



Batteries actuelles et futures pour un stockage de l'énergie efficace

Sylvain FRANGER

sylvain.franger@universite-paris-saclay.fr

Batteries... au quotidien...

Électronique
portable



Microélectronique
Médecine



Mobilité

Stockage
d'énergie



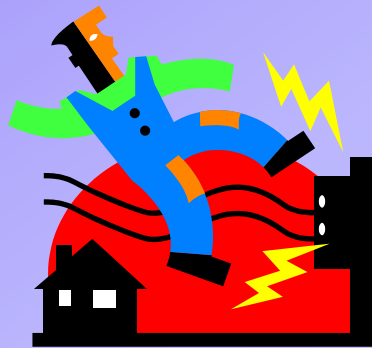
Batteries



Stockage de masse
(EnR)



Comment stocker de l'électricité ?



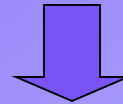
Problématique du stockage de l'électricité : sujet très ancien



Depuis l'Antiquité, on connaît l'électricité statique (électrisation de l'ambre par frottement)



Ambre



Difficulté : produire de l'électricité « à la demande »

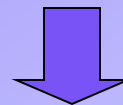
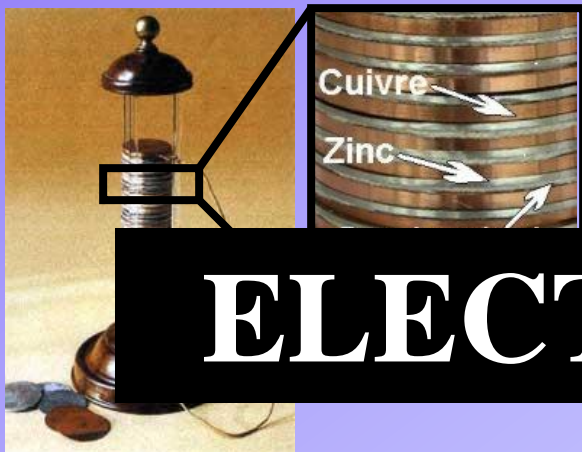
1746

ELECTROSTATIQUE

1752 Benjamin Franklin : dompter la foudre



1800



Alessandro Volta : conversion

ELECTROCHIMIQUE

trique

Stockage électrochimique de l'énergie

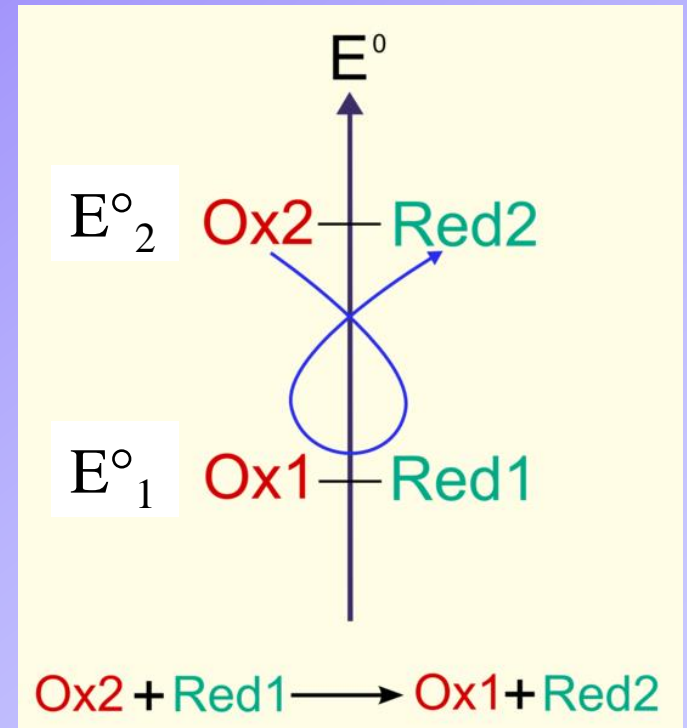
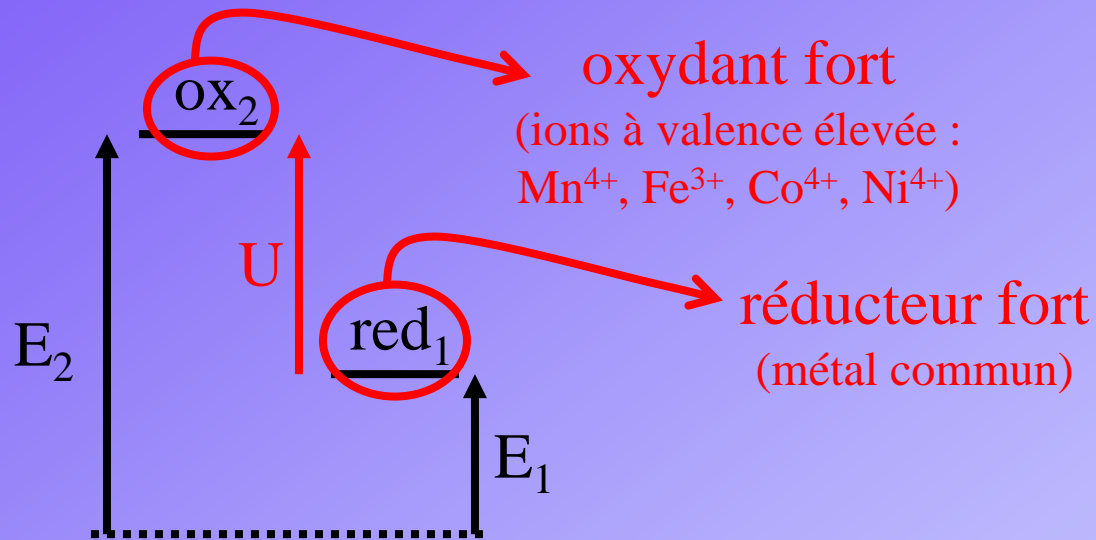
Cahier des charges à satisfaire :

- Puissance élevée $\xrightarrow{P = U \cdot I}$ f.e.m. maximale
- Energie disponible $\xrightarrow{E = U \cdot I \cdot t}$ capacité maximale



Stockage électrochimique de l'énergie

f.e.m. maximale



Stockage électrochimique de l'énergie

capacité maximale

Elément	$E^\circ /$ ENH	densité	nbre e^- échangé	capacité $Ah.g^{-1}$
Pb	- 0,13 V	11,3	2	0,26
Cd	- 0,40 V	8,7	2	0,48
Zn	- 0,76 V	7,1	2	0,82
Al	- 1,70 V	2,7	3	2,98
Li	- 3,05 V	0,5	1	3,86

→ pile Leclanché
(Zn/Mn^{IV}O₂)

→ pile Al/air

→ pile lithium

Stockage électrochimique de l'énergie

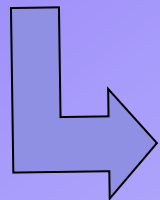
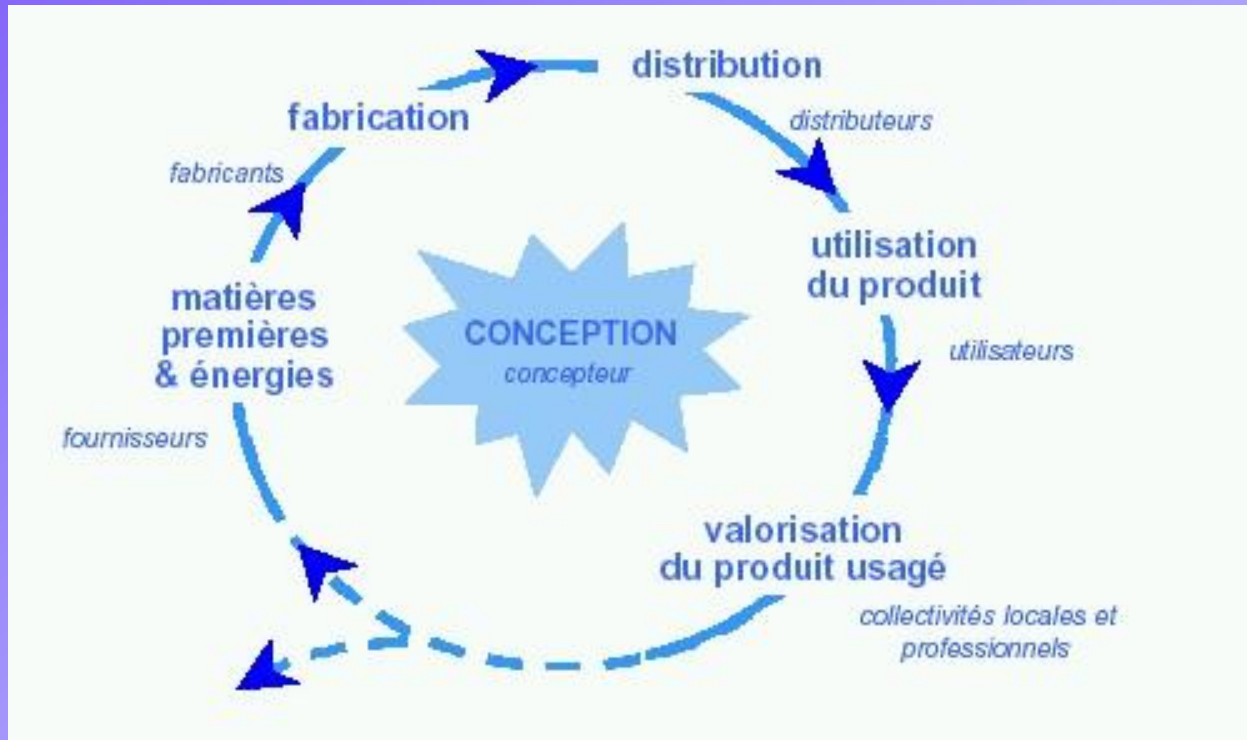
Cahier des charges à satisfaire :

- Puissance élevée $\xrightarrow{P = U \cdot I}$ f.e.m. maximale
- Energie disponible $\xrightarrow{E = U \cdot I \cdot t}$ capacité maximale
- Sécurité maximale \longrightarrow faible toxicité (~~Hg~~, ~~Cd~~, ~~Pb~~),
+ recyclabilité

Normes
RoHS
WEEE



Normes WEEE et RoHS complémentaires



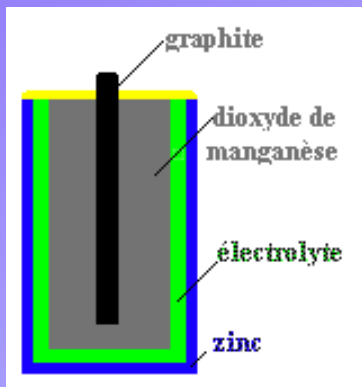
notion d'éco-conception

Stockage électrochimique de l'énergie

Cahier des charges à satisfaire :

- Puissance élevée $\xrightarrow{P = U \cdot I}$ f.e.m. maximale
- Energie disponible $\xrightarrow{E = U \cdot I \cdot t}$ capacité maximale
- Sécurité maximale \longrightarrow faible toxicité (~~Hg~~, ~~Cd~~, ~~Pb~~),
faible réactivité (électrolyte ?)

exemple



Pile Leclanché

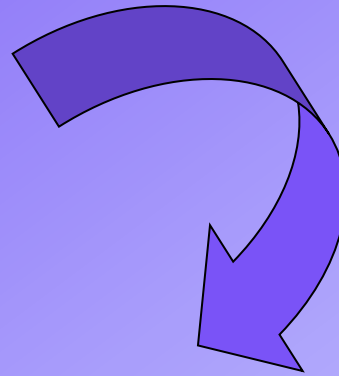


Formation de $\text{H}_2 \Rightarrow$ surpression interne : risque de fuite

Stockage électrochimique de l'énergie : cas des batteries

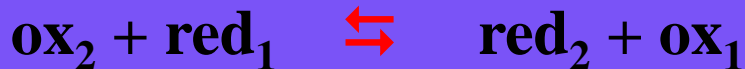
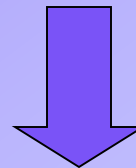
Cahier des charges à satisfaire :

- Puissance élevée
- Energie disponible
- Sécurité maximale



BATTERIE
générateur électrochimique
rechargeable

condition supplémentaire



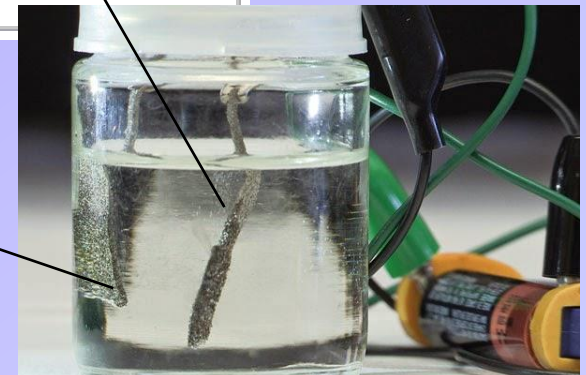
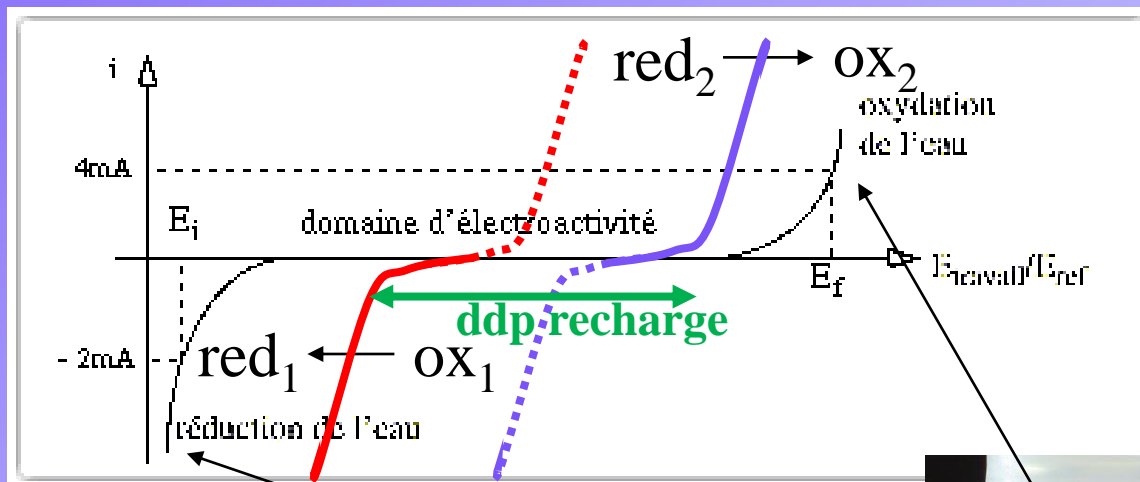
système réversible !





système réversible !

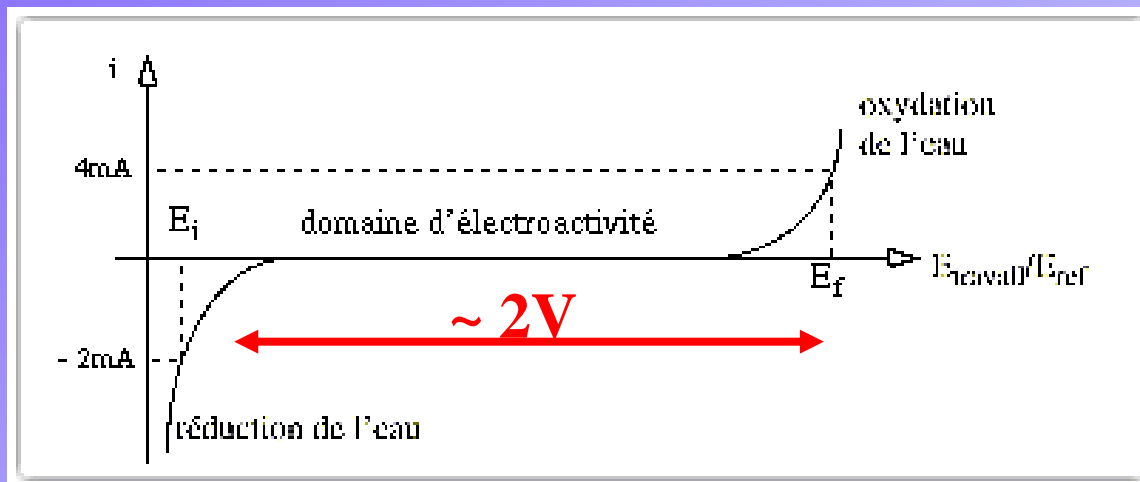
→ Compatible avec le solvant !





système réversible !

→ Compatible avec le solvant !



Eau : domaine étroit → Autres liquides (organiques, liq. ioniques...)

Stockage électrochimique de l'énergie : cas des batteries

Pb-acide



~~99 W.kg⁻¹
40 Wh.kg⁻¹
1000 cycles
0-40°C~~

Ni-Cd



~~200 W.kg⁻¹
65 Wh.kg⁻¹
2000 cycles
0-40°C~~

Ni-MH



200 W.kg⁻¹
80 Wh.kg⁻¹
1500 cycles
0-40°C

Li-ion



250 W.kg⁻¹
140 Wh.kg⁻¹
1500 cycles
< 60°C



Est-ce suffisant ?



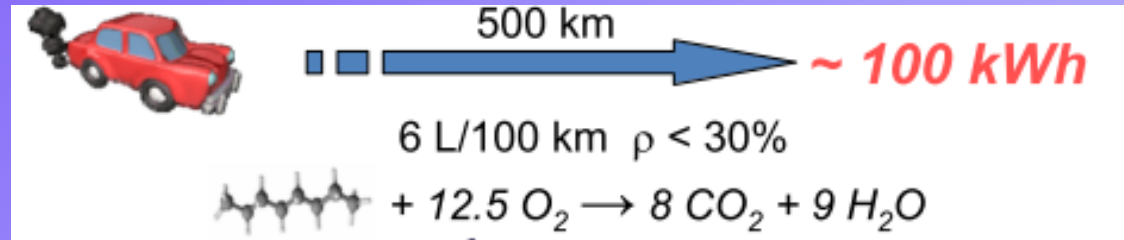
Li-ion



250 W.kg⁻¹
140 Wh.kg⁻¹
1500 cycles
< 60°C

Exemple : augmentation de l'autonomie des véhicules électriques

Pour 500 km



1,5 t (⚡ 750kg 🚗 ~150km)



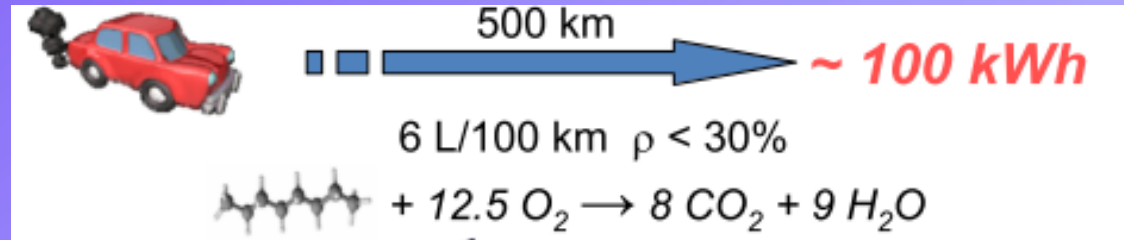
0,9 t (⚡ 200kg 🚗 ~150km)

Energie

Poids

Exemple : augmentation de l'autonomie des véhicules électriques

Pour 500 km



Li-ion

140Wh/kg

700kg

2020

>200Wh/kg

500kg

>500Wh/kg

<200kg

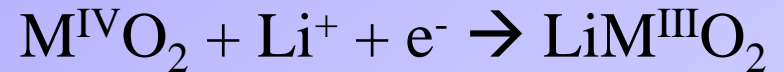
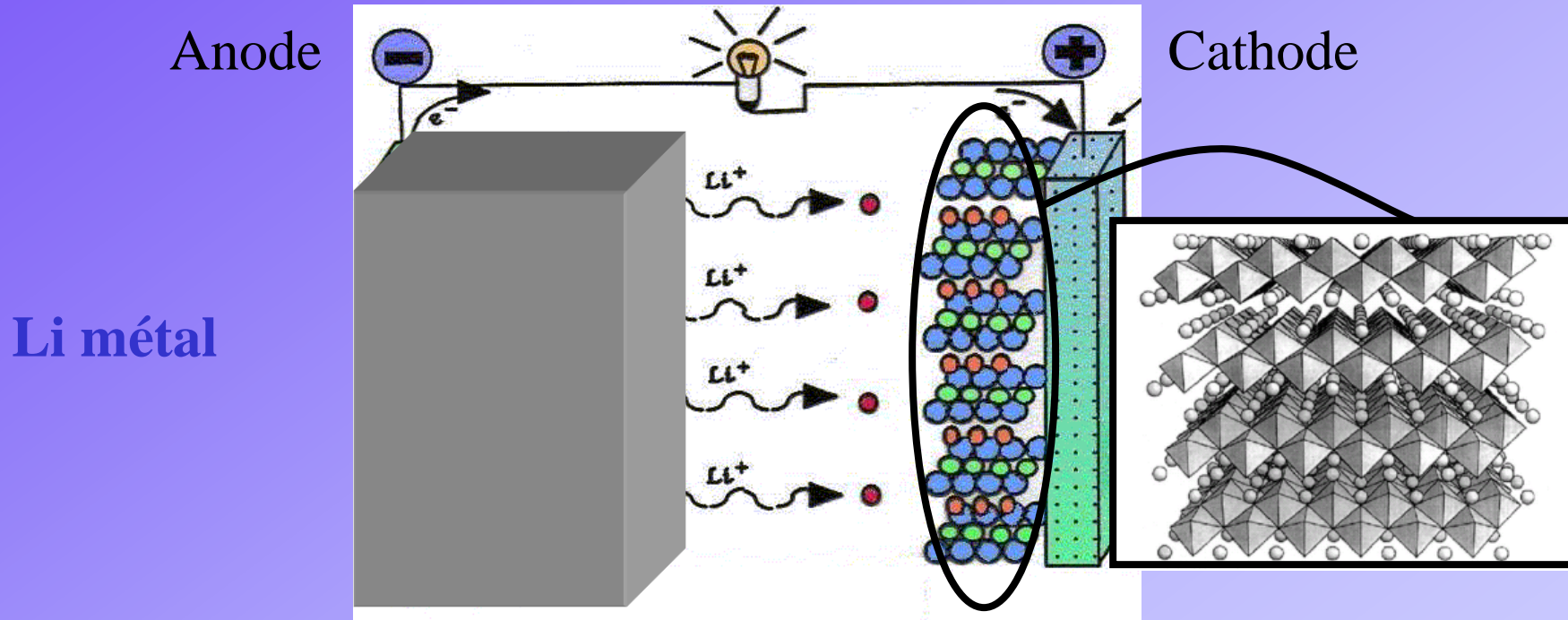
but

Améliorations ?
Nouvelles technologies ?

Energie

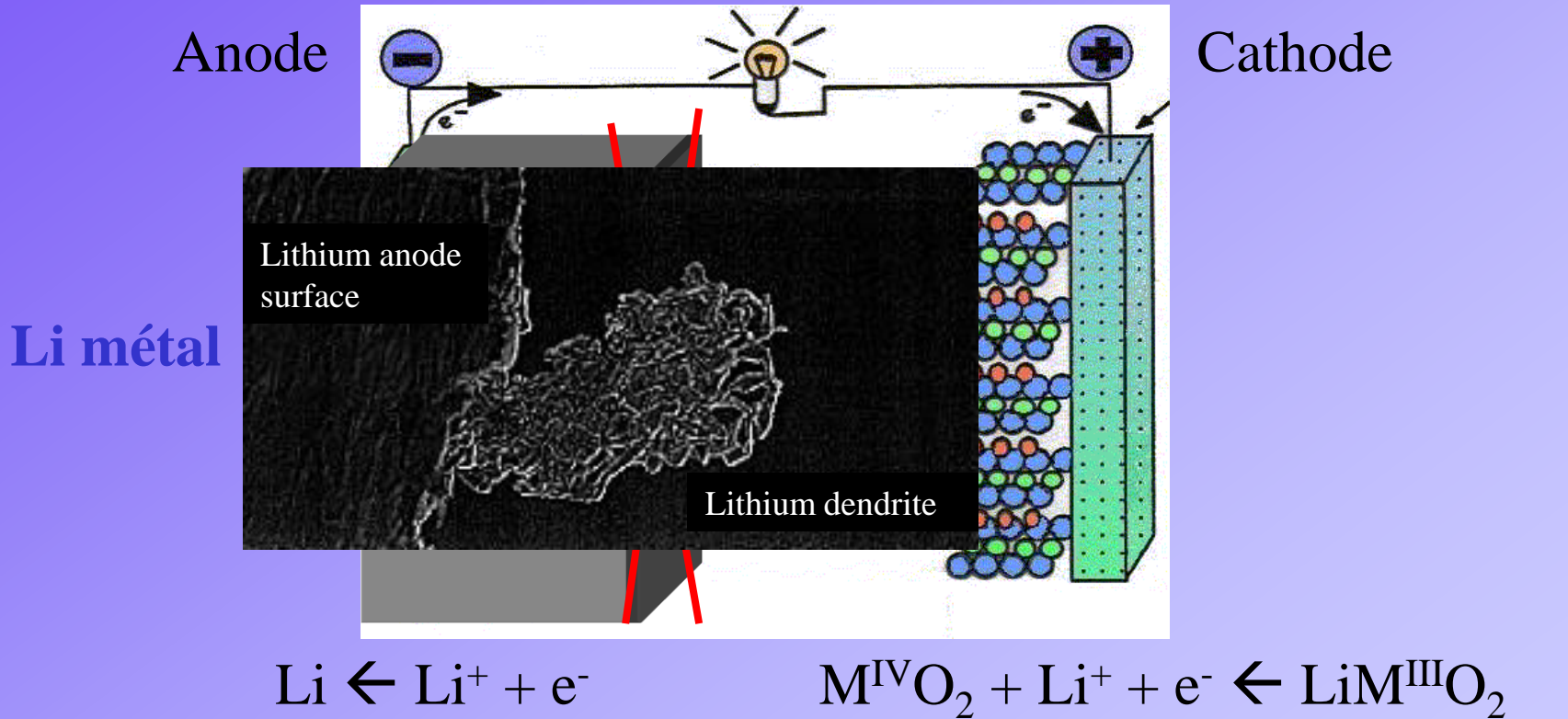
Poids

Une batterie au lithium, comment ça marche ?



Insertion/désinsertion d'ions lithium

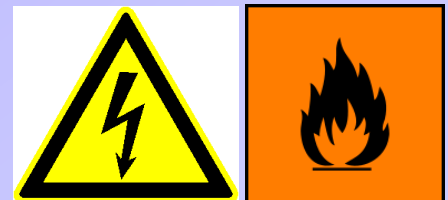
Une batterie au lithium, comment ça marche ?



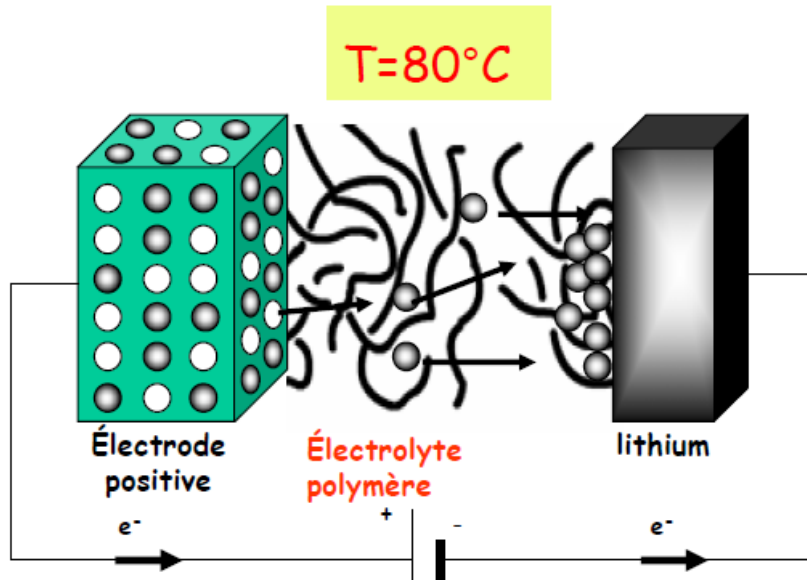
**Problème
à la recharge**



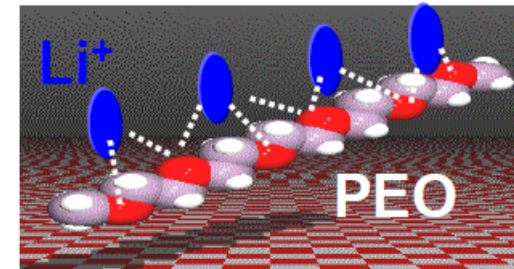
Risque de court-circuit !



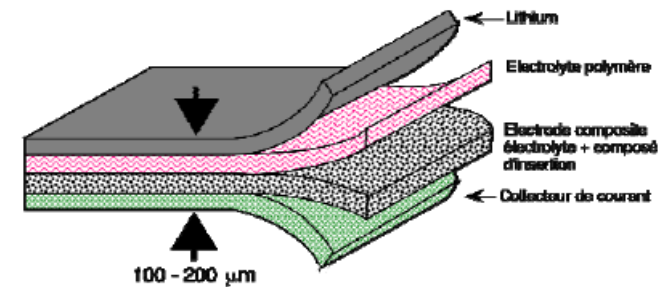
Une batterie au lithium, comment ça marche ?



• L'électrolyte PEO



• L'assemblage



• Commercialisation 2011



Bolloré
BLue Car

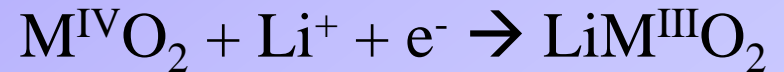
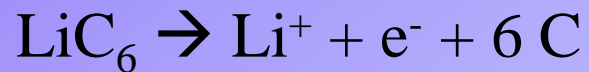
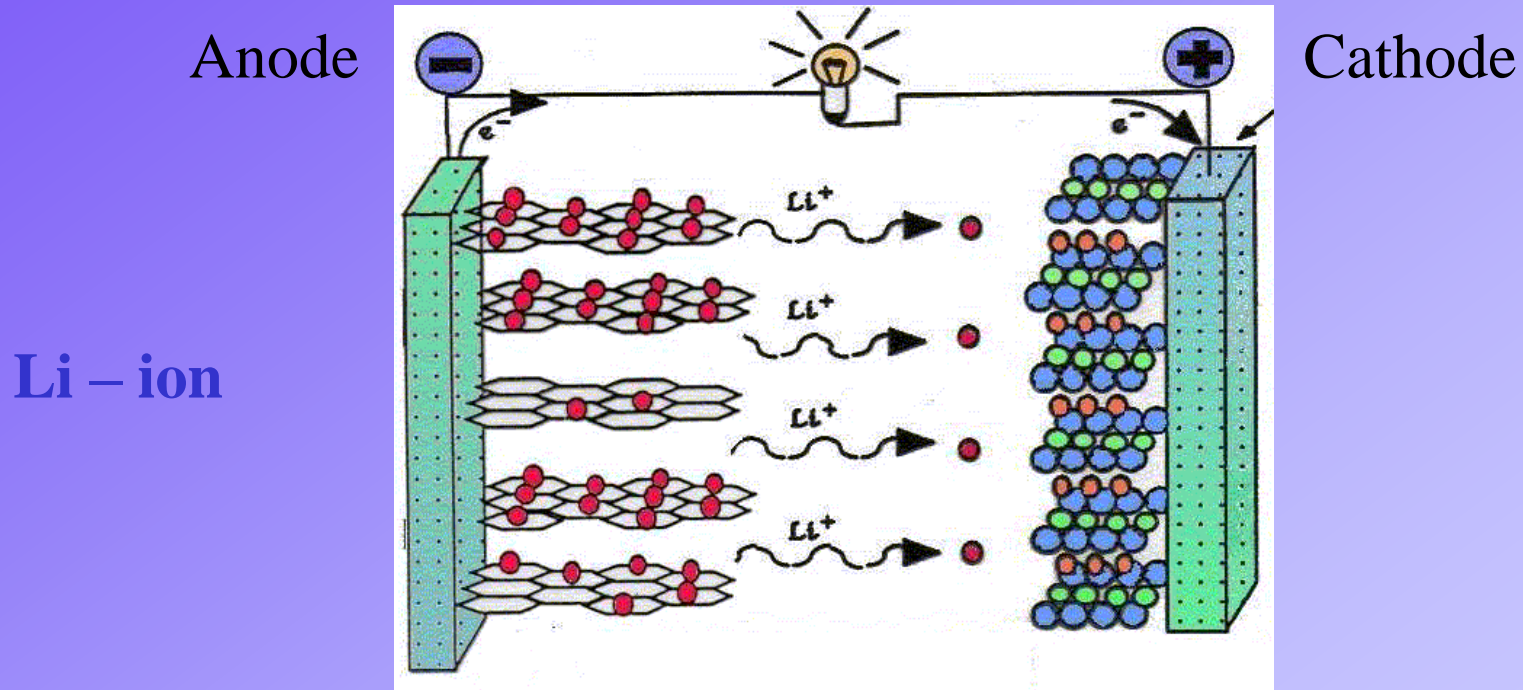
⊕ - limitation de la formation de dendrites

- absence de solvant organique

⊖ - faible conductivité ionique

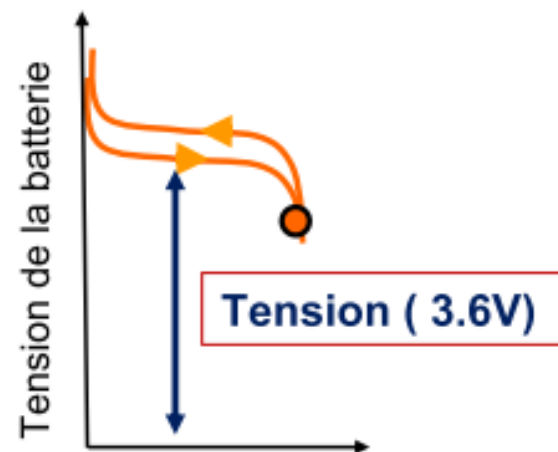
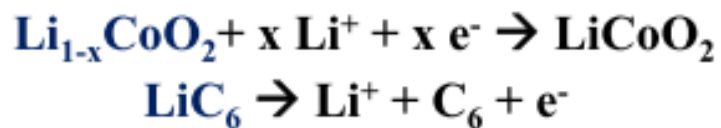
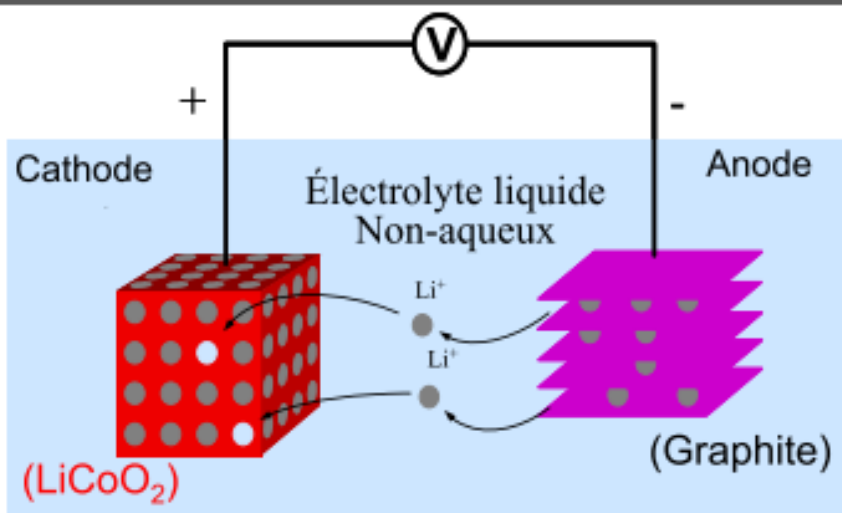
- bon fonctionnement à 80°C

Une batterie au lithium, comment ça marche ?



Échange d'ions lithium entre les 2 électrodes

Concept (1980) ↔ Commercialisation: Sony (1990)



Nbre de lithiums par masse molaire

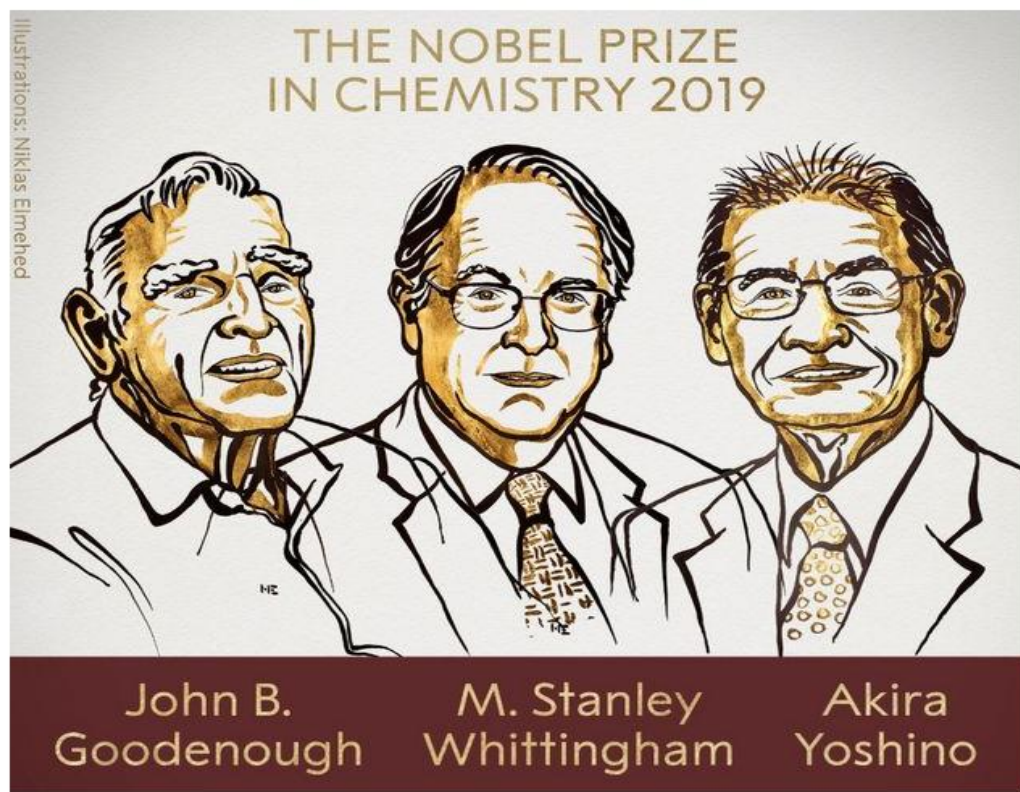
Capacité (mAh/g)

Le prix Nobel de chimie 2019 récompense l'invention des batteries au lithium-ion

John B. Goodenough, Stanley Whittingham et Akira Yoshino ont été récompensés pour "le développement des batteries au lithium-ion", des objets qui ont "révolutionné nos vies".



Par Gregory Rozières



COMITÉ NOBEL

Le prix Nobel de Chimie récompense John B. Goodenough, Stanley Whittingham et Akira Yoshino pour la découverte des batteries lithium-ion

CE QU'IL FAUT RETENIR

John B. Goodenough, M. Stanley Whittingham et Akira Yoshino ont obtenu la récompense suprême du prix Nobel de chimie 2019 pour le développement de la batterie lithium-ion.

C'est une technologie que nous utilisons au quotidien.

Elle pourrait, à l'avenir, nous aider à réussir notre transition énergétique.

Batteries au lithium, état de l'art ?

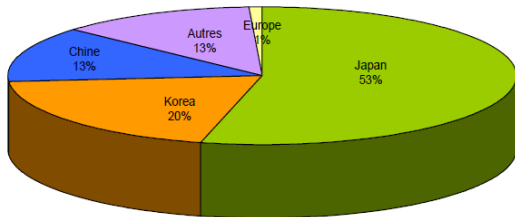
Introduction en 1991 (Sony) : 85 Wh.kg⁻¹

Maintenant :

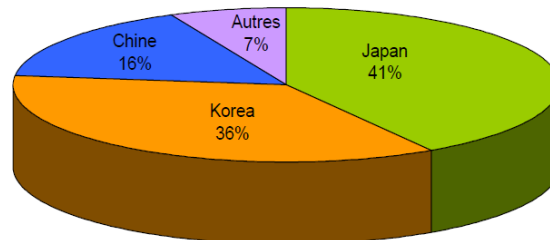
140-180 Wh.kg⁻¹

= meilleur système de stockage électrochimique

Répartition pour les Batteries Li-ion/
NiMH / NiCd (2008) Source Avicenne

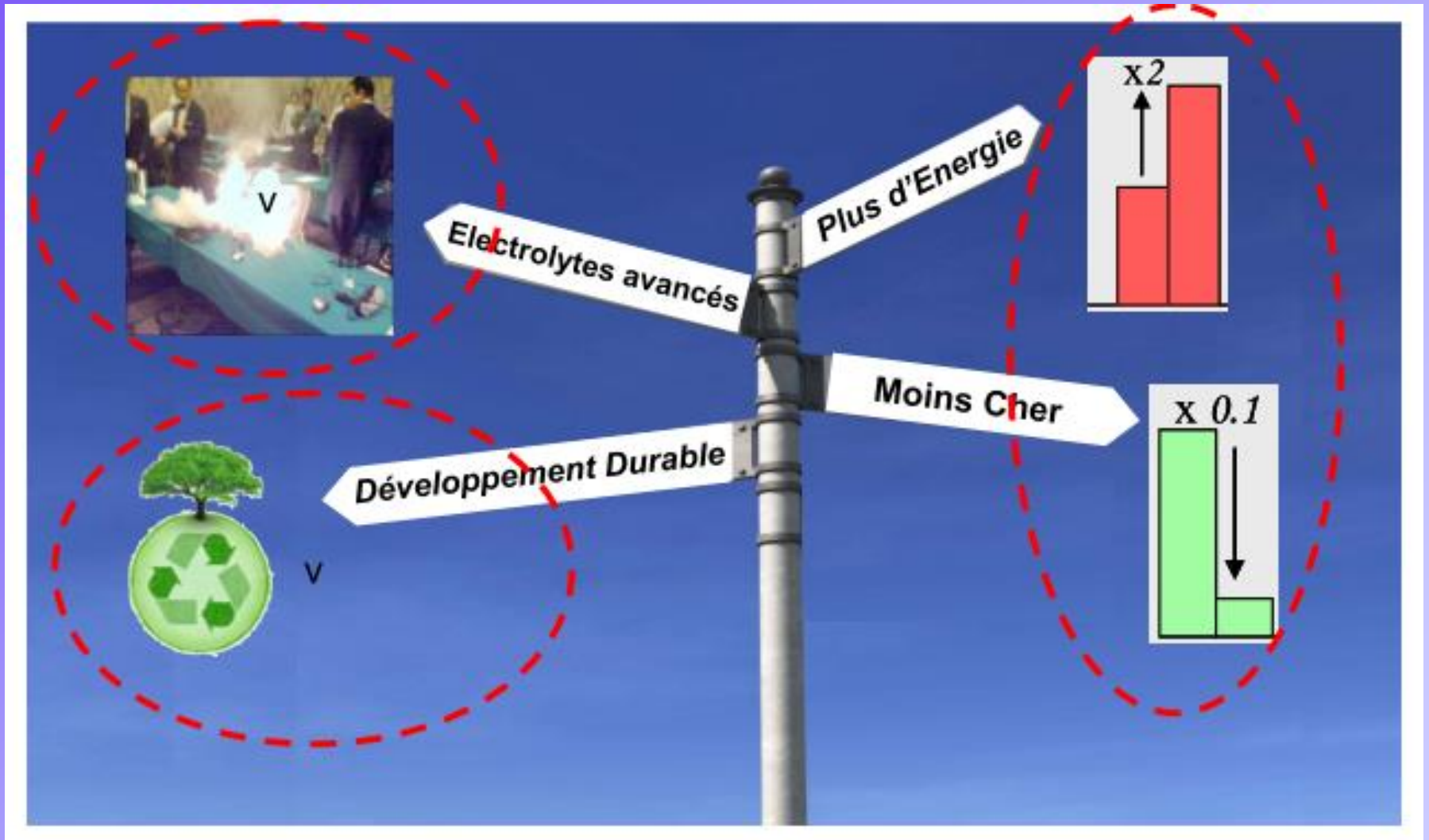


Répartition en volume pour les
Batteries
Li-ion (2010) Source Takeshita



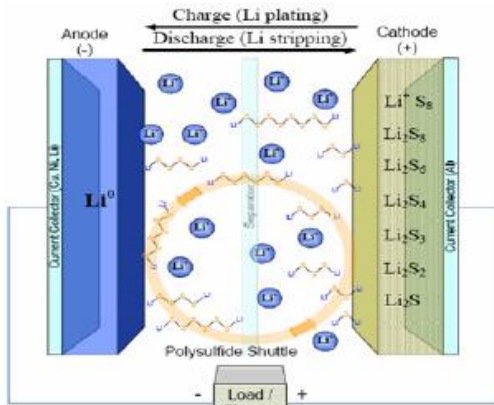
Un marché dominé
par l'Asie

De nouvelles batteries ?

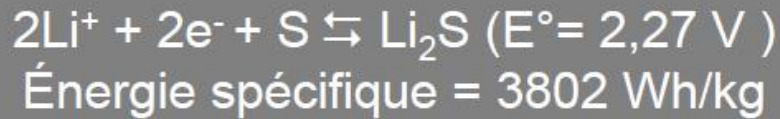


Batteries innovantes : 2 systèmes prometteurs

Lithium-soufre

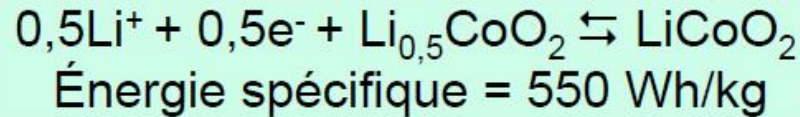


Matière première naturelle, abondante, peu coûteuse



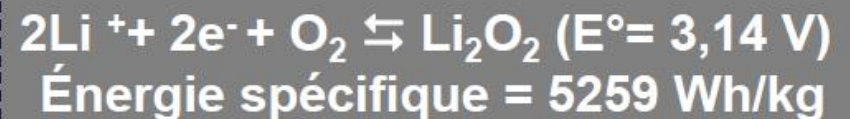
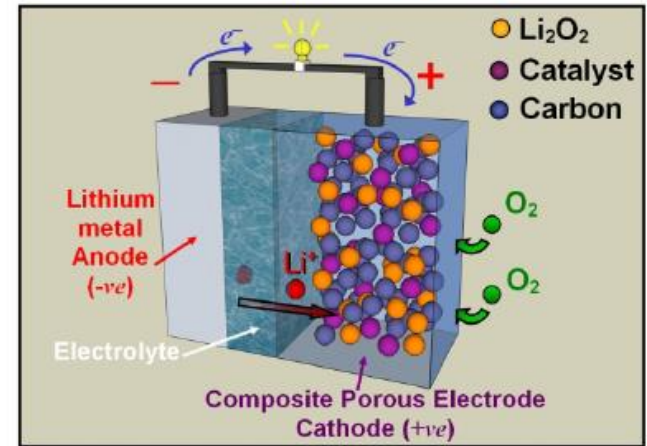
Facteur 10

≈ 380 Wh/kg



≈ 180 Wh/kg

Lithium-oxygène

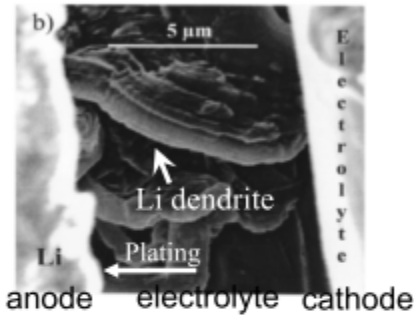


Facteur 10

≈ 500 Wh/kg

Batteries innovantes : 2 systèmes prometteurs

Lithium-Sulfur Challenges

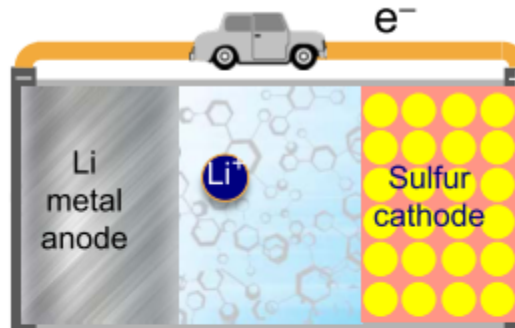


Li dendrite growth

- cycling roughens Li surface
- dendrites form and grow
- break off to deplete Li
- grow across electrolyte to short cathode

membrane in contact with Li anode surface

Maintain coherent interface as Li strips and plates through membrane



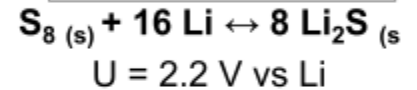
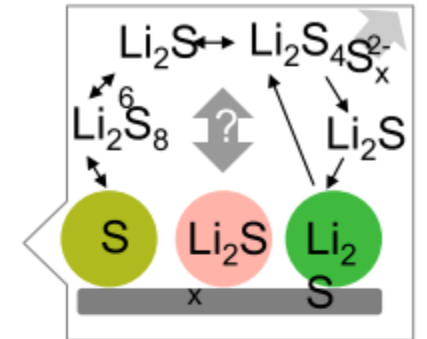
Li-electrolyte side reaction

Depletes Li and electrolyte
Limits cycles

Conventional fix: large excess of Li and electrolyte

Protective membrane

- blocks electrolyte
- allows Li conduction



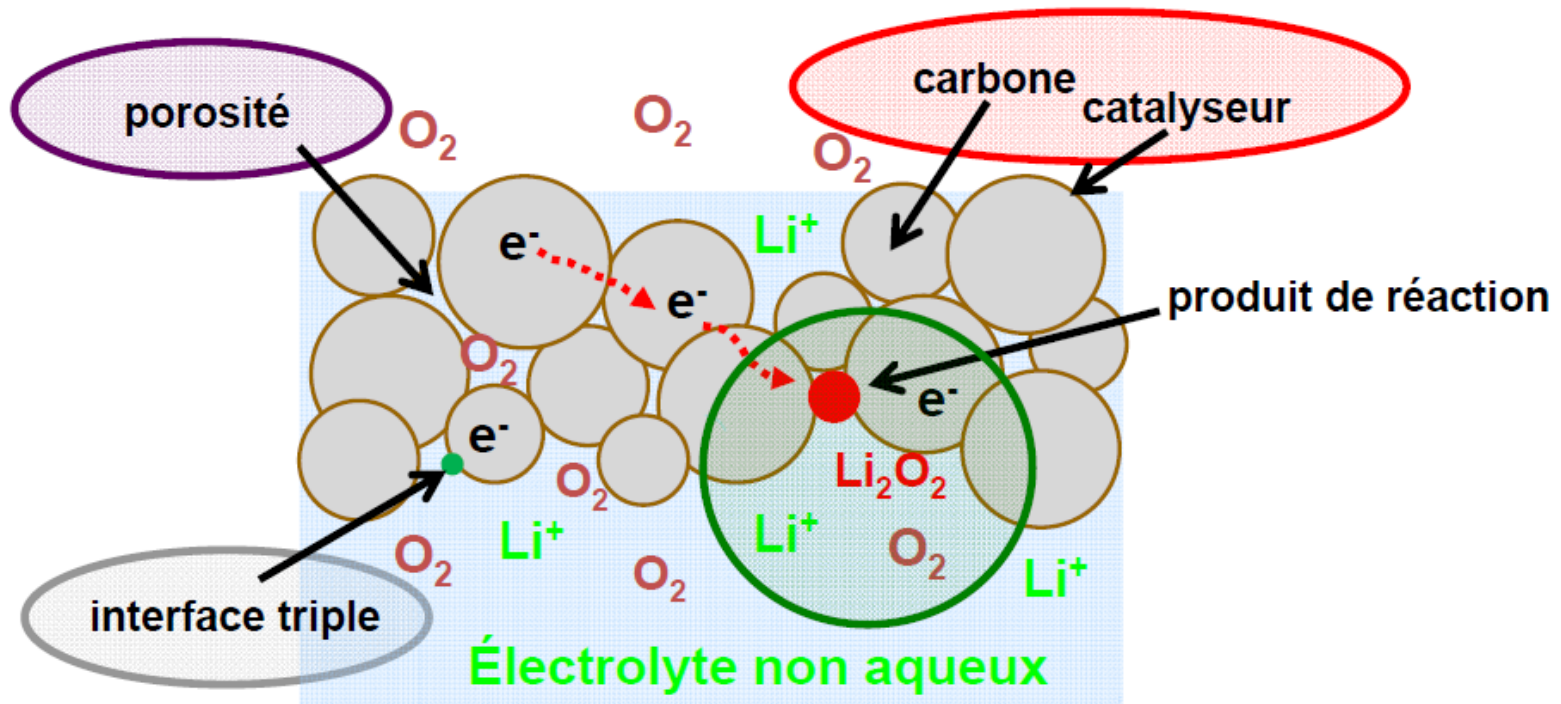
Polysulfides: Li_2S_x

- soluble in electrolyte
- migrate to anode
- react with Li \rightarrow precipitate
- depletes Li and S
- limits cycle life

- "lean" electrolyte
- sparing solvation
- solvates Li and anion, but not polysulfides

Batteries innovantes : 2 systèmes prometteurs

Lithium-air Challenges



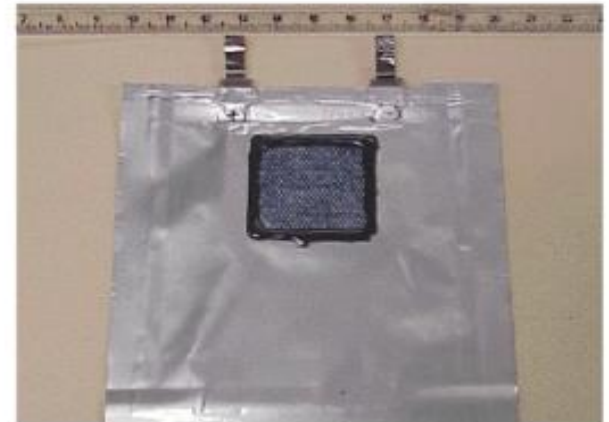
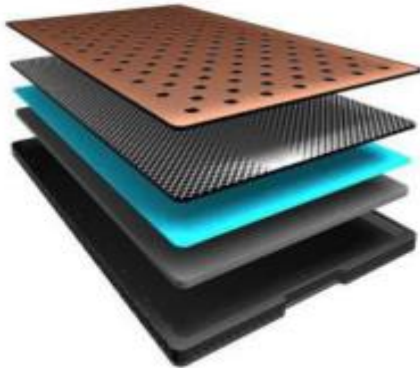
Améliorer la cinétique de la réaction: Rôle du catalyseur

Batteries innovantes : de façon générale...

Metal-Air Batteries

Metal anode	Electrochemical equivalent of metal, Ah/g	Theoretical cell voltage,* V	Valence change	Theoretical specific energy (of metal), kWh/kg	Practical operating voltage, V
Li	3.86	3.4	1	13.0	2.4
Ca	1.34	3.4	2	4.6	2.0
Mg	2.20	3.1	2	6.8	1.2–1.4
Al	2.98	2.7	3	8.1	1.1–1.4
Zn	0.82	1.6	2	1.3	1.0–1.2
Fe	0.96	1.3	2	1.2	1.0

* Cell voltage with oxygen cathode.



Batteries innovantes : de façon générale...

Metal-Air Batteries

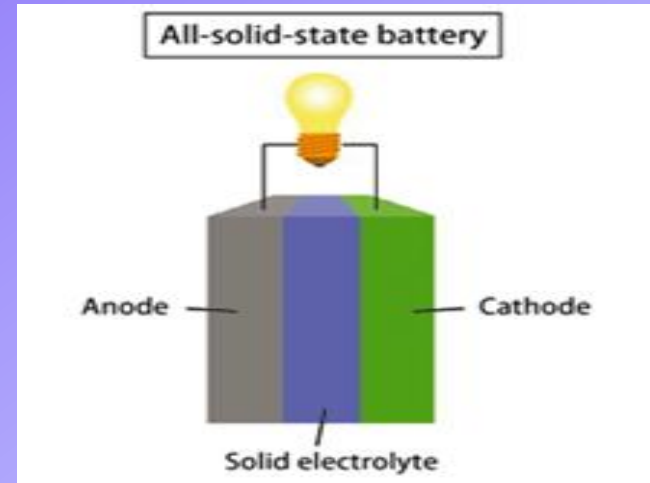
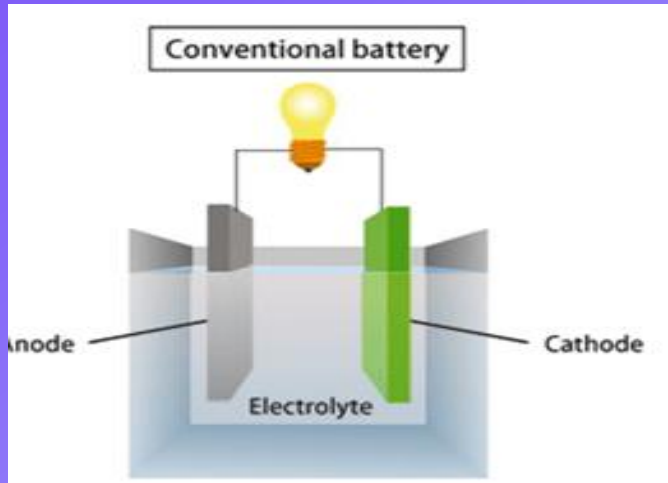
Advantages :

- High energy density
- Flat discharge voltage
- Long shelf life (dry storage)
- No ecological problems
- Low cost (on metal use basis)

Disadvantages:

- Dependent on environmental conditions (humidity - drying-out limits shelf life)
- Limited operating temperature range
- H₂ from anode corrosion
- Carbonation of alkali electrolyte

Batteries innovantes : le tout solide !



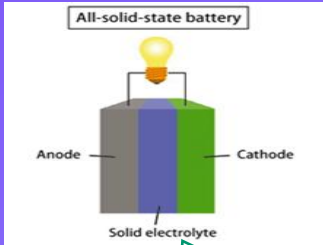
Problèmes

- Fuite
- Plage de températures réduite
- Déformation, gonflement et inflammation/explosion

Bénéfices

- **Sécurité**
 - Pas de substance inflammable
- **Stabilité**
 - Pas de fuite
 - Pas de déformation/gonflement
- **Fabrication simplifiée**
 - Mise en forme de poudres
 - Recyclage plus aisé

Batteries innovantes : le tout solide !



Possibilité
de
réutiliser
le Li métal

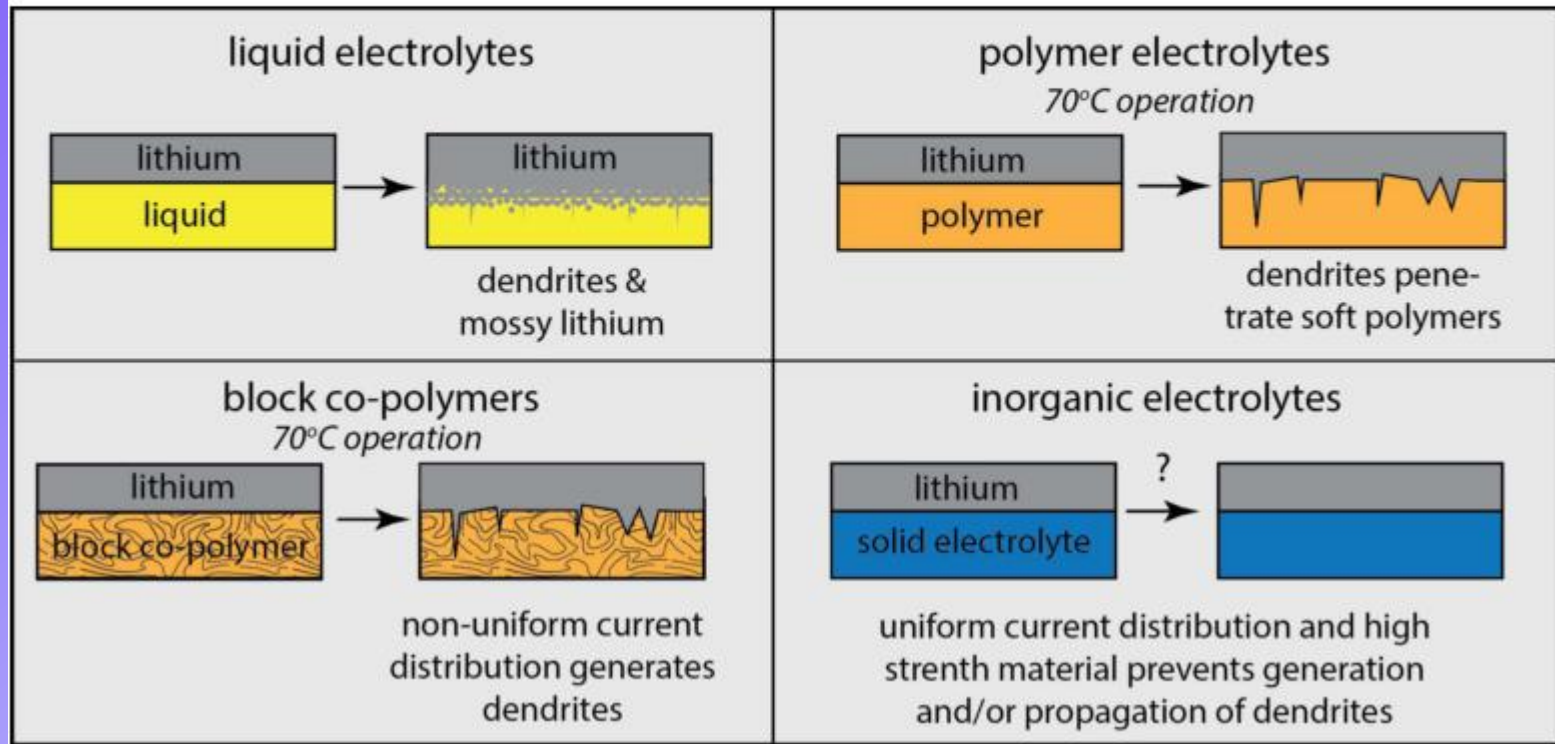
Why Li Metal?

- Li metal has 4 times the volumetric capacity density (mAh/cc) and 10 + times the gravimetric capacity density (mAh/g) relative to the carbon electrode in Li-ion cells

Gravimetric and Volumetric Capacity of Lithiated LiC_6 , $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ and Li Electrodes			
Electrode type	LiC_6	$\text{Li}_{4.4}\text{Si}$	Lithium
Theoretical capacity (mAh/g)	300	2010	3830
Theoretical Density (g/cc)	2.2	2.33	0.534
Electrode porosity (%)	30	30	0
Volumetric capacity density	462	3270	2029
Excess Li capacity ratio	0	~ 2	1.2
Practical capacity density (mAh/cc)	420	1100	1700
Practical specific capacity (mAh/g)	275	1000	3200

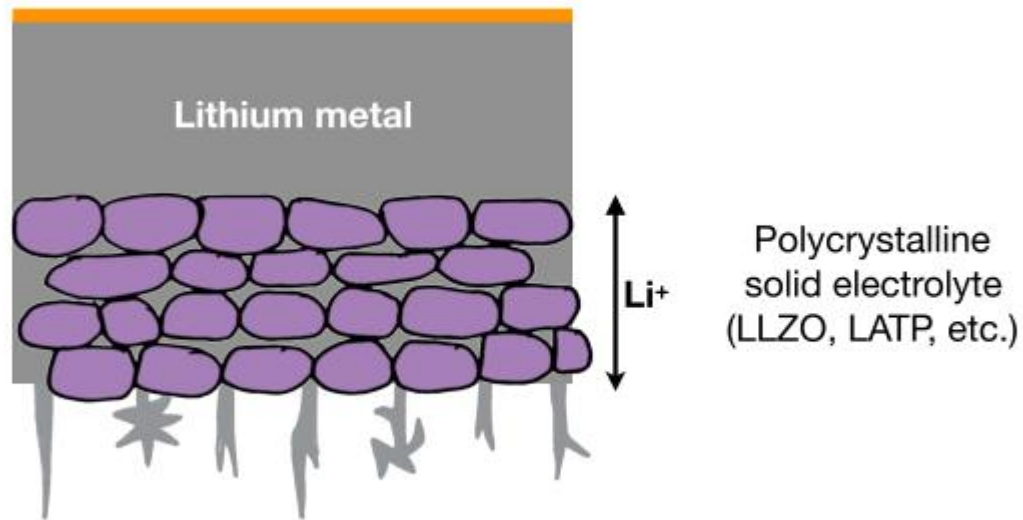
Batteries innovantes : le tout solide !

Stopping Li Metal Dendrites



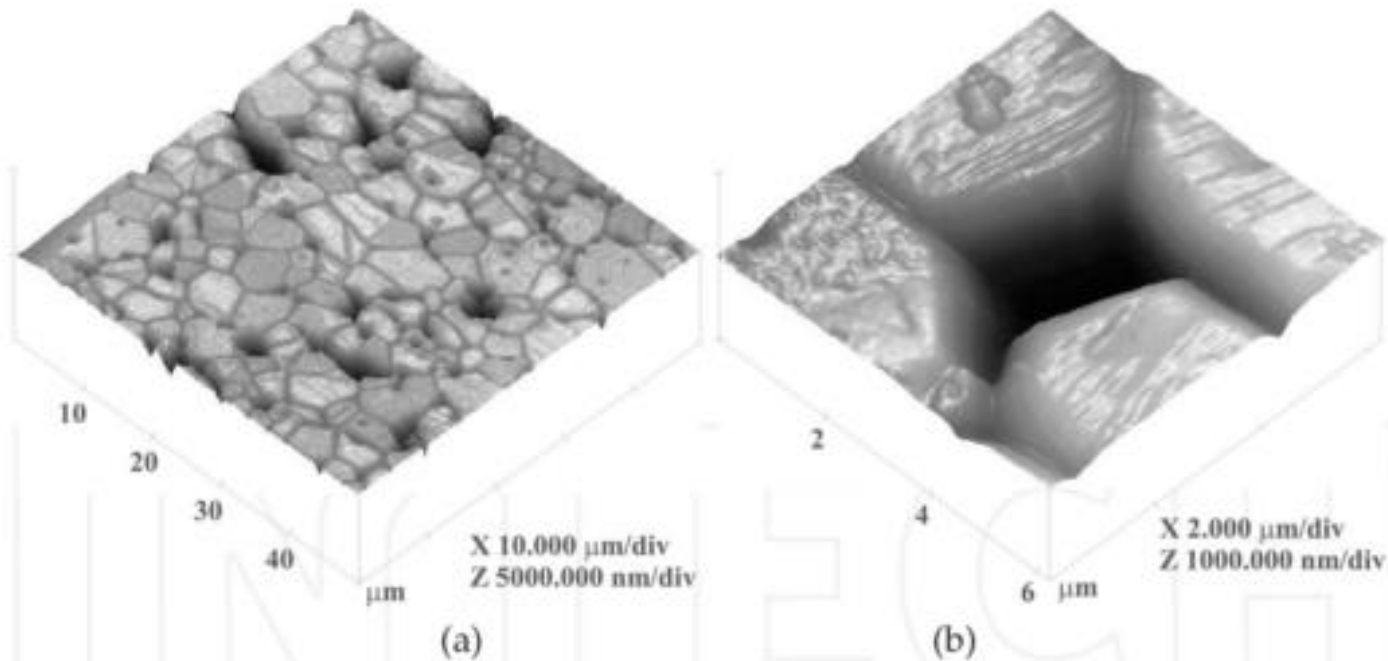
Batteries innovantes : le tout solide !

Lithium metal and solid electrolytes



Batteries innovantes : le tout solide !

Grain Boundary Grooving in Sintered Polycrystalline Materials

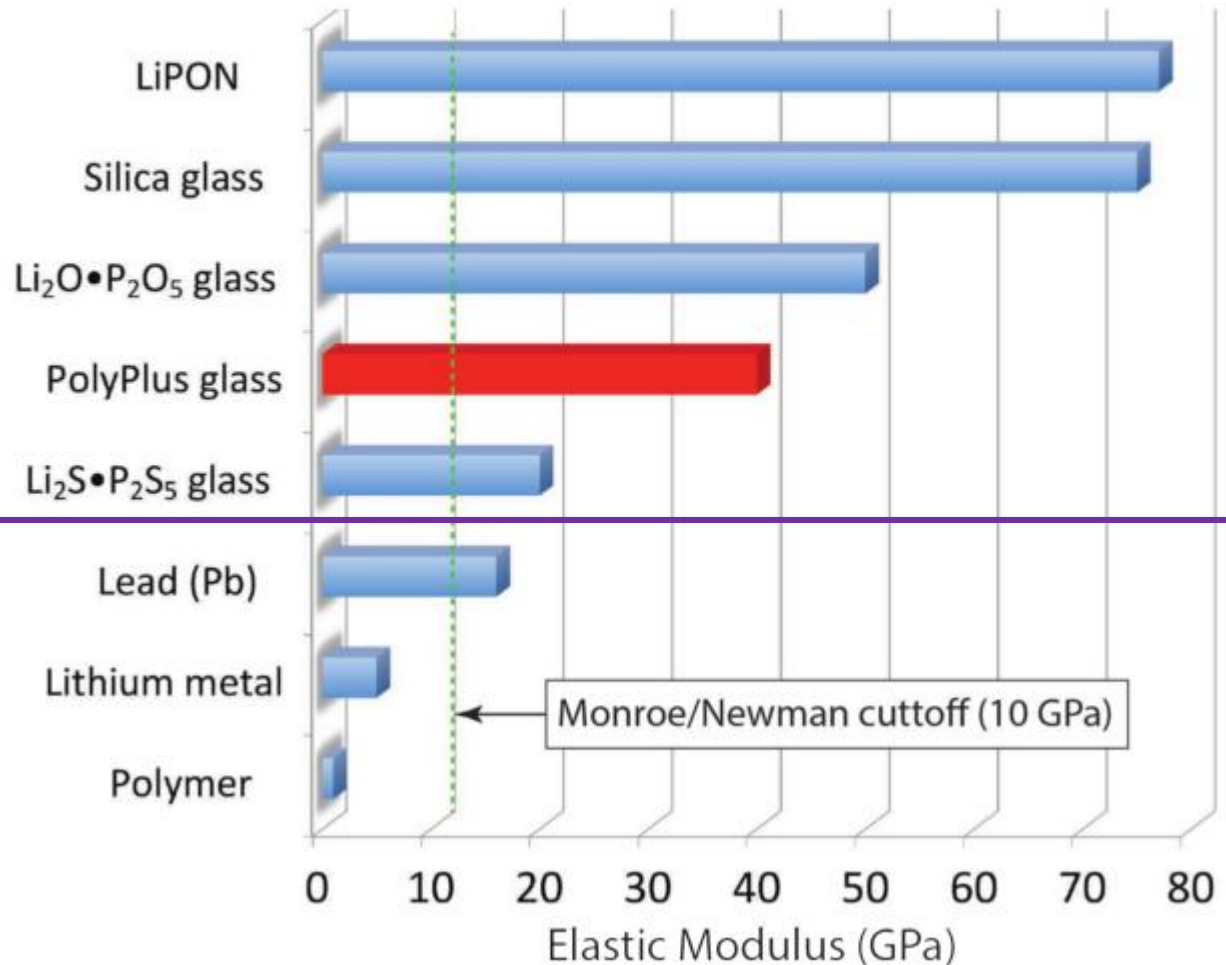


Batteries innovantes : le tout solide !

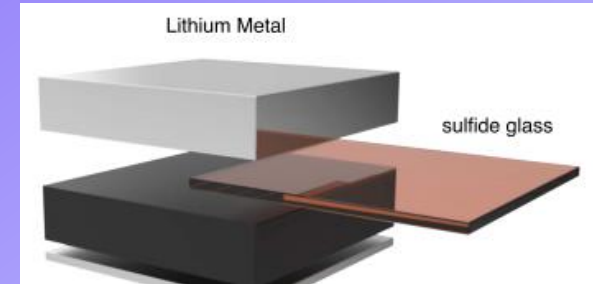
Intérêt des
verres



Mechanical Properties of Lithium Metal, Glass Electrolytes, and Polymer Electrolytes

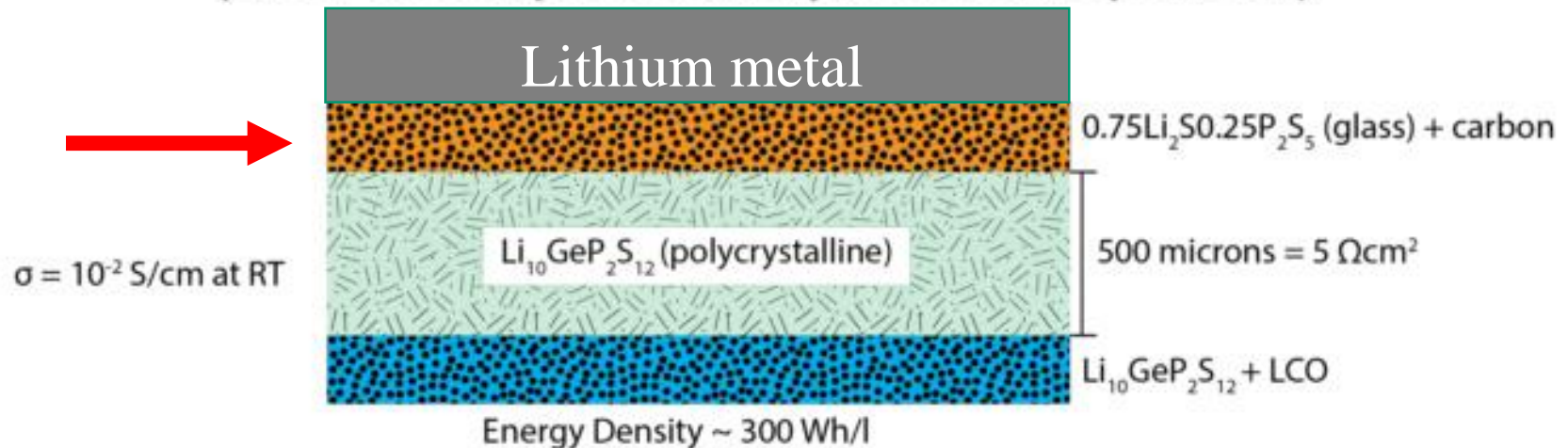


Batteries innovantes : le tout solide !

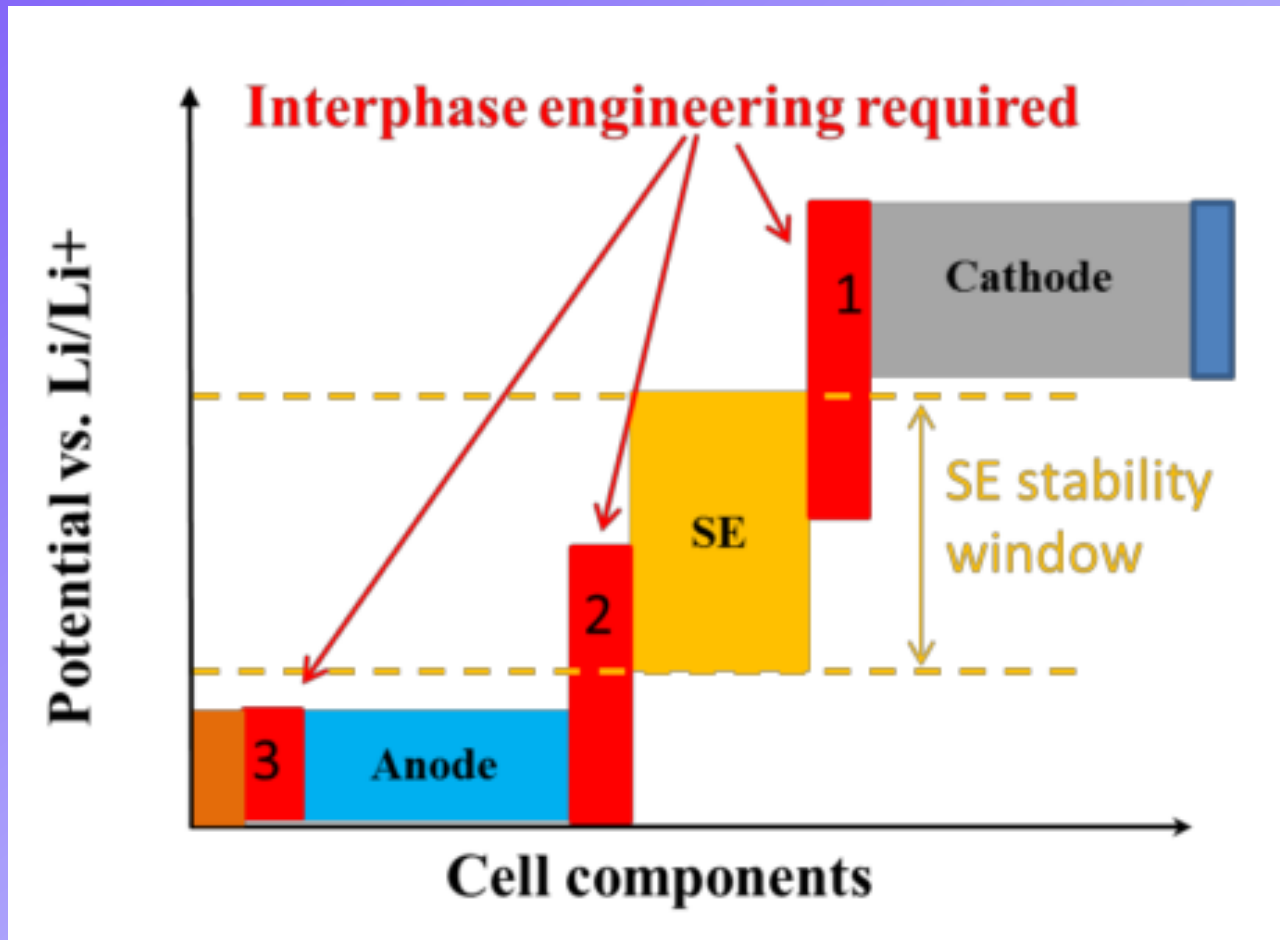


All Solid-State Battery

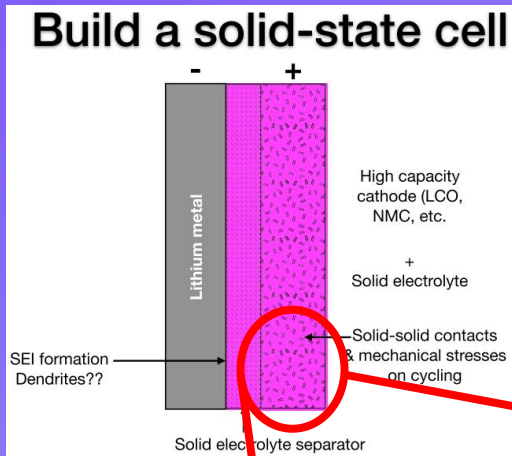
(based on compacted amorphous sulfide powders)



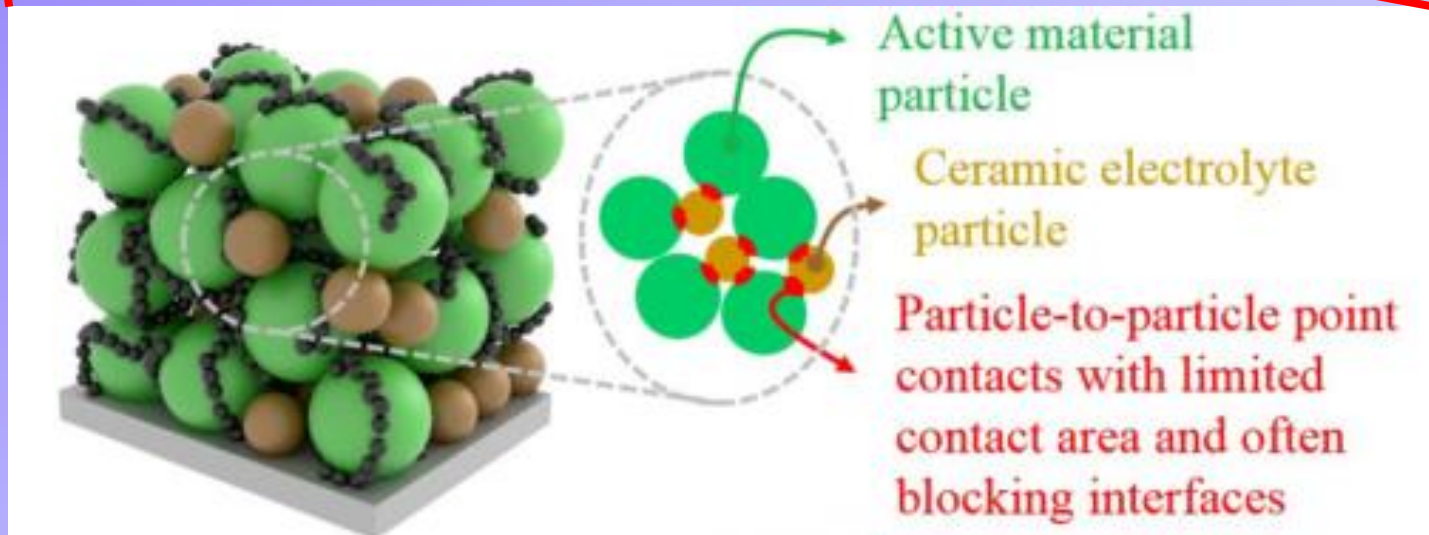
Batteries innovantes : le tout solide !



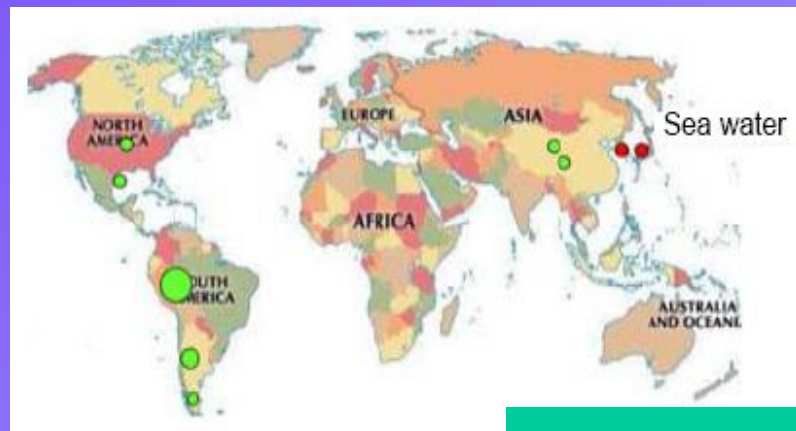
Batteries innovantes : le tout solide !



Plusieurs défis importants à relever dans la formulation et la mise en forme des électrodes composites



Batteries innovantes : post-lithium !



Estimated: **13 M of tons**

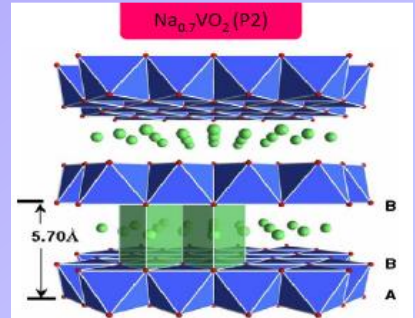
- Mineral:
- Salars:
- Sea water: 0.2 ppm

ALTERNATIVE ?

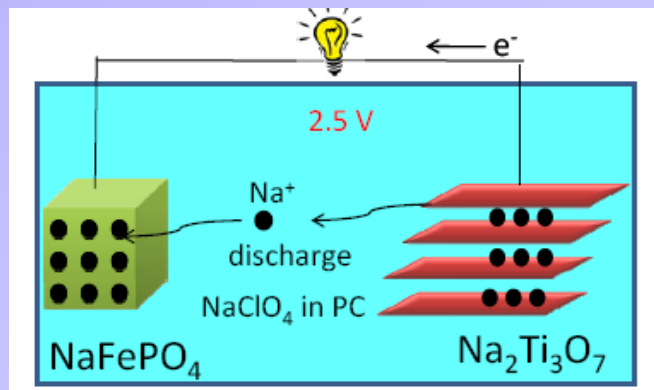
11 **22.941**
 0.9
 98
 0.97
Na
 $2s^2 3s^1$
Sodium

Li vs. Na: Alike .. !!

Li⁺ Vs Na⁺
 Size factor



Na in the Earth: **10^3** ppm
 Na in the Sea : **10^5** ppm



Batteries innovantes : post-lithium !

Multivalent Intercalation

Concept

Replace Li^+ with Mg^{++} , Ca^{++} , Zn^{++}

Advantage: double the energy per ion transfer

Challenges

Many cathodes operate at low voltage \rightarrow low energy density

Divalent ions move slowly in cathode \rightarrow slow charge, discharge

Electrolytes decompose at desirable cathode voltages

Anode surface degradation on plating and stripping

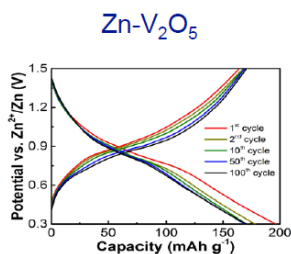
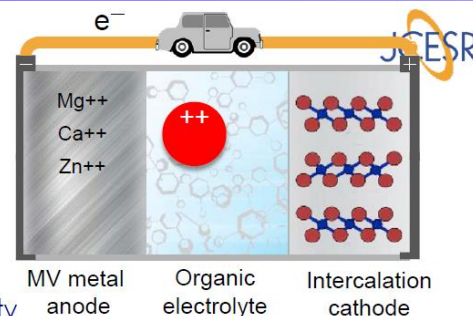
One working example: Mg^{++} in Chevrel phase Mo_6S_8 ,

Aurbach et al (2000), Levi et al (2006)

Why is progress so slow?

Too many candidates, too few winners

Inadequate fundamental understanding for rational design

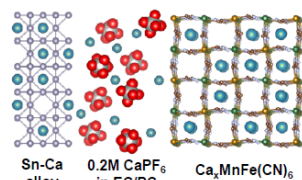


Excellent rate and cycle performance for Zn^{++} in a bilayered V_2O_5 and validating design rules

A High Power Rechargeable Non-aqueous Multivalent $\text{Zn}/\text{V}_2\text{O}_5$ Battery P. Senguttuvan, S.-D. Han, S. Kim, A. L. Lipson, S. Tepavcevic, T. T. Fister, I. D. Bloom, A. K. Burrell, C. S. Johnson Adv Energy Mater 6, 1600826 (2016)

Ca-MnFe(CN)₆

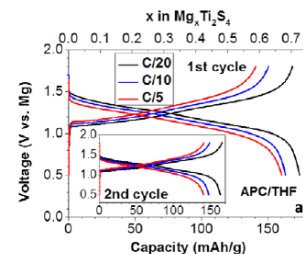
Opens new doors for Ca^{++} batteries in organic and aqueous electrolytes



- Intercalation at 3.4 V vs Ca/Ca^{++}
- Only Mn changes oxidation state
- 80 mAh/g \rightarrow 200 mAh/g if both Fe and Mn change oxidation
- No electrolyte known that allows Ca stripping / plating

Rechargeable Ca-Ion Batteries: A New Energy Storage System Albert L. Lipson, Baofei Pan, T. Saul H. Lapidus, Chen Liao, John T. Vaughey, and Brian J. Ingram, Chem Mater, 27, 8442 (2015)

Mg-Ti₂S₄

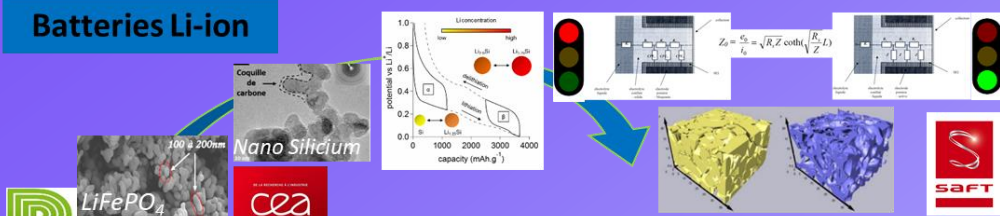


Excellent performance for Mg^{++} in a sulfide spinel and validating design rules

A High Capacity Thiospinel Cathode for Mg Batteries, X. Sun, P. Bonnick, V. Duffort, Z. Rong M. Liu, K. Persson, G. Ceder, and L. F. Nazar, Energy Environ Sci 9, 2273 (2016)

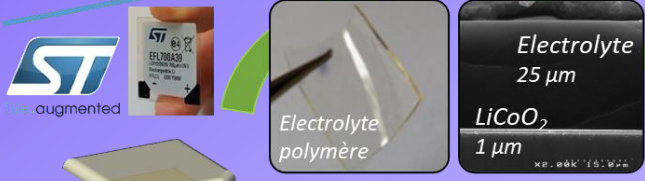
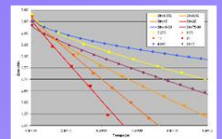
Batteries : recherches menées @ ICMMO

Batteries Li-ion



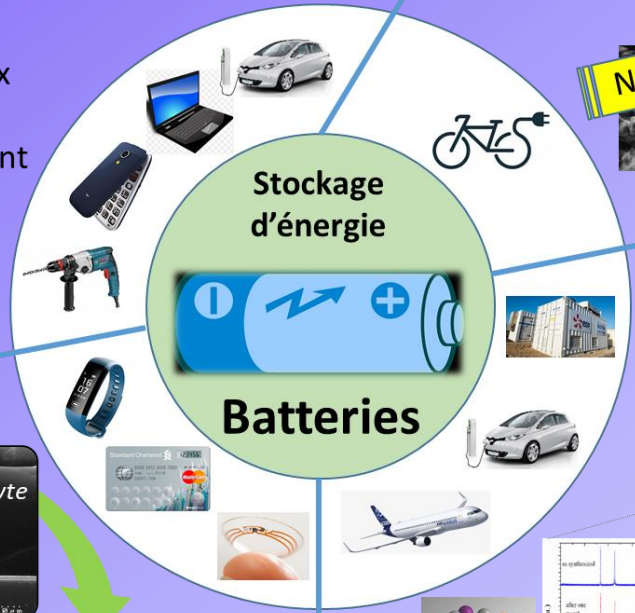
Nouveaux matériaux
Modélisations
Prévision vieillissement

$$\Delta X(t) = \sum_i w_i^{fat} \times Ah_i + \sum_i w_i^{ps} \times \sqrt{temps}$$



Nouvel électrolyte
Nouvelle architecture

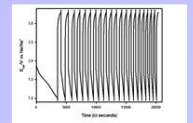
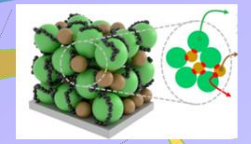
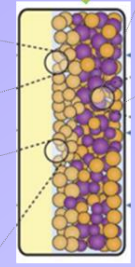
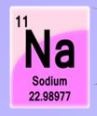
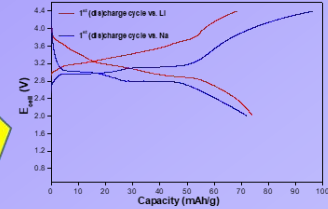
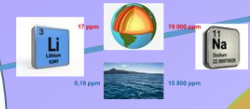
Microbatteries tout solide (lithium-free)



Synthèse 600°C - 1mn

Batteries Na-ion

Nouvel écomatériau



Nouvel électrolyte
Nouveau process

Superconducteur Na⁺ (~10⁻⁴ S cm⁻¹)



Batteries tout solide au sodium