,000  |
| PHEV battery price forecast<br>(hypothesis: Capacity = 7 kWh)  | \$     | 7,700  | 7,000  | 6,300  | 5,950  | 5,600  | 5,250  | 4,900  | 4,550            | 4,200  | 3,850  | 3,500  |
| EV battery price forecast<br>(hypothesis: Capacity = 25 kWh)   | \$     | 27,500 | 25,000 | 22,500 | 21,250 | 20,000 | 18,750 | 17,500 | 16,250           | 15,000 | 13,750 | 12,500 |
| Lithium share in battery price                                 | %      | 0.30%  | 0.38%  | 0.49%  | 0.61%  | 0.76%  | 0.95%  | 1.18%  | 1.49%            | 1.88%  | 2.39%  | 3.06%  |

TAB.3-1. ÉVOLUTION DU PRIX DU LITHIUM ET IMPACT SUR LA PART DU COUT DU LITHIUM DANS LE PRIX DES BATTERIES.



Fig.3-4. Parts de marché des produits commerciaux à base de lithium [d'après les données de Roskill, 2009].



Fig.3-5. Répartition par application du lithium consommé dans le monde en 2007 [23].



Fig.3-6. Distribution du lithium par poste dans les batteries lithium-ion [17].



Fig.3-7. Évolution récente de la demande de lithium par secteur d'application consommateur [17].



Fig.3-8. Carte de la ceinture de Kings Mountain (gauche) et photo satellite de la mine de Chemetall (droite) [30].



Fig.3-9. Schéma en coupe de la mine et du gisement de Quebec Lithium [33].

| Salar         | Hectares | Samples | Li (ppm) up to | K (ppm) up to |
|---------------|----------|---------|----------------|---------------|
| Salar Grande  | 4,000    | 4       | 123            | 2,770         |
| Piedra Parada | 1,500    | 14      | 103            | 2,040         |
| La Isla       | 16,500   | 19      | 1,080          | 10,800        |
| Agua Amarga   | 3,100    | 6       | 157            | 2,490         |
| Las Parinas   | 5,400    | 7       | 477            | 7,820         |
| Aguilar       | 8,800    | 3       | 337            | 3,990         |
| Maricunga     | 104      | 18      | 916            | 11,400        |

TAB.3-2. VARIETE DE COMPOSITION EN SELS MINERAUX DE DIVERS SALARS D'ATACAMA [31].



Fig.3-10. Exemple de dispersion de la teneur en sels minéraux (ici le bromure, en ppm) d'un salar [31].



Fig.3-12. Schéma de zonalité des filons de pegmatites autour d'un granite et accessibilité selon le niveau d'érosion [32].

| Name, Formula   | Li content | Colour  | Hardness | Density   |
|---|------------|---|----------|-----------|
| <b>Spodumene</b><br>LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>  | 3.73 wt.%  | grayish white, pink, violet,<br>emerald green, yellow                   | 6.5-7    | 3.1-3.2   |
| <b>Petalite</b><br>LiA1Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub>  | 2.09 wt.%  | colorless, gray, yellow,<br>yellow gray, white                          | 6-6.5    | 2.39-2.46 |
| <b>Amblygonite</b><br>(Li,Na)AlPO <sub>4</sub> (F,OH)   | 3.44 wt. % | white, yellow, gray, bluish<br>gray, greenish gray                      | 5.5-6    | 2.98-3.11 |
| <b>Lepidolite</b><br>K(Li,Al) <sub>3</sub> (Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (F,OH) <sub>2</sub> | 3.58 wt.%  | colorless, gray white, lilac,<br>yellowish, white                       | 2.5-3    | 2.8-2.9   |
| <b>Zinnwaldite</b><br>KLiFe <sup>2+</sup> A1(A1Si <sub>3</sub> )O <sub>10</sub> (F,OH) <sub>2</sub> | 1.59 wt.%  | light brown, silvery white,<br>gray, yellowish white,<br>greenish white | 3.5-4    | 0.9-3.1   |
| <b>Eucryptite</b><br>LiAlSiO <sub>4</sub>   | 5.51 wt.%  | brown, colorless, white   | 6.5      | 2.67      |

TAB.3-3. CARACTERISTIQUES DES MINERAIS DE ROCHES DURES ISSUS DES PEGMATITES RICHES EN LITHIUM [34].



Fig.3-13. Modèle conceptuel de formation du bassin d'Olaroz [34].



Fig.3-14. Champ pétrolier à aquifère (gauche) et récupération assistée par injection d'eau (droite) [Wikipedia].

| Country   | Deposit                                  | Туре | Min (kt) | Max (kt) |
|-----------|--|------|----------|----------|
| USA       | Kings Mountain Belt                      | MPS  | 5,450    | 5,450    |
| Serbia    | Jadar Valley                             | MEJ  | 953      | 990      |
| RDC       | Manono                                   | MPS  | 835      | 835      |
| Australia | Greenbushes Mine                         | MPS  | 560      | 560      |
| China     | Gajika                                   | M    | 560      | 591      |
| China     | Yichun                                   | MPL  | 325      | 513      |
| RDC       | Kitotolo                                 | MPS  | 310      | 310      |
| Russia    | Kolmozerskoe                             | M    | 288      | 844      |
| China     | Jiajika                                  | MPS  | 240      | 480      |
| China     | Maerkang / Barkam                        | M    | 220      | 225      |
| Canada    | Quebec Lithium                           | MPS  | 163      | 365      |
| Russia    | Goltsovoe                                | M    | 139      | 288      |
| Russia    | Polmostundrovskoe                        | MPS  | 139      | 363      |
| Russia    | Ulug-Tanzekskoe                          | M    | 139      | 288      |
| Russia    | Urikskoe                                 | M    | 139      | 288      |
| China     | Daoxian                                  | MPL  | 125      | 182      |
| USA       | Kings River Valley / Caldera McDermitt   | MSH  | 114      | 2,000    |
| Austria   | Koralpe                                  | MPS  | 100      | 100      |
| Brazil    | MIBRA                                    | MP   | 100      | 100      |
| Zimbabwe  | Bikita                                   | MPP  | 57       | 168      |
| China     | Lijiagou                                 | MP   | 53       | 53       |
| Canada    | Separation Rapids / Big Whopper          | MPP  | 50       | 72       |
| Russia    | Achivansky (Uchastok)                    | M    | 46       | 46       |
| Russia    | Belorechenskoe                           | M    | 46       | 46       |
| Russia    | Etykinskoe                               | M    | 46       | 46       |
| Russia    | Orlovskoe                                | M    | 46       | 46       |
| Russia    | Pogranichnoe                             | M    | 46       | 46       |
| Russia    | Tastygskoe                               | M    | 46       | 46       |
| Russia    | Vishnyakovskoe                           | M    | 46       | 46       |
| Russia    | Voronietundrovskoe (Vasin-Mylk)          | MPS  | 46       | 820      |
| Russia    | Voznesenskoe                             | M    | 46       | 139      |
| Russia    | Zavitinskoe                              | M    | 46       | 139      |
| China     | Hupei                                    | MP   | 42       | 42       |
| Canada    | Moblan                                   | MPS  | 37       | 37       |
| Canada    | Gods Lake / Godslith Lithium             | MPS  | 25       | 25       |
| Brazil    | Cachoeira                                | MP   | 23       | 23       |
| Canada    | Bernic Lake / Bird River Greenstone Belt | MPS  | 19       | 19       |
| Canada    | Moose 2                                  | MPS  | 16       | 16       |
| Portugal  | Mesquitila / Guarda                      | MP   | 10       | 10       |
| Canada    | Niemi Lake                               | MPS  | 1        | 1        |
| MINERALS  |  | М    | 11,693   | 16,659   |

| Country     | Deposit                               | Туре | Min (kt) | Max (kt) |          |
|-------------|---------------------------------------|------|----------|----------|----------|
| Afghanistan | Helmand Basin                         | MPS  |          | -        |          |
| Afghanistan | Katawaz Basin                         | MPS  |          | -        |          |
| Canada      | Big Bird, Curlew                      | MPS  |          | -        |          |
| Canada      | English River Greenstone Belt         | MPS  |          | -        |          |
| Canada      | McAvoy                                | MPS  |          | -        |          |
| Canada      | Separation Rapids / Big Mack, Zone 11 | MPP  | -        | -        |          |
| China       | Jinchuan                              | MP   |          | -        |          |
| China       | Ningdu                                | MP   | -        | -        |          |
| Russia      | Alahinskoe                            | M    | -        | -        |          |
| Russia      | Belo-Tagninskoe                       | M    | -        | -        |          |
| Russia      | Bolchoï Potchemvarek                  | M    | -        | -        |          |
| Russia      | Diturskoe                             | M    | -        | -        |          |
| Russia      | Knyazheskoe                           | M    | -        | -        |          |
| Russia      | Ohmylk                                | M    | -        | -        |          |
| Russia      | Oleniy Hrebet                         | M    | -        | -        |          |
| Russia      | Olondinskoe                           | M    | -        | -        |          |
| Russia      | Otboïnoe                              | M    | -        | -        |          |
| Russia      | Pellapahik                            | M    | -        | -        |          |
| Russia      | Podgorskoe                            | M    | -        | -        |          |
| Russia      | Raduga                                | M    | -        | -        |          |
| Russia      | Severny Vystup                        | M    | -        | -        |          |
| Russia      | Tala                                  | M    | -        | -        |          |
| Spain       | Mina Feli                             | MP   | -        | -        |          |
|             |                                       |      |          |          | Minerals |
| Country     | Deposit                               | Type | Min (kt) | Max (kt) | 16 7 Mt  |
| Bolivia     | Salar de Uyuni                        | BS   | 10,200   | 10,200   | 10.7 WIL |
| Chile       | Salar de Atacama                      | BS   | 6,300    | 6,300    | 11.7 Mt  |
| China       | Qaidam Basin                          | BS   | 2,020    | 3,300    |          |
| China       | Zhabuye Lake                          | BS   | 1,530    | 1,530    |          |
| Argentina   | Salar del Rincón                      | BS   | 1,118    | 1,118    | Di       |
| USA         | Brawley                               | BG   | 1,000    | 1,000    | Brines   |
| Argentina   | Salar del Hombre Muerto               | BS   | 800      | 800      | 26 Q M+  |
| USA         | Smackover                             | BO   | 750      | 750      | 20.3 MIL |
| Canada      | Beaverhill Lake                       | BO   | 515      | 515      | 25.4 Mt  |
| USA         | Salton Sea                            | BG   | 316      | 316      |          |
| USA         | Clayton Valley / Silver Peak          | BS   | 300      | 400      |          |
| Chile       | Salar de Maricunga                    | BS   | 220      | 220      |          |
| China       | DXC / Da                              | BS   | 170      | 181      |          |
| Argentina   | Salar d'Olaroz                        | BS   | 156      | 280      | 43.6 Mt  |
| BRINES      |                                       | В    | 25,395   | 26,910   |          |
| TOTAL       |                                       |      | 37,088   | 43,569   | 37.1 Mt  |

TAB.3-4. INVENTAIRE DES GISEMENTS ET INTERVALLE DE RESSOURCE ESTIMEE CORRESPONDANT (EN KILOTONNES DE LITHIUM).



Fig.3-15. Synthèse cartographique de la répartition mondiale des gisements de saumures et de minerais lithiés.



Fig.3-16. Superposition des gisements de minerais avec la carte géologique mondiale [superposition de nos données sur un fond de carte de l'USGS].



Fig.3-17. Superposition des gisements de saumure avec la carte des bassins (*gris*) et lacs (*noir*) endoréiques [superposition de nos données sur un fond de carte de Wikipédia].



 $\mathbf{FePO}_4 - \mathrm{Fe}^{+3} \iff \mathrm{Fe} \; 3d_{\uparrow}^5$ ; strong hybridization of  $\mathrm{Fe} \; 3d_{\uparrow}$  and  $\mathrm{O} \; 2p_{\uparrow}$  bands  $\mathbf{LiFePO}_4 - \mathrm{Fe}^{+2} \iff \mathrm{Fe} \; 3d_{\uparrow}^5 \; d_{\downarrow}^1$ ; Fe 3d states form narrow bands with very little O 2p character



Fig.3-21. Densités partielles de spin des états FePO<sub>4</sub> (haut) et LiFePO<sub>4</sub> (bas) [26].



Fig.3-22. Représentation des structures magnétiques pour LiFePO<sub>4</sub> (gauche) et FePO<sub>4</sub> (droite) [17].



Fig.3-23. Synthèse de modèles d'insertion/désinsertion et transport/migration d'ions lithium dans le LiFePO<sub>4</sub> [30].



Fig.3-24. Vue schématique du mécanisme en cascade de dominos inhérent à une cristallite de LiFePO<sub>4</sub> [18].



Fig.3-33. Évolution sur 5 cycles de la capacité (en Ah) des cellules typées puissance en tests d'initialisation.



Fig.3-35. Évolution des courbes-frontières de l'OCV (en V) en fonction du SOC (en %) pour une batterie typée puissance (3,6 Ah) et variation de leur allure selon le temps de repos observé à chaque mesure (de 30 min à 3h).



Fig.3-37. Profils de tension, courant et capacité en phase de décharge puis charge pour les mesures d'OCV opérées sur une série de trois batteries avec des intervalles de SOC de 5%. En encadré l'allure des courbes de relaxation.







Fig.3-42. Évolution du potentiel électrochimique de 3 types d'électrodes mettant en jeu une transition de phases lors de l'insertion/désinsertion d'ions lithium [46].







Fig.3-44. Évolution des courbes-frontières de l'OCV (gauche) et de l'hystérésis (droite) échantillonnées à des pas de 5% de SOC [44].



Fig.3-45. Schéma illustratif de la méthode d'estimation en cascade (gauche) [44] et circuit électrique équivalent (droite) [45].



Fig.3-46. Caractéristiques à 1C (gauche) et réponse en tension à un pulse de courant de 20C à 50% de SOC (droite) pour des cellules neuves ou après 1 500 et 3 000 cycles [45].



Fig.3-47. *Gauche* : comparaison des états de charge réel et estimé en simulant une erreur d'initialisation du SOC ; en quelques itérations, l'erreur est réduite à 2%. *Droite* : le modèle *fitte* bien les yeux d'hystérésis mesurés [44].