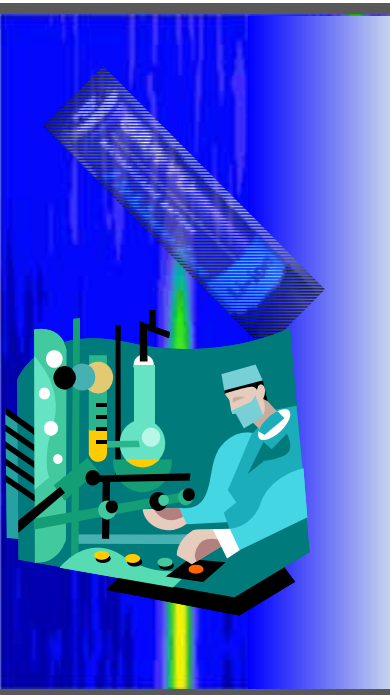
MAISON de la CHIMIE
l'Adresse de votre événement

Le stockage électrochimique du futur: quelle solution ?

Lundi 11 juin



Les batteries à ions Li: Evolutions prévues

J.M. Tarascon

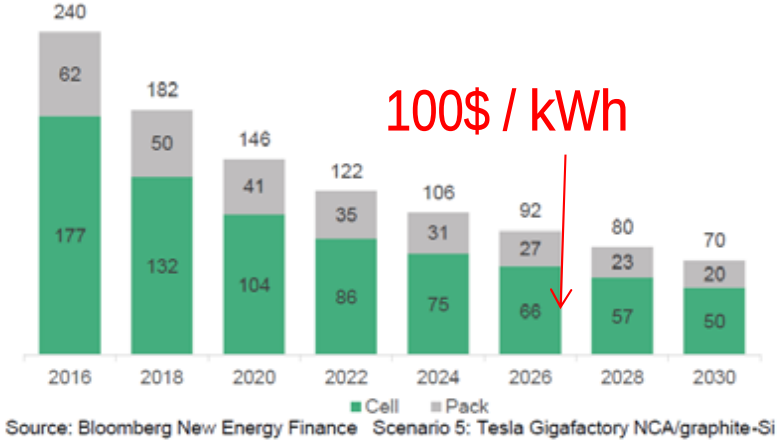
cnrs dépasser les frontières

COLLÈGE DE FRANCE 1530

ENERGIE RS2E

Le contexte actuel: Introduction

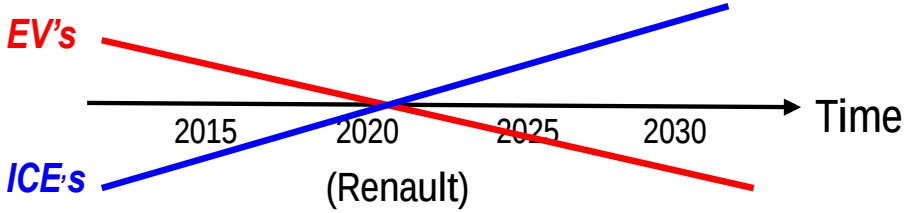
La recherche sur les batteries est tirée par le business, de même que la recherche fondamentale



Révolution dans le monde de la gestion de l'énergie mais aussi dans le choix des directions de recherche futures

Perturbation massive de l'industrie automobile pour une mobilité intelligente

- ***Coût total VE vs. MCI***

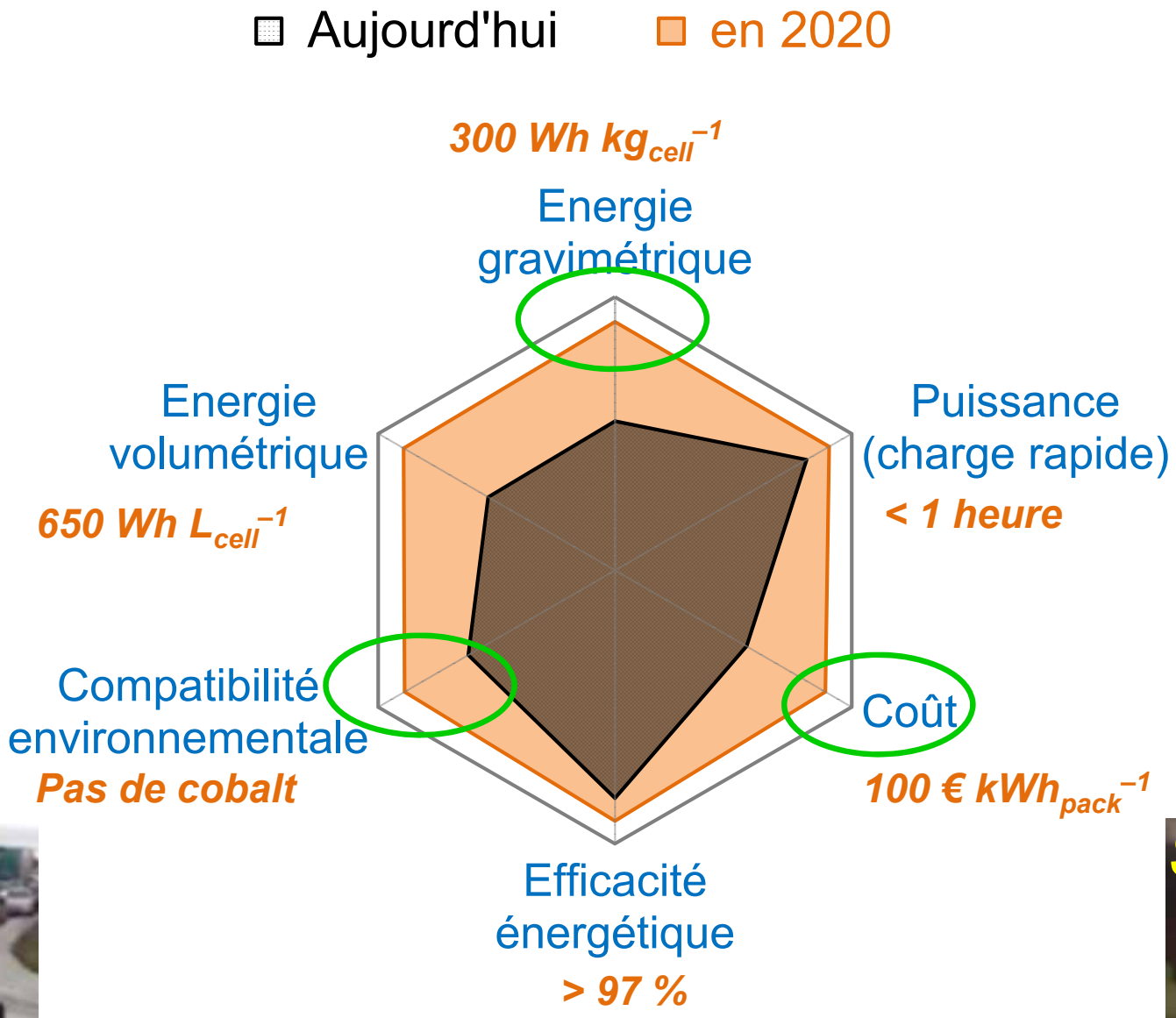


- Voitures autonomes sont là ....

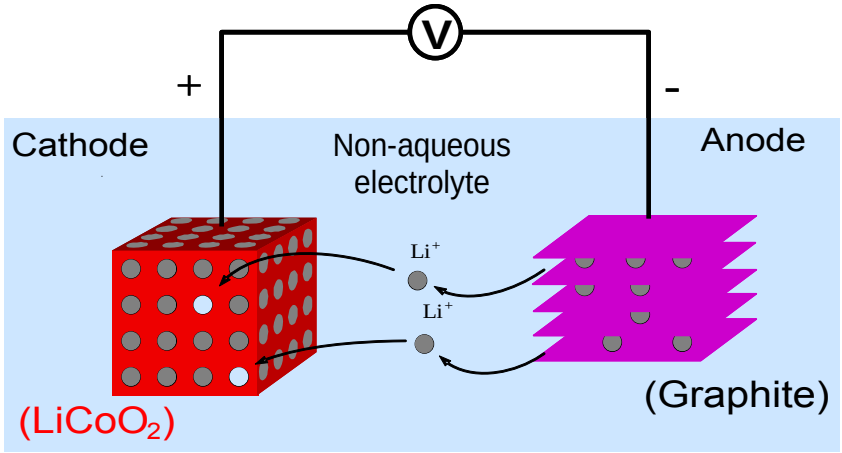
→ *Voitures autonomes > Voitures électriques avec chauffeur en 2030*

→ *Transition du hardware au software + service*
Big data sera le nouveau pétrole

Recherche sur les batteries: paramètres ciblés

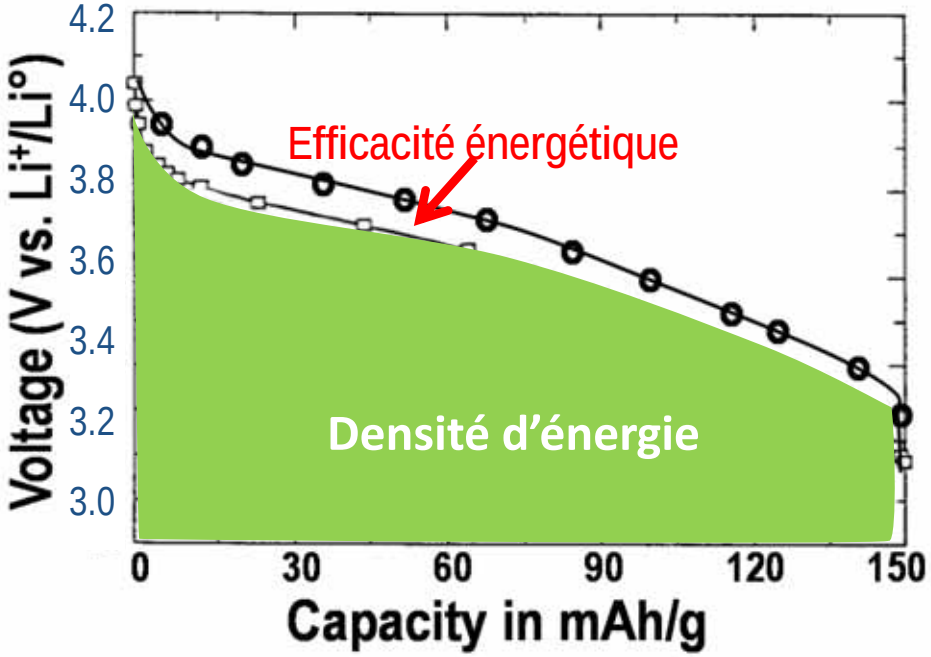


Fonctionnement d'une batterie Li-ion



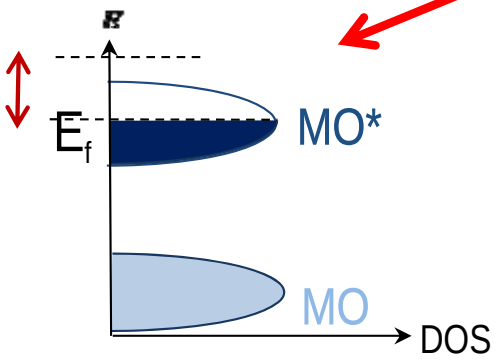
$Li_{1-x}CoO_2 + xLi^+ + xe^- \rightarrow LiCoO_2$

$LiC_6 \rightarrow Li^+ + C_6 + e^-$



Densité d'énergie (Wh/kg) = Potentiel V (volts) x Capacité (Ah/kg)

Structure de bandes du matériau

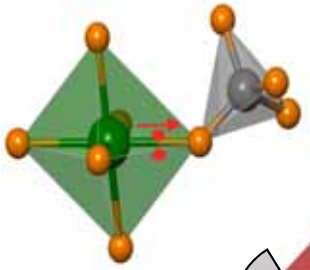


Nb of e^- /mol

$$\text{Capacité (Ah/kg)} = 26{,}8 * \frac{x}{M}$$

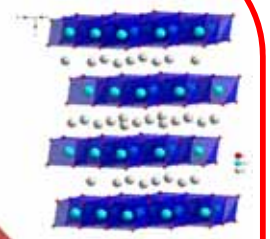
Masse molaire(kg)

Recherche de matériaux d'électrodes: Composés polyanioniques vs. lamellaires



Composés polyanioniques

Composés lamellaires



Densité d'énergie

400 Wh/kg | 600 Wh/kg | 800 Wh/kg | 1000 Wh/kg

Potentiel vs. Li^+:Li° (Volts)

4.5 | 4.0 | 3.5 | 3.0 | 2.5

$Li_2Cu_2O(SO_4)_2$

Trip. $LiFeSO_4F$

$Li_2Fe(SO_4)_2$

Tav. $LiFeSO_4F$

$LiFeSO_4OH$

$LiFePO_4$

$LiFeO_{0.5}SO_4$

$LiFeSiO_4$

$LiFeBO_3$

Layered oxides $LiMO_2$

Li-rich Layered oxides

100 | 150 | 200 | 250

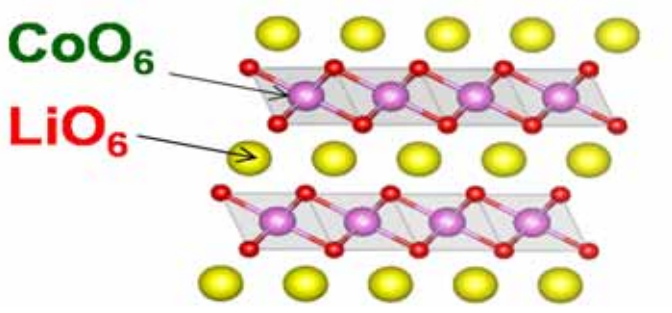
Capacité spécifique (mAh/g)

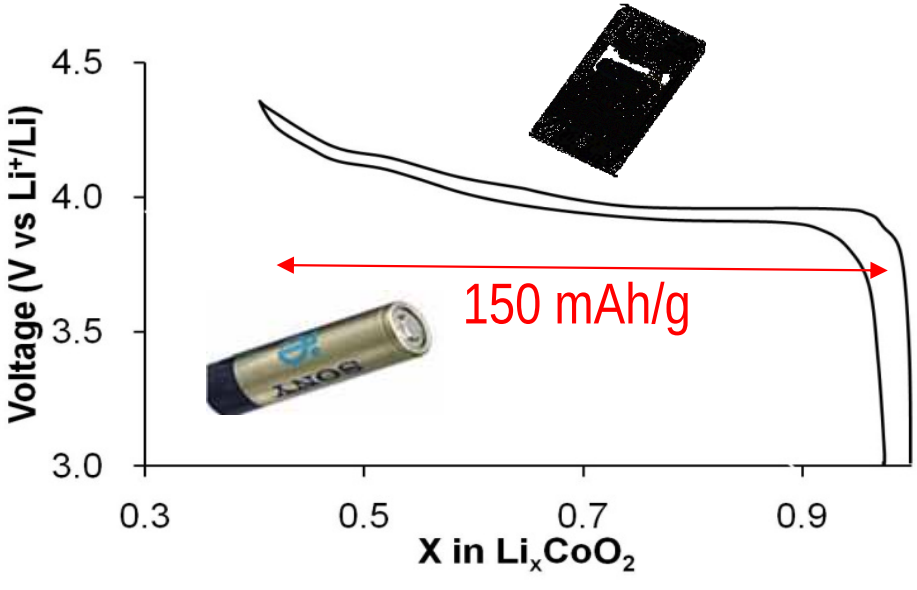
Avantage densité d'énergie

Avantages coût et sécurité

Les oxydes lamellaires: évolution au fil des années

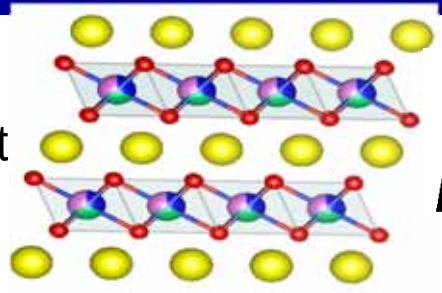
❑ $LiCoO_2$ (1991)





❑ Substitutions chimiques

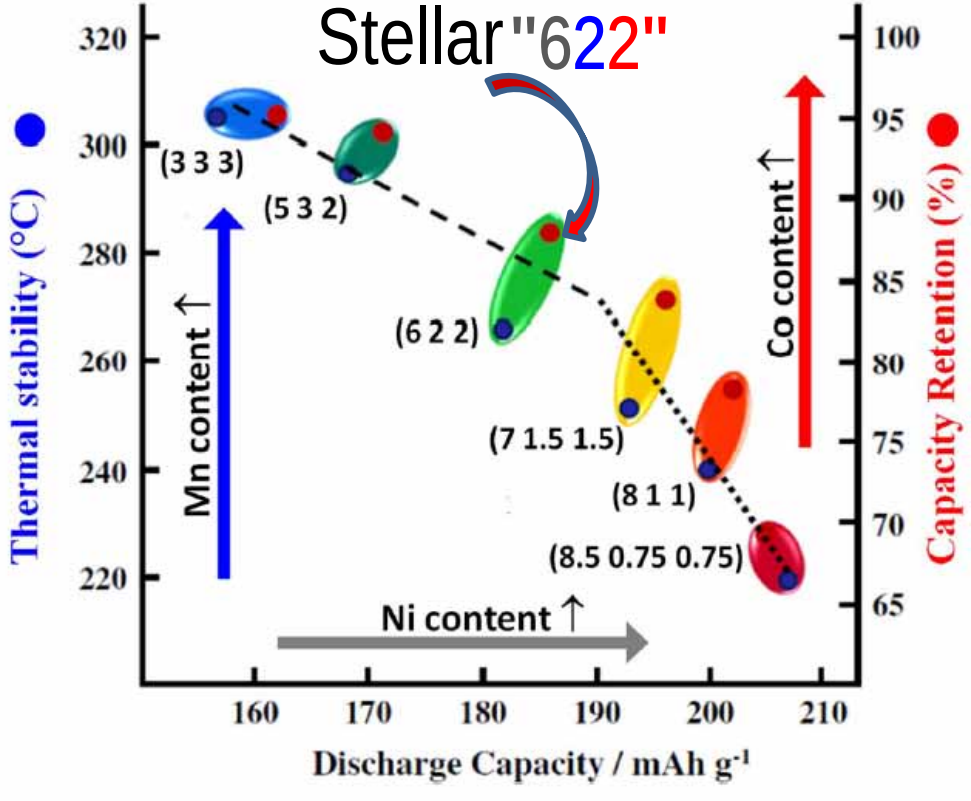
Remplacer partiellement Co par Ni et Mn



Li[NiMnCo]O_2

phases NMC

(170-190 mAh/g)



➔ Moins de 1 Li^+ échangé par métal

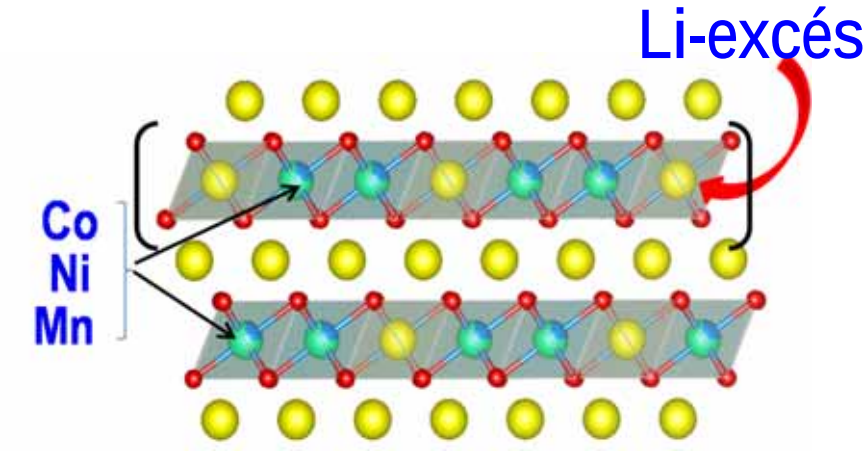
- Dérivés NCA ($LiNi_{0.8}Co_{0.1}Al_{0.1}O_2$)

Noh et al., *J. Power Sources*, 2013

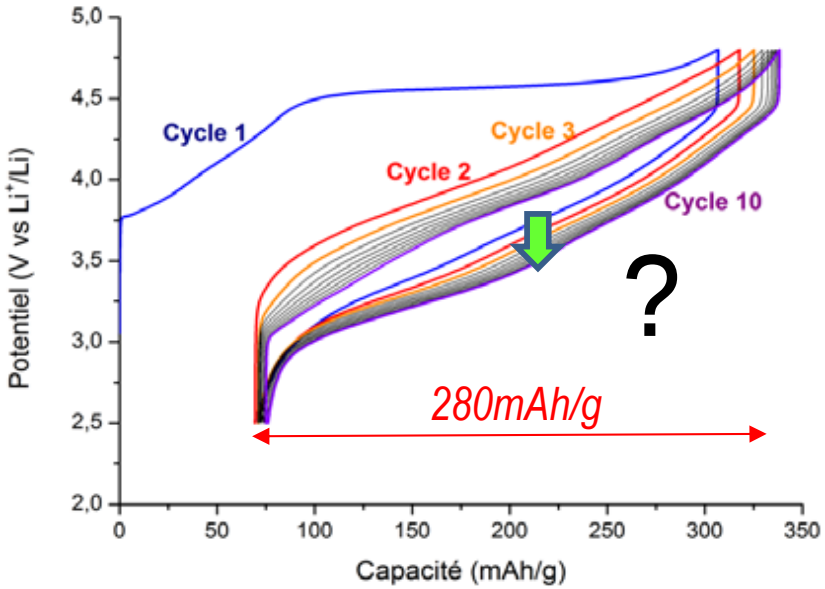
T.Ozuku, Y. Makimura; Chem Lett. 642 (2001)

Augmentation de la capacité via la substitution chimique

Les phases riches en Li



$Li\,[Li_{0.22}Ni^{II}_{0.11}Mn^{IV}_{0.54}Co^{III}_{0.13}]O_2$



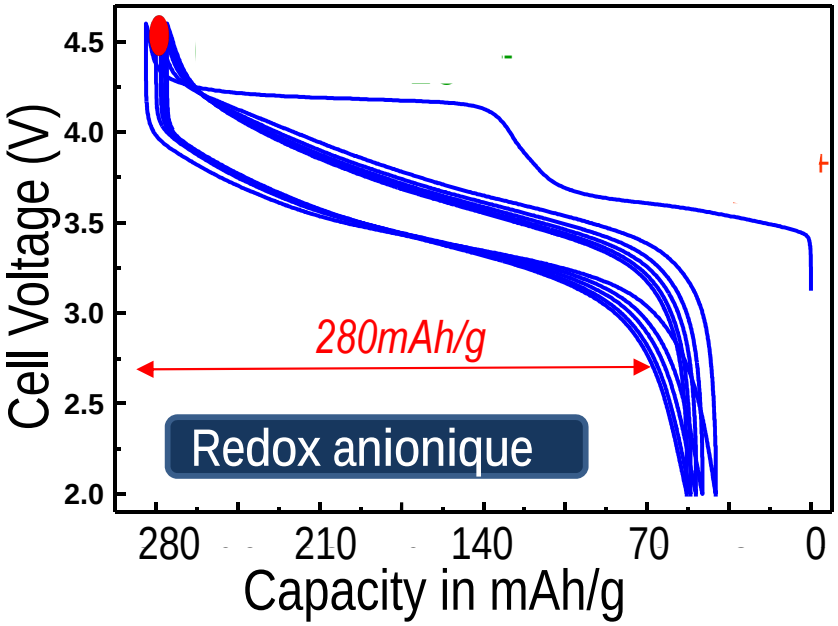
Elaboration de matériaux modèles

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd

3d
4d

$Li_2Ru^{IV}_{0.75}Sn^{IV}_{0.25}O_3$:

Un seul centre redox cationique



Dahn et al. , Chemistry of materials 15, (2003),3214-3220

Sathiya , Tarascon et al., ***Nature Mater.***, 2013 + worldwide patent *

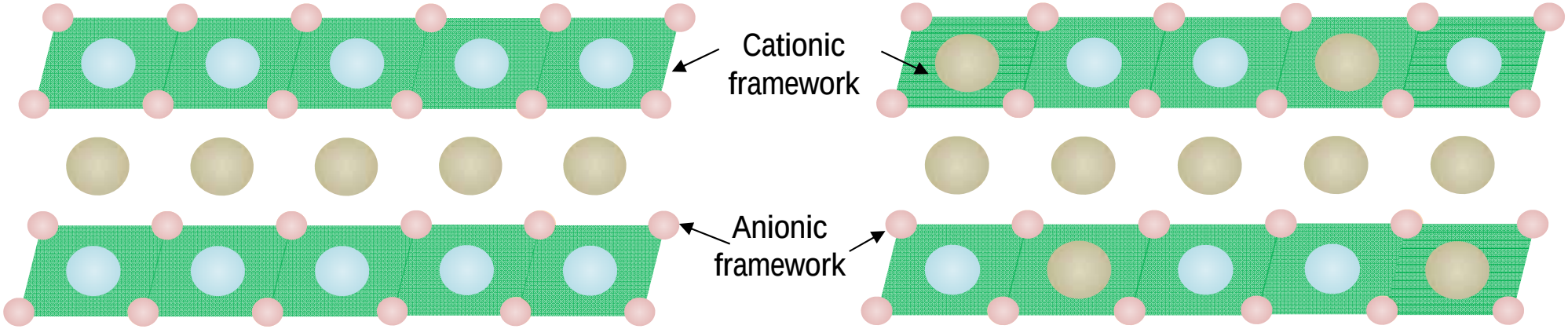
Le redox anionique: un nouveau paradigme dans le "design" de matériaux d'électrodes à hautes capacités

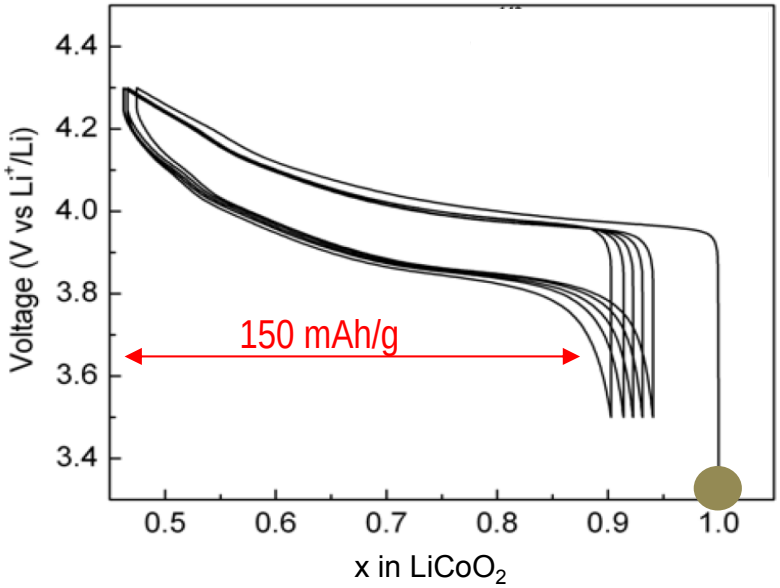
Le redox cationique: seule croyance (1991)

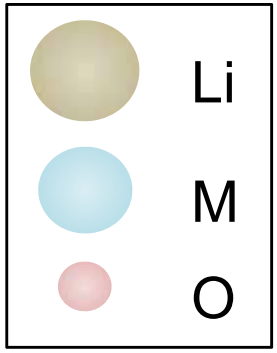
(2D Layered oxide)

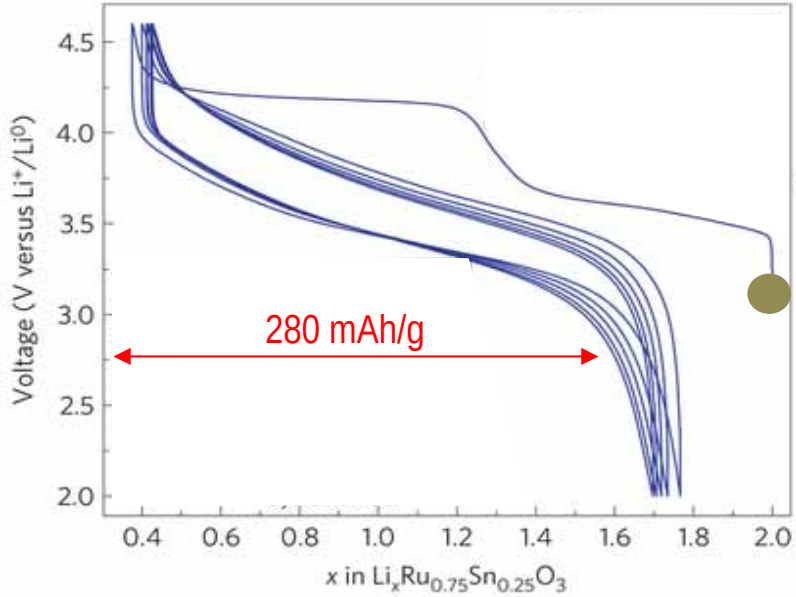
Depuis 2013 cela n'est plus vrai

(2D Li-rich layered oxide)





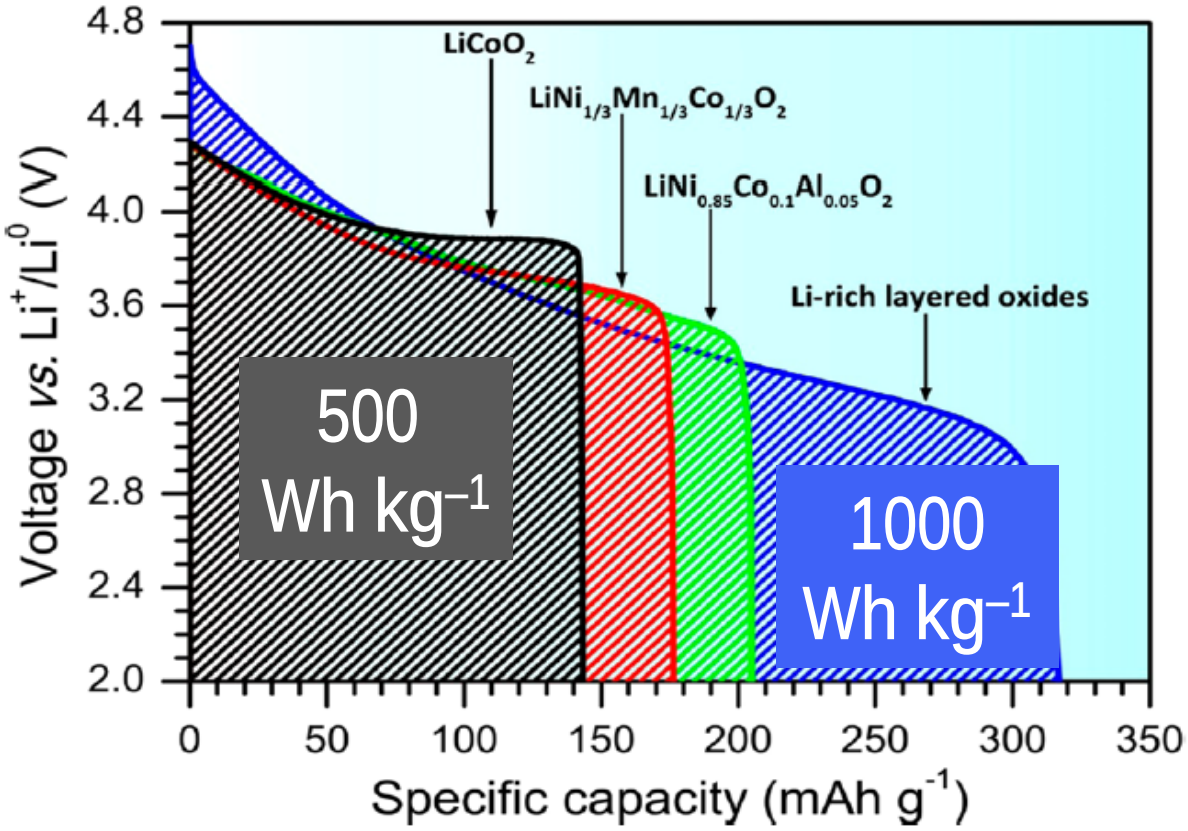




NATURE MATERIALS, 2013, 12, 827-835 . NATURE MATERIALS | VOL 14 | FEBRUARY 2015, SCIENCE, 2015, 305 (6267)

Applicabilité de ce nouveau paradigme ? Combien de temps …

Les oxydes lamellaires classiques	Les oxydes lamellaires riches en Li
Participation des cations seulement	$Li_{1+y}M_{1-y}O_2$ ***Cumulation des procédés redox cationiques et anioniques***



Peut-on utiliser les électrodes riches en Li dans les batteries Li-ion?

Chute de potentiel

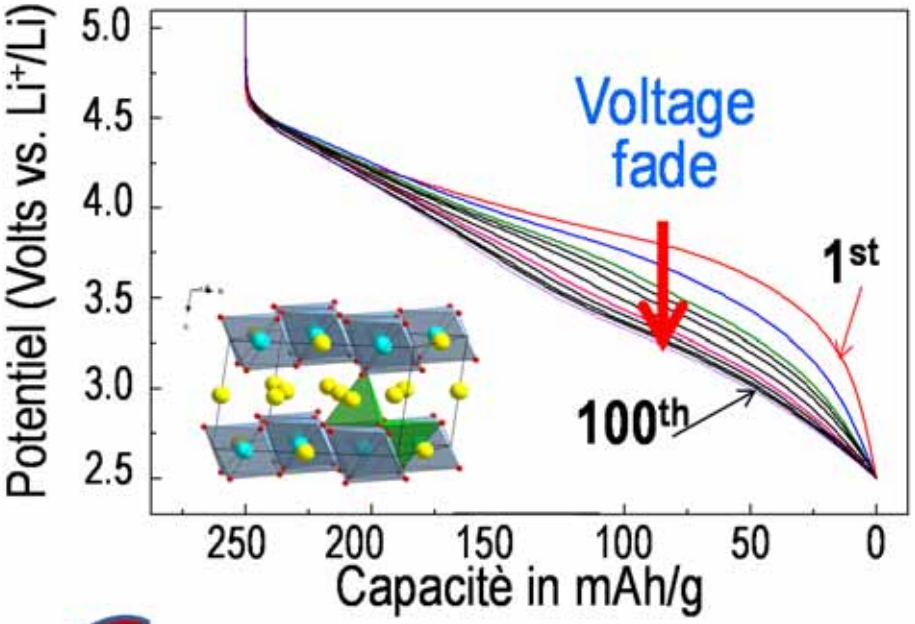
Cinétique limitée

Hystérèse

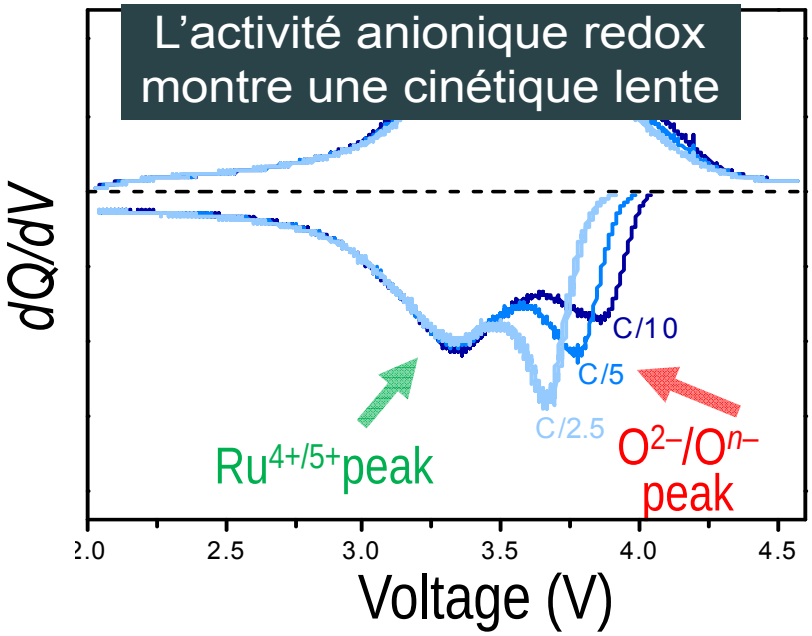
B. Qiu, Y. S. Meng, *Chem. Mater.*, (2017).

Verrous technologiques pour les cathodes riches en Li

❑ Stabilité du potentiel



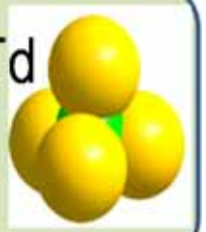
❑ Aspect cinétique



Est-ce que cela est insurmontable ?

Importance du substituant

(éléments chimiques ayant un large rayon ionique)



Une direction prometteuse en cours

Elaboration de matériaux ayant des potentiels de redox cationique et anioniques équivalents

Sathya, Tarascon et al. , Nature Materials 2015 ,vol. 14, no. 2, pp. 230–8

G. Assat, J-M. Tarascon et al., *J. Electrochem. Soc.*, (2016).

Les batteries tout solide : la résurrection ?

Pourquoi un tel regain d'intérêt pour les batteries au tout solide?

- Recherche sur les batteries dictée par les entreprises.

Toyota Announces 4-layer All-solid-state Battery

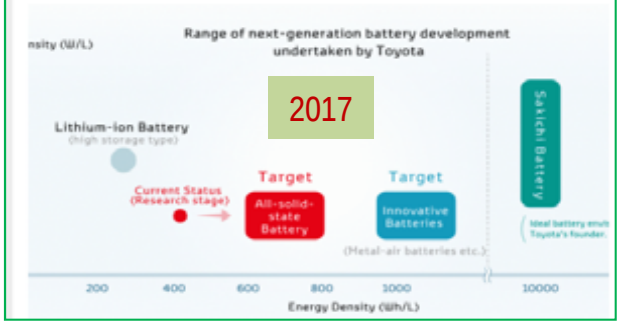
Nov 22, 2010 19:06
Kouji Kariatsumari, Nikkei Electronics

2010

Toyota Motor Corp ... pe of its all-solid-state battery Nov 18, 20 ... laminated cell measuring about 10 x 10cm.

Toyota plans to leapfrog Tesla electric cars by 2022 with fast charging solid state batteries

brian wang | August 23, 2017 | 38 comments

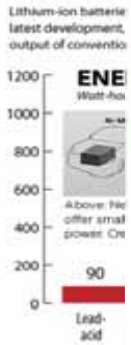


BMW's New Partner Tells Us Why Solid State Batteries Will Beat Tesla's Tech

BMW's electric car efforts got a big spark on Monday when solid state battery developer Solid Power announced a new partnership that will see the pair working to create the next generation of rechargeable vehicles. If their efforts are successful, it could beat out the likes of the Tesla Model 3 that uses regular lithium-ion batteries.

SAKTI3

Solid State Batteries Double Your Power



Solid State ... Range

Tom Lombardo p...

Potential of s...

MOBILE | RUMOR

te

L'Alliance Renault Nissan s'intéresse aux batteries solides

Michaël TORREGROSSA / 16 Mar 2018 / 48 commentaires Batterie

Electric car news: UK Government backs solid-state battery research

THE UK Government is backing research into solid-state batteries for electric cars.

By LUKE JOHN SMITH
PUBLISHED: 12:01, Tue, Jan 30, 2018 | UPDATED: 13:09, Tue, Jan 30, 2018

The Government has pledged part a of a £42 million grant to the development of the technology.

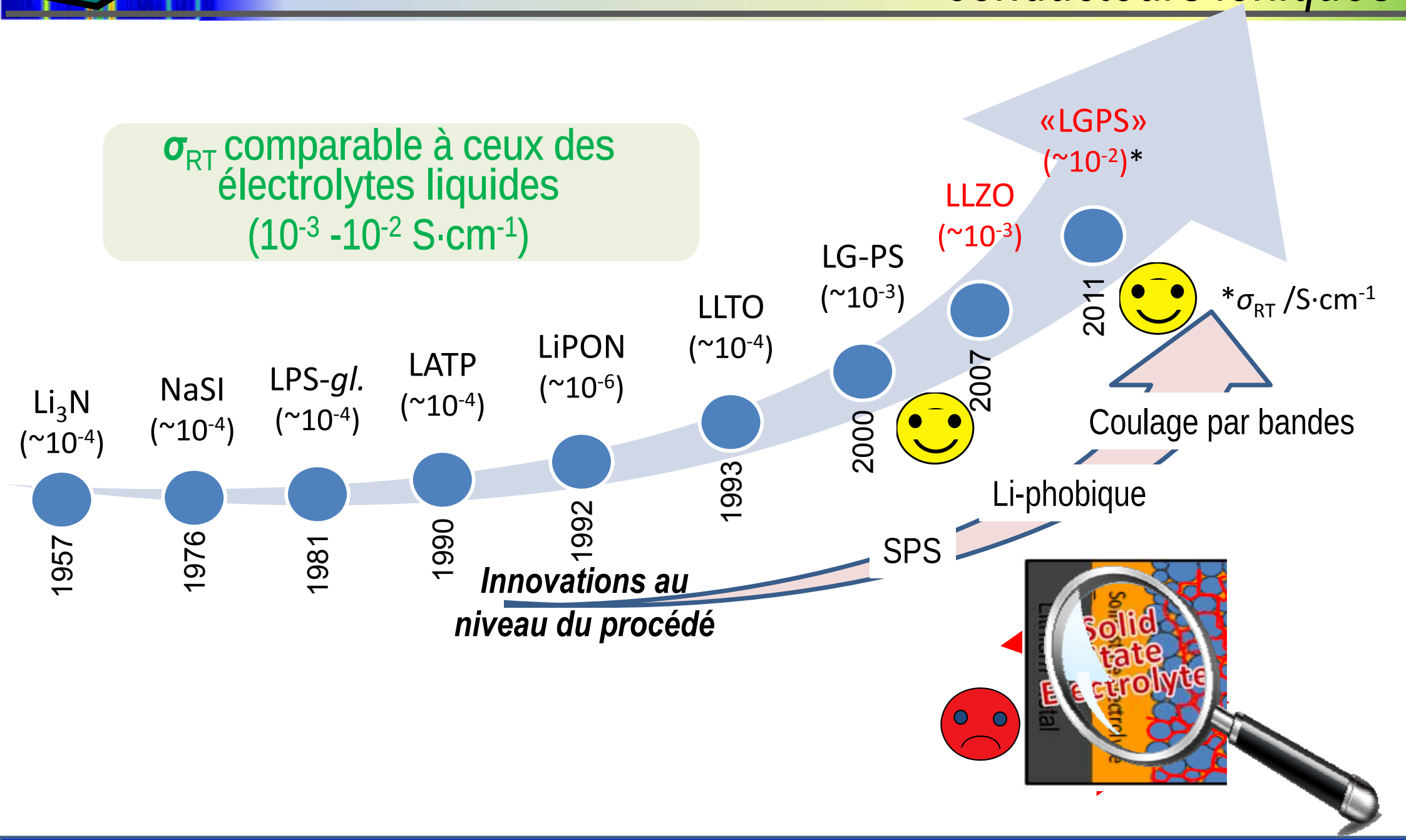
It is a move that the Government hope to ensure that the UK can become a competitor with Asian countries, such as China.

The Faraday Institution said that Oxford University will lead research into solid-state batteries.

Est-ce que cet optimisme est justifié scientifiquement ?

Des progrès conséquents au niveau des conducteurs ioniques

σ_{RT} comparable à ceux des électrolytes liquides (10^{-3} -10^{-2} S·cm^{-1})



Prudence: on a déjà connu de tels engouements sans suite

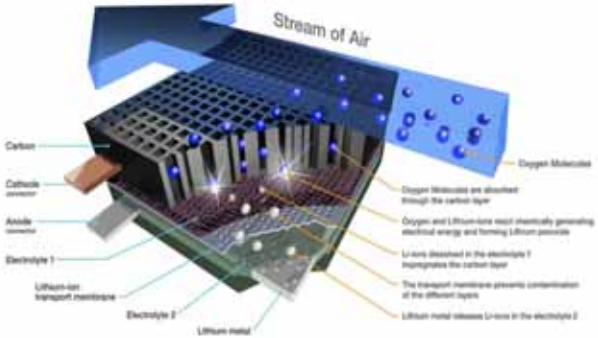
Toyota and BMW Join Forces to Create Next-Generation Car Batteries That Run on Thin Air

ansportation, Innovation, News 2 Comments

New Lithium-Air Batteries Could Go 500 Miles on a Single Charge

Brit Liggett

IBM speeds push for 500-mile EV battery



Lithium-Air Batteries Planned By Volkswagen

6-7 ans plus tard Li-air est tombé dans les oubliettes ?

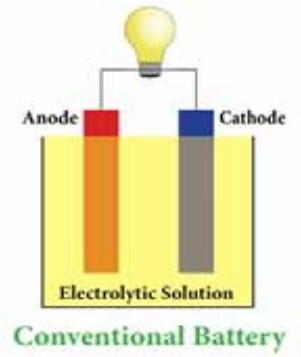
GM Confirms Lithium-Air Battery Research to Revolutionize EV

May 10, 2010

"Les batteries au lithium-air peuvent ou ne peuvent jamais arriver, mais ce n'est pas faute d'essayer"

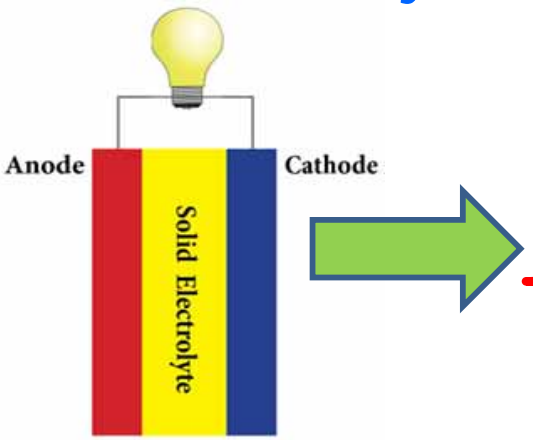
Les batteries tout solide: leurs avantages inhérents

Electrolytes liquides



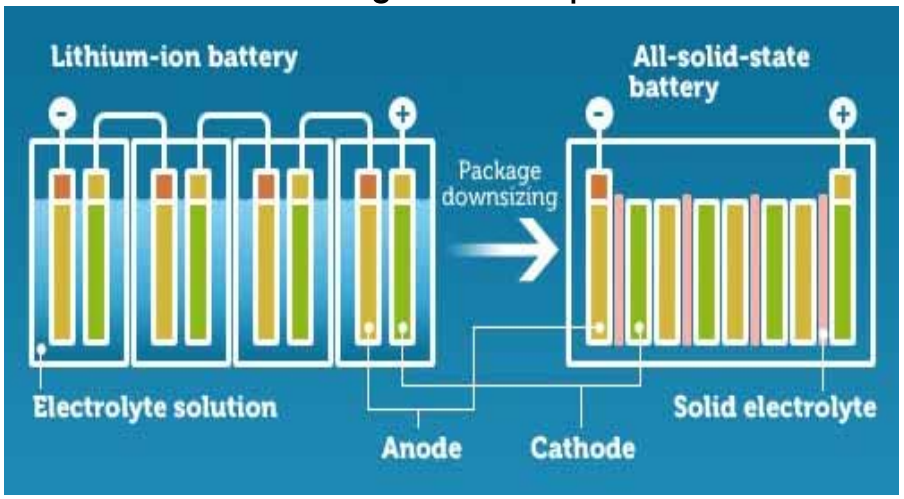
- *Problèmes de sécurité*
- *Potentiel limité (< 5 V)*

Electrolytes tout solides

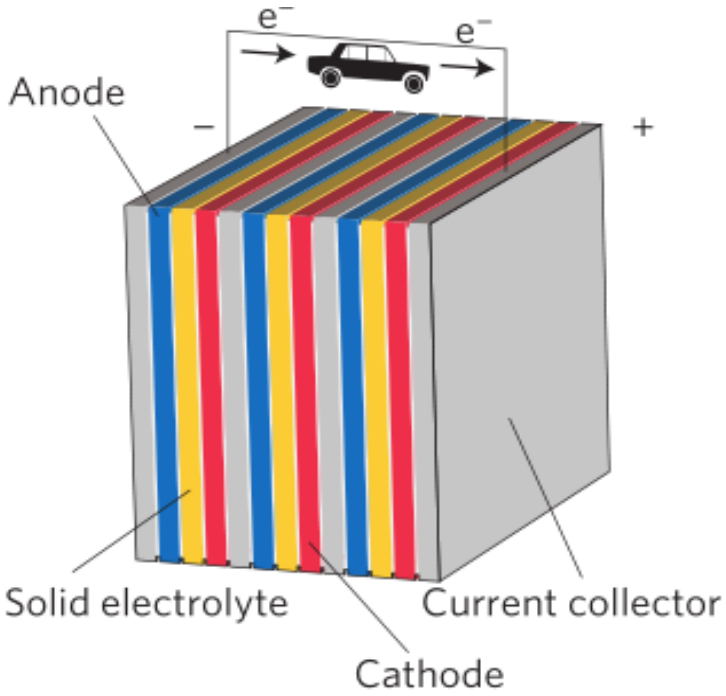


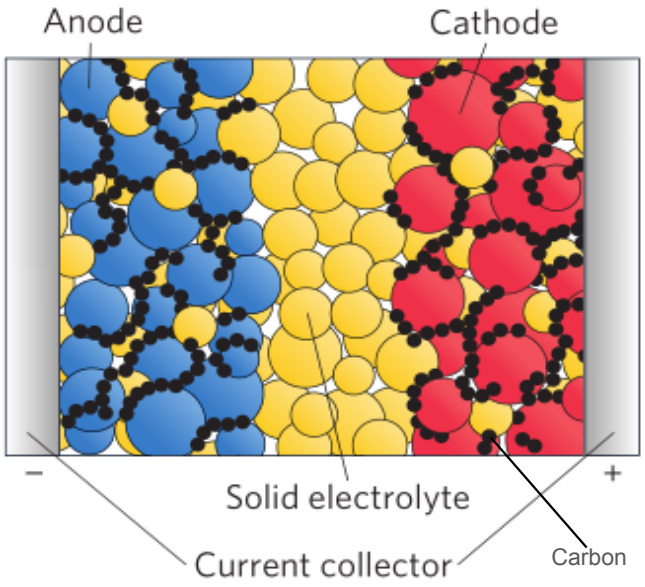
- Amélioration de la sécurité
  (Solides sont quasi ininflammables)
- Augmentation des Wh/l
  (Plus haut potentiel et densité)
- Faciliter l'intégration d'autres technologies (Li-S, ..)

Batteries tout solides permettent la configuration bipolaire

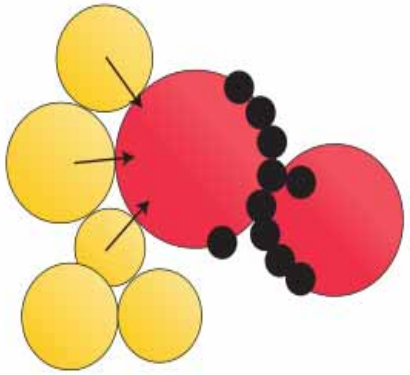


Problèmes récurrents avec les batteries tout solide





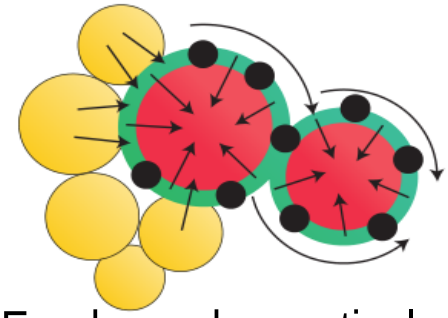
Faible taux de charge → Faible densité d'énergie



Contacts entre l'électrolyte et le matériau d'électrode est faible

Améliorer la maîtrise de la conduction ionique, du transport de charge et des Interfaces via l'approche matériaux, ingénierie d'interfaces et d'assemblage

Améliorer le point contact



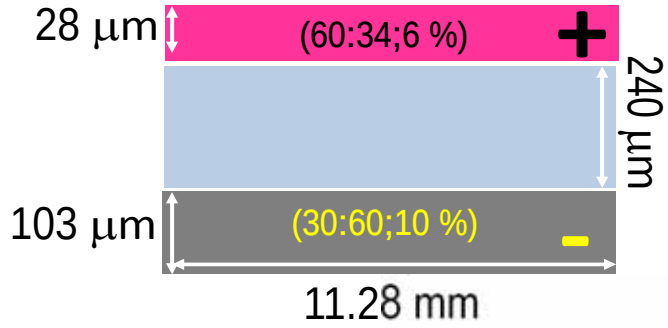
Enrobage des particules via un conducteur mixte

Performances des batteries tout solide : état de l'art

Batteries tout solide $LiCoO_2$ /$Li_4Ti_5O_{12}$ ou graphite

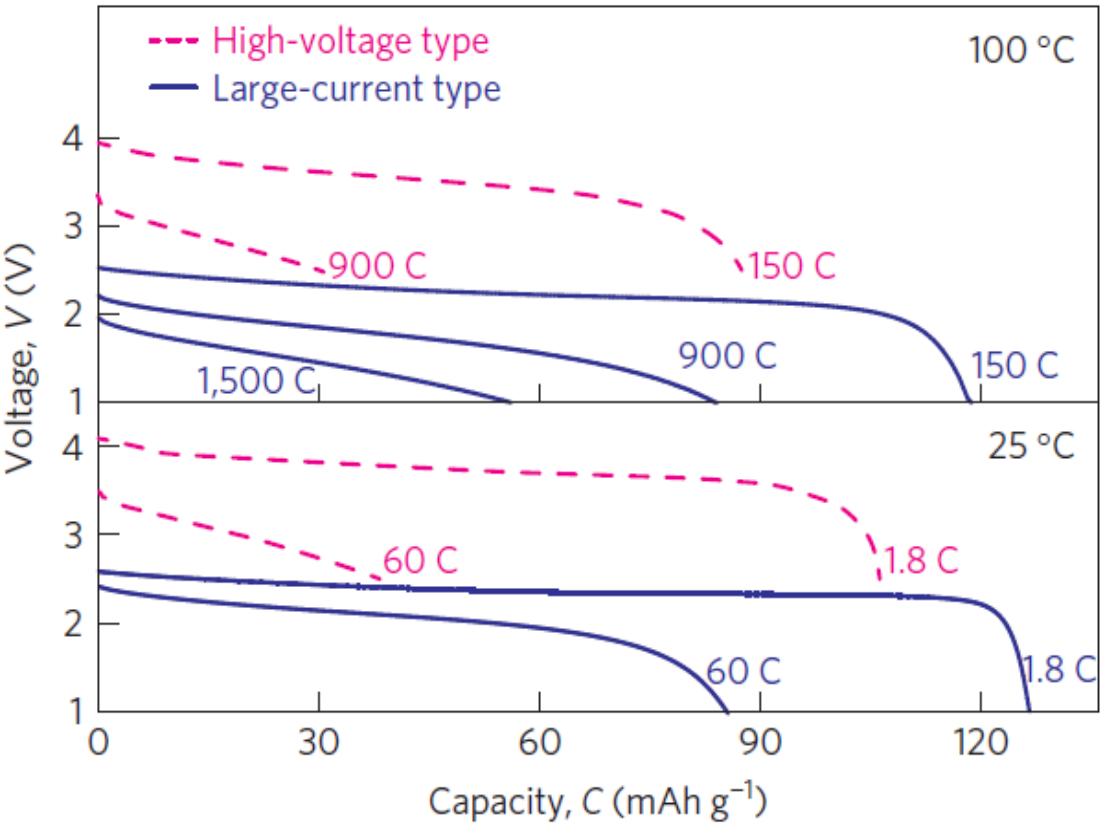
Type haut potentiel:

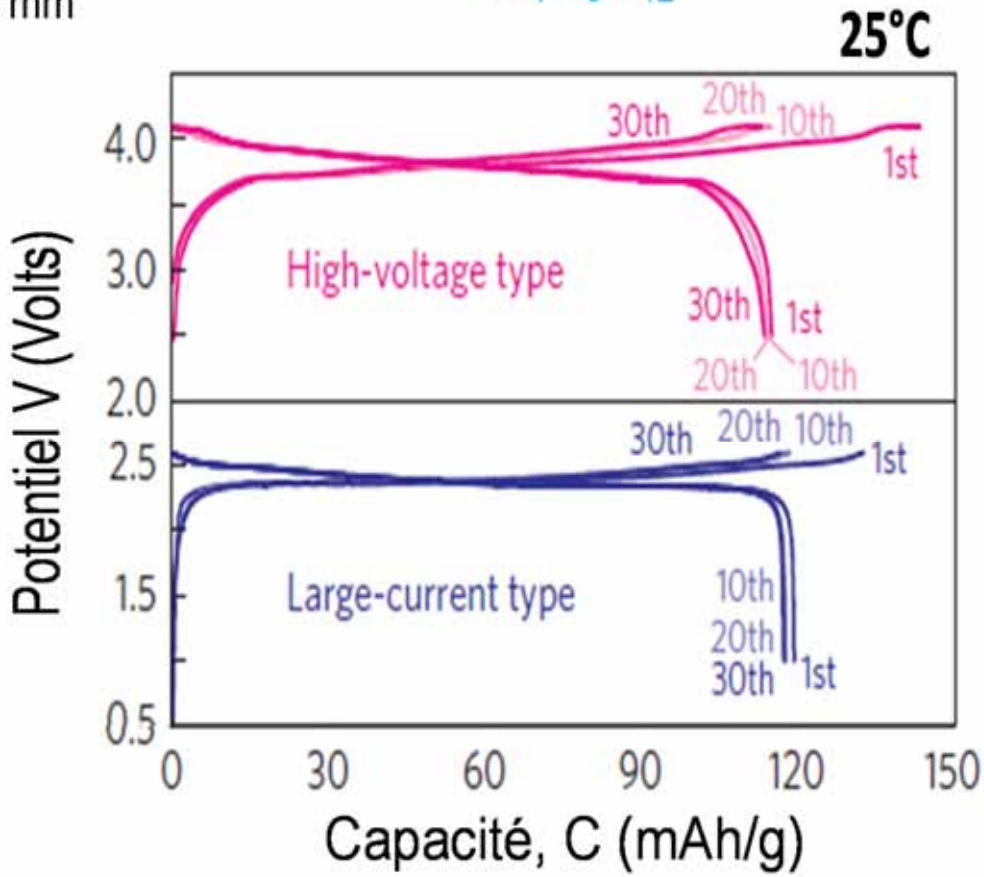
$LiNbO_3$ coated $LiCoO_2$/
$Li_{9.6}P_3S_{12}$/
graphite



Type hauts courants:

$LiNbO_3$ coated $LiCoO_2$/
$Li_{9.54}Si_{1.74}P_{1.44}S_{11.7}Cl_{0.3}$/
$Li_4Ti_5O_{12}$

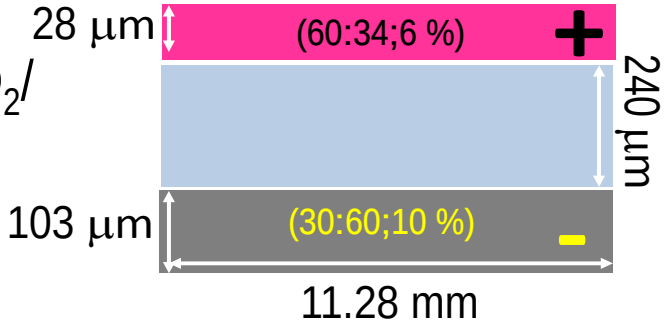




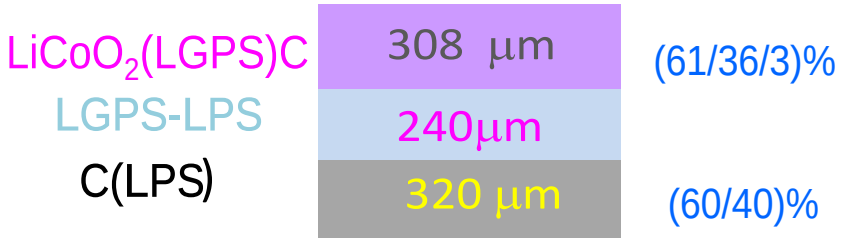
Kanno et al., Nature Energy 1 (2016): 16030

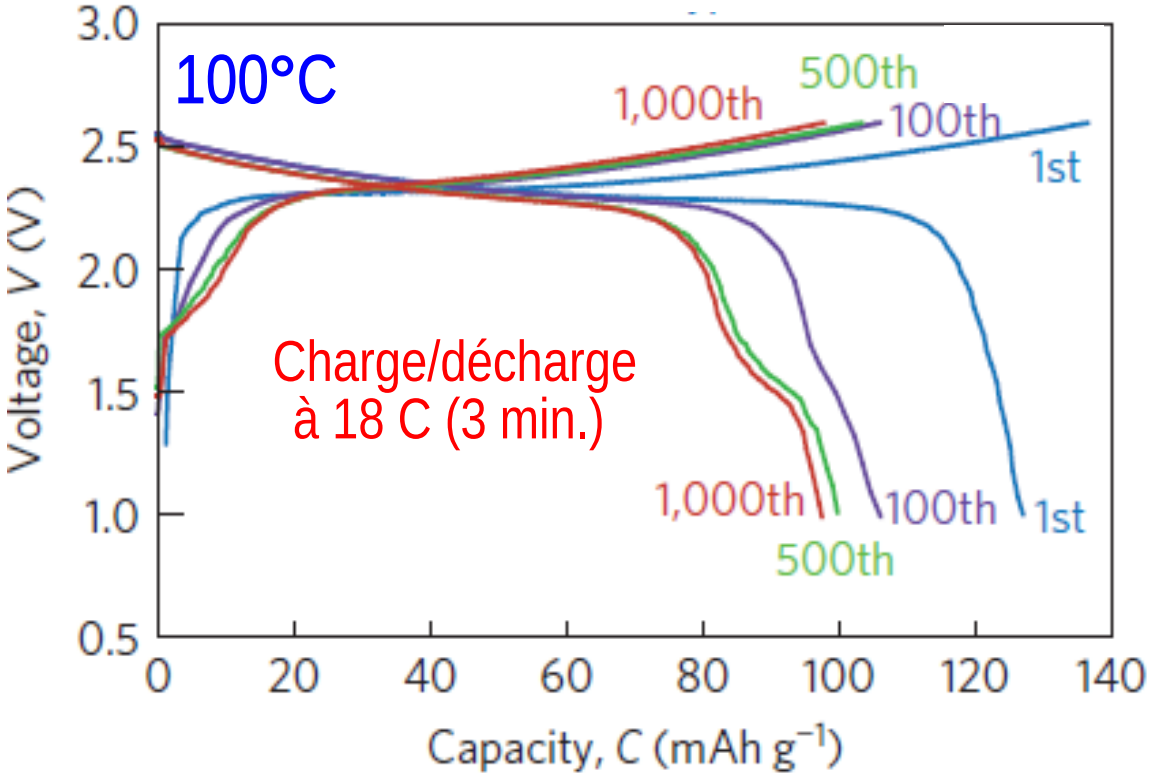
Performances des batteries tout solide : état de l'art

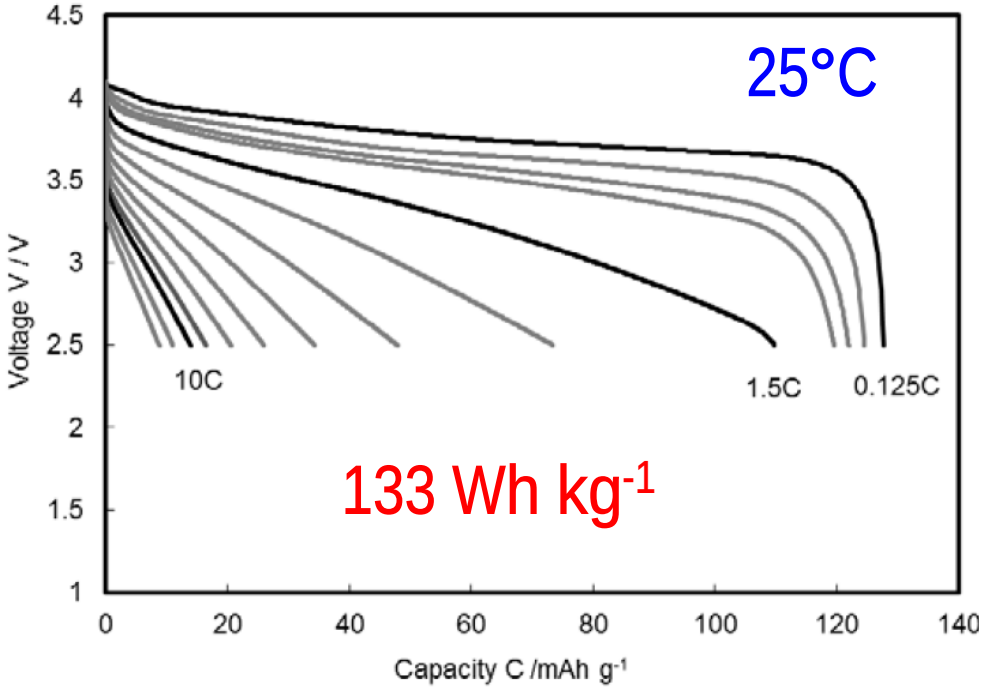
$LiNbO_3$ coated $LiCoO_2$/
$Li_{10}GeP_2S_{12}$
$Li_4Ti_5O_{12}$



Electrodes épaisses :



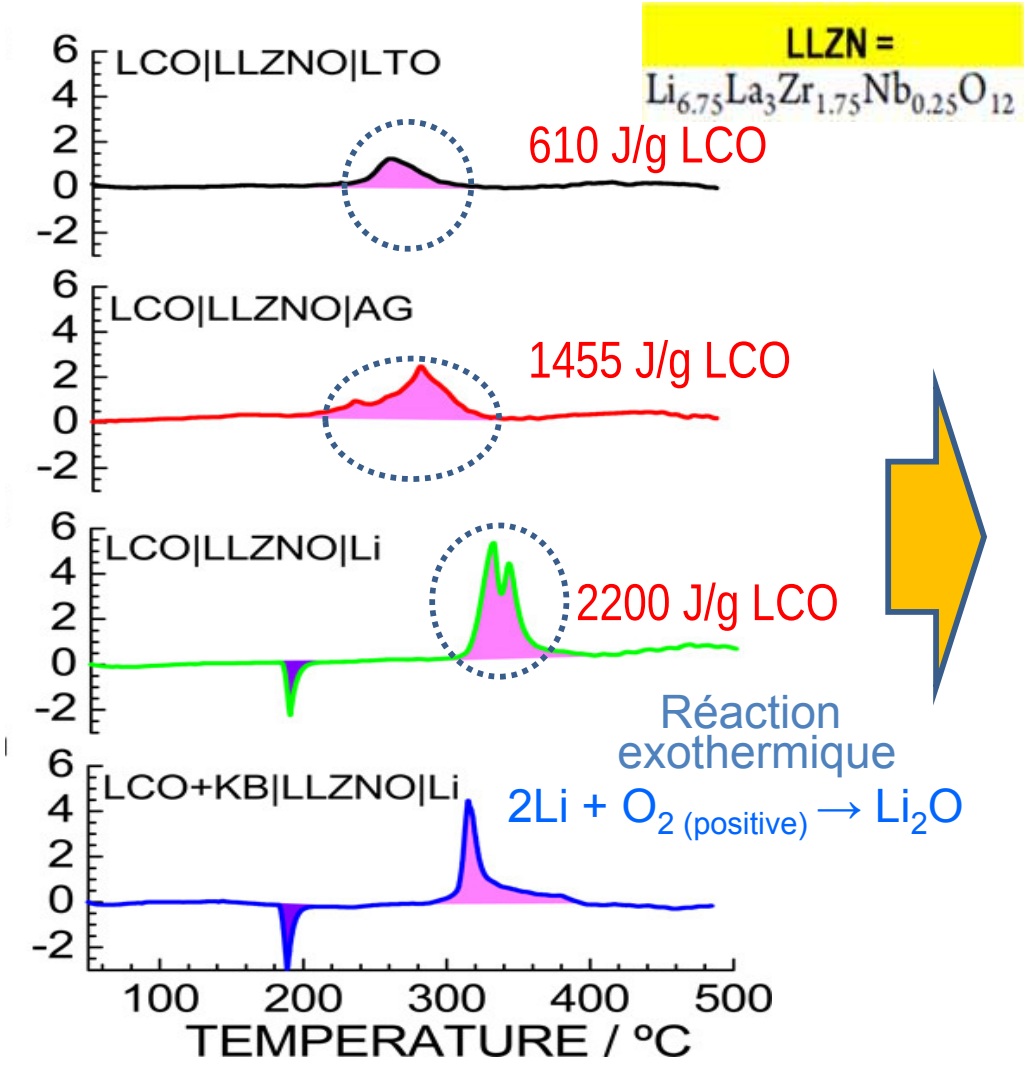




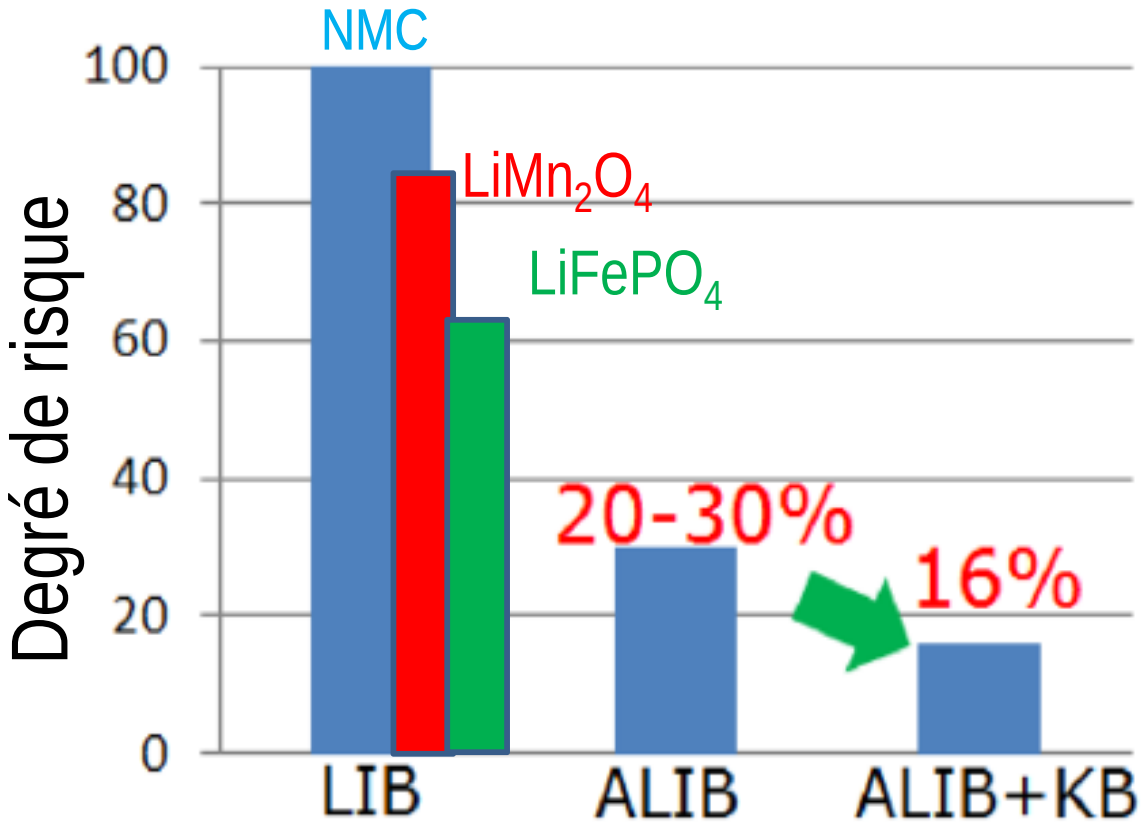
Résultats encourageants: Bien que des verrous technologies restent à lever, les batteries tout solides restent prometteuses

Les batteries tout solides: sont-elles réellement plus sûres ?

❑ Calorimétrie différentielle → ΔH



❑ Degré de sécurité par rapport LIB



► Batteries Li-ion tout solide sont inflammables comme leur version liquide

L'avantage réel en termes de sécurité devra être évalué sur des cellules complètes et en présence de conducteurs ioniques à base de soufre.

Takao Inoue and Kazuhiko Mukai, applied materials interface DOI: 10.1021/acsami.6b13224

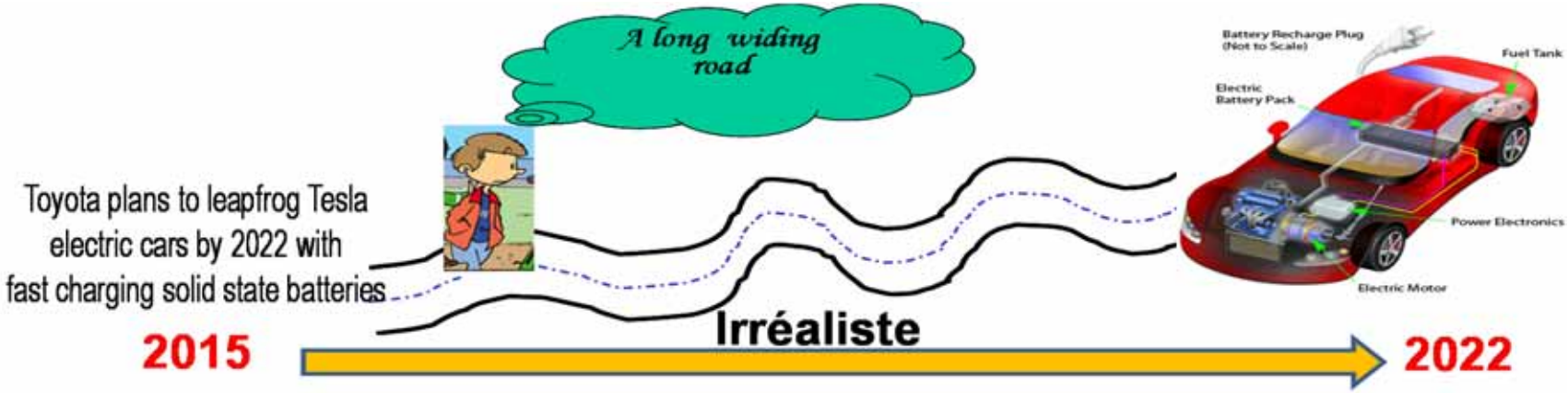
Batteries tout solide: Conclusions personnelles

Progrès conséquents

- Conductivité ionique —Sulfures→ $\sigma > 10^{-2} Scm^{-1}$
- Interfaces → Maîtrise des conducteurs ioniques au S

  Electrodes d'oxydes + conducteurs au S → Complexité à maîtriser
- Facilité l'assemblage: Lever le verrou technologie du tout solide

  Surmonter le cauchemar des interfaces, interfaces, interfaces ……
- Performances → minimiser le rapport électrolyte/électrode

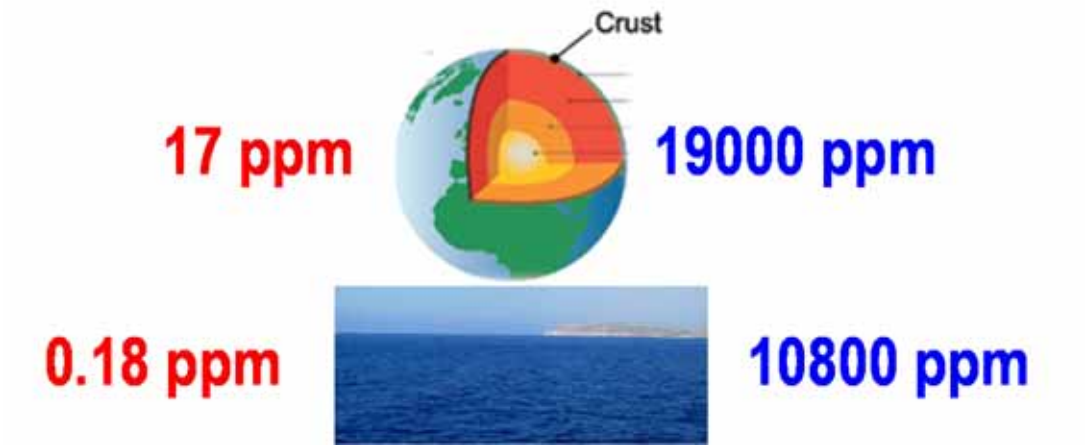


Les batteries: évolution des recherches dans le cadre du développement durable

Evolution des batteries dans le cadre du développement durable

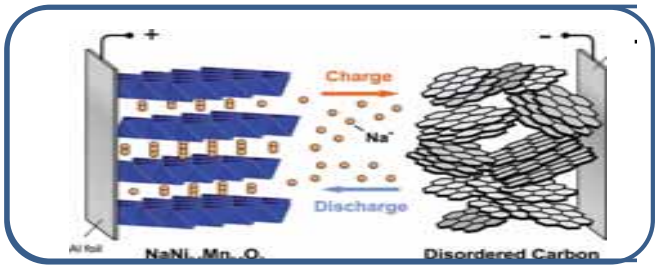
Du Li-ion au Na-ion

3
6.941
0.98
Li
180.5
0.534
$1s^2 2s^1$
Lithium



11
22.941
0.9
Na
98
0.97
$2s^2 2p^6 3s^1$
Sodium

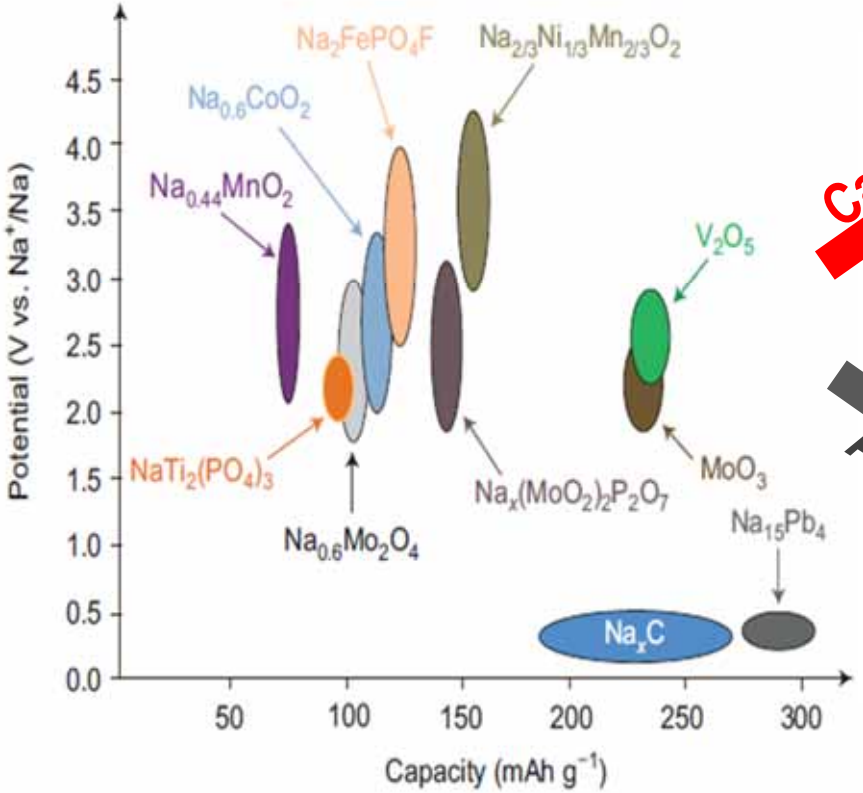
Develop Na-ion batteries …



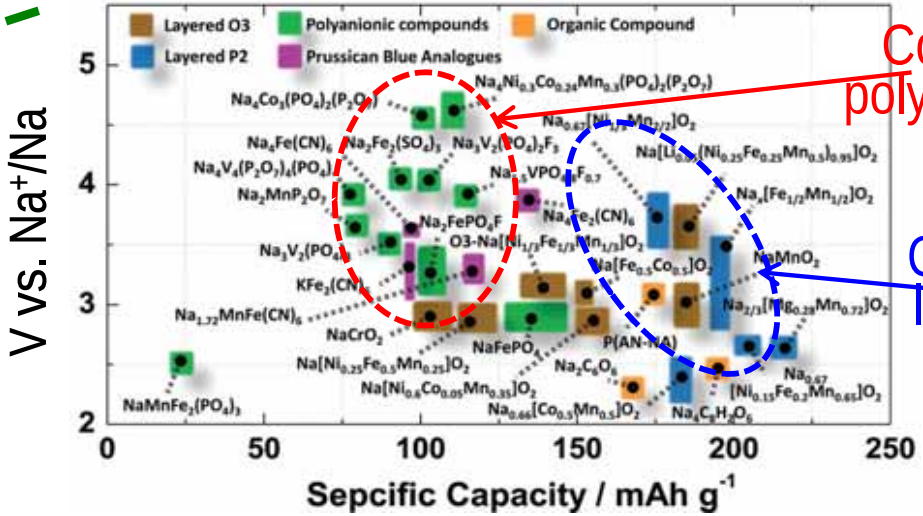
Trouver des matériaux/électrolytes pour des batteries Na-ion efficaces

Recherche florissante sur les composés d'insertion au Na durant ces 5 dernières années.

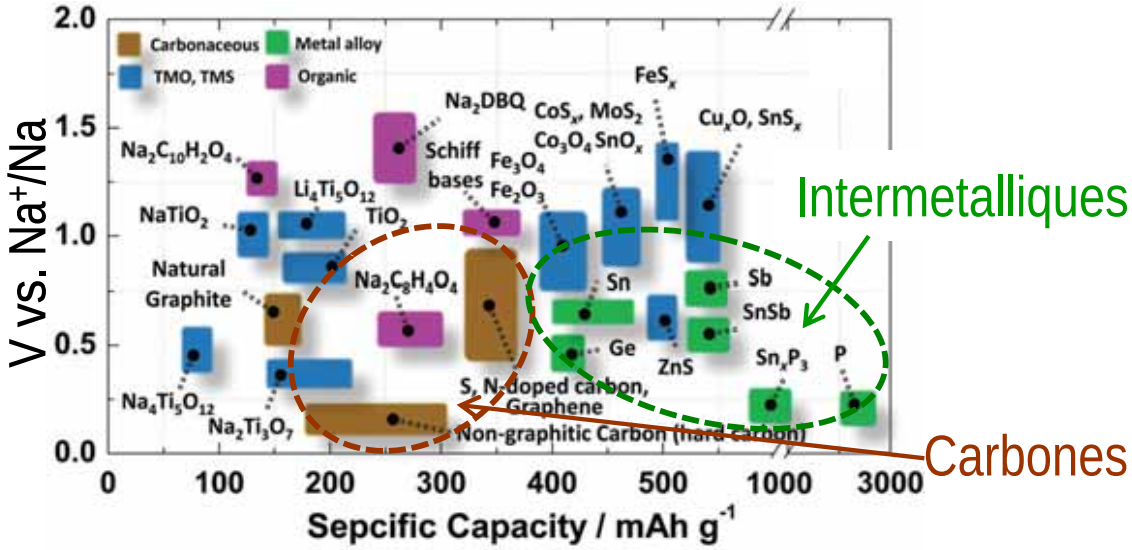
1980 → 2010 → 2015



Cathode



Anode



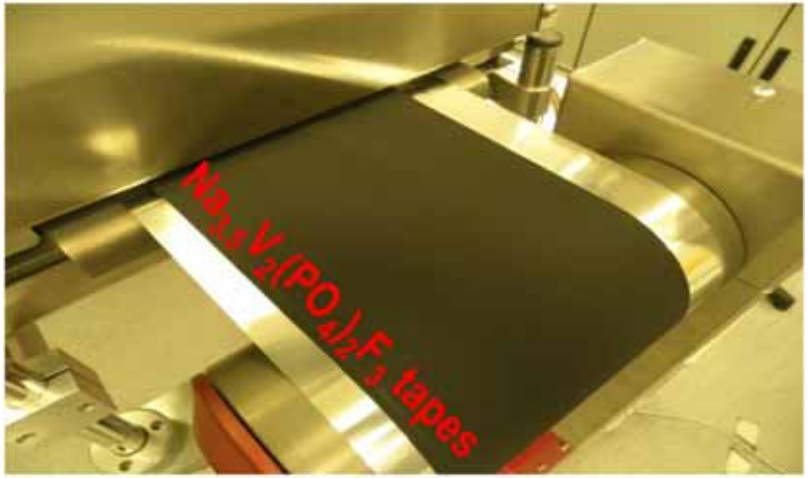
Composés polyanioniques

$Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ / $NaPF_6$ / C

Composés lamellaires

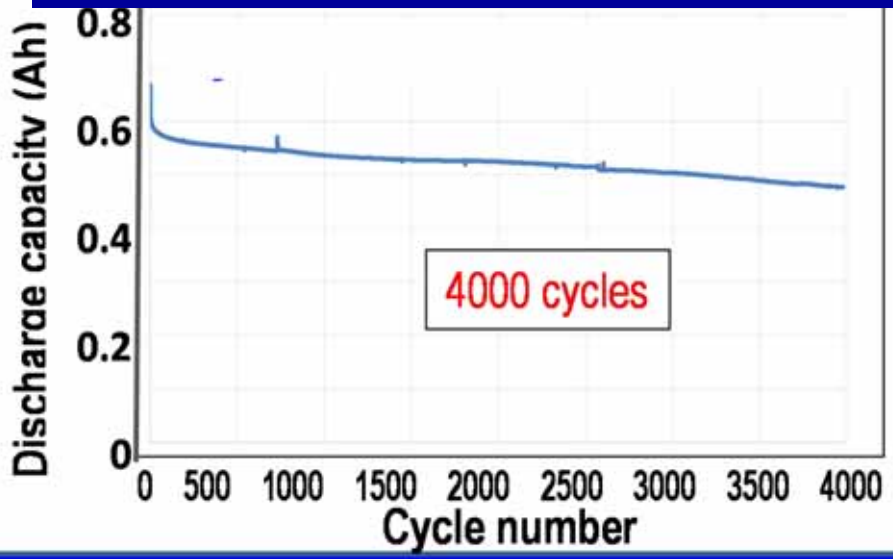
$Na_{0.7}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ / $NaPF_6$ / C

La technologie $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$/C: Le 1er prototype 18650

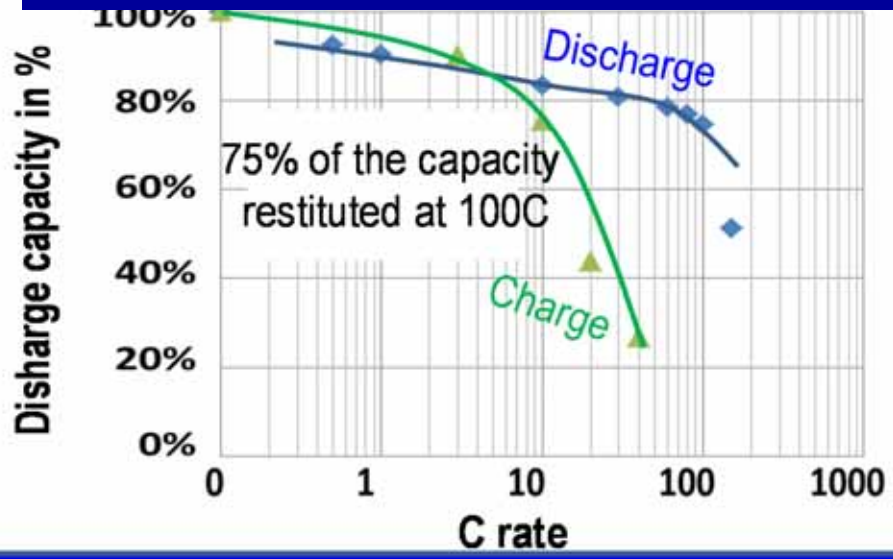


Bonnes nouvelles

Durée de vie des cellules Na-ion 18650

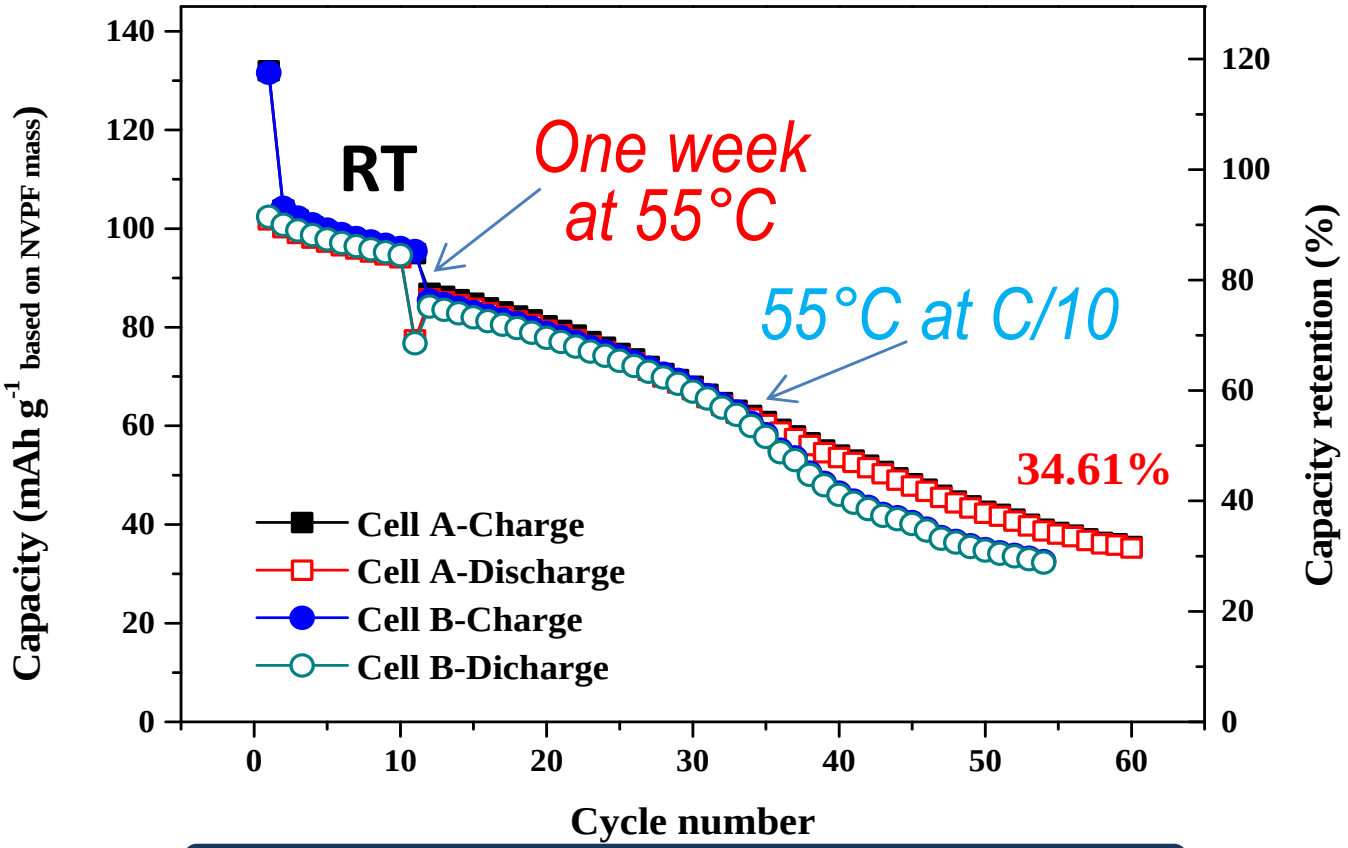


Puissances des cellules Na-ion 18650



Performances à hautes températures: mauvaises nouvelles:

ELECTROLYTE: 1M NaPF6 in EC/DMC=1/1

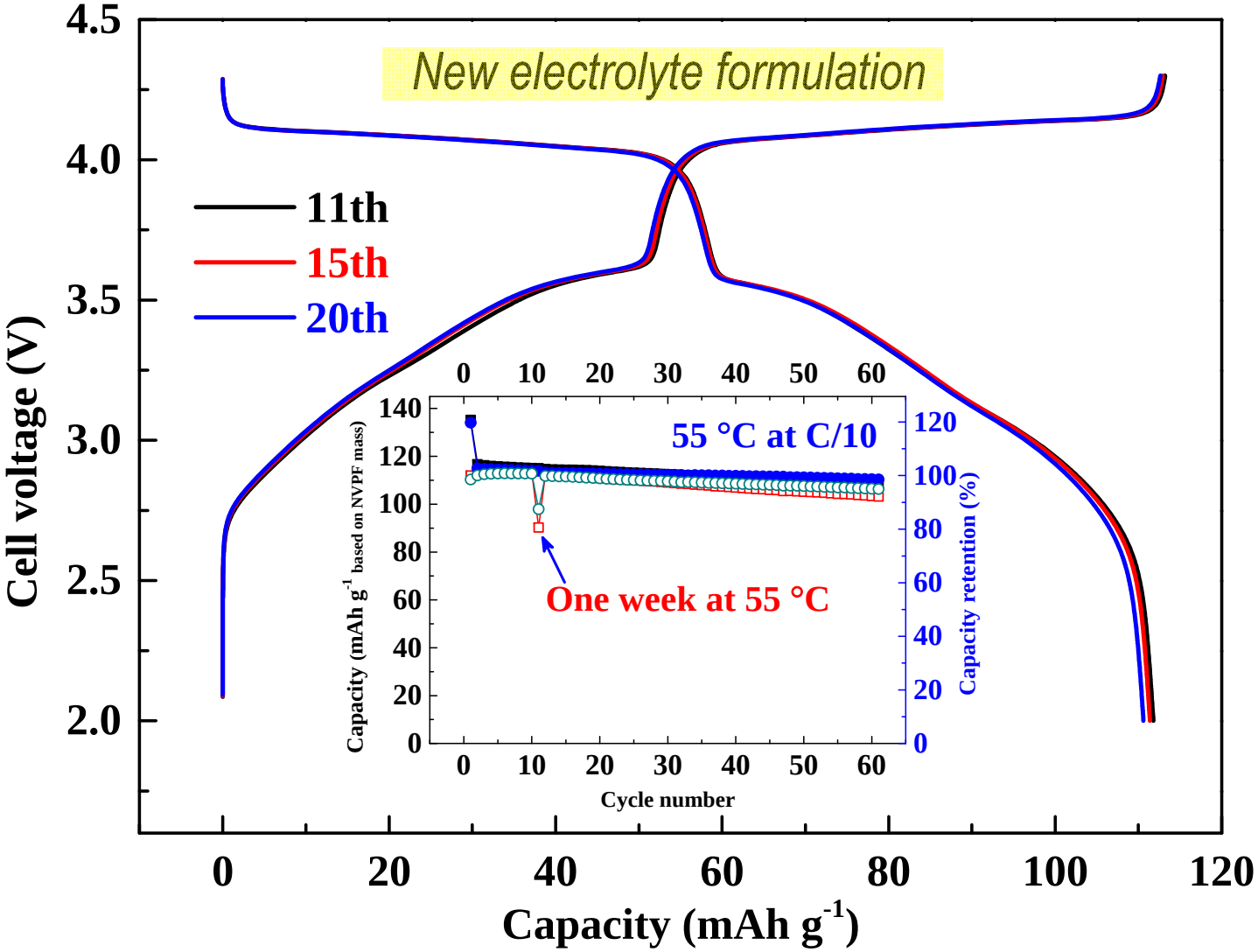


Auto-décharge conséquente à 55°C

Retour vers le fondamental

Bienfait d'une nouvelle électrolyte à 55°C

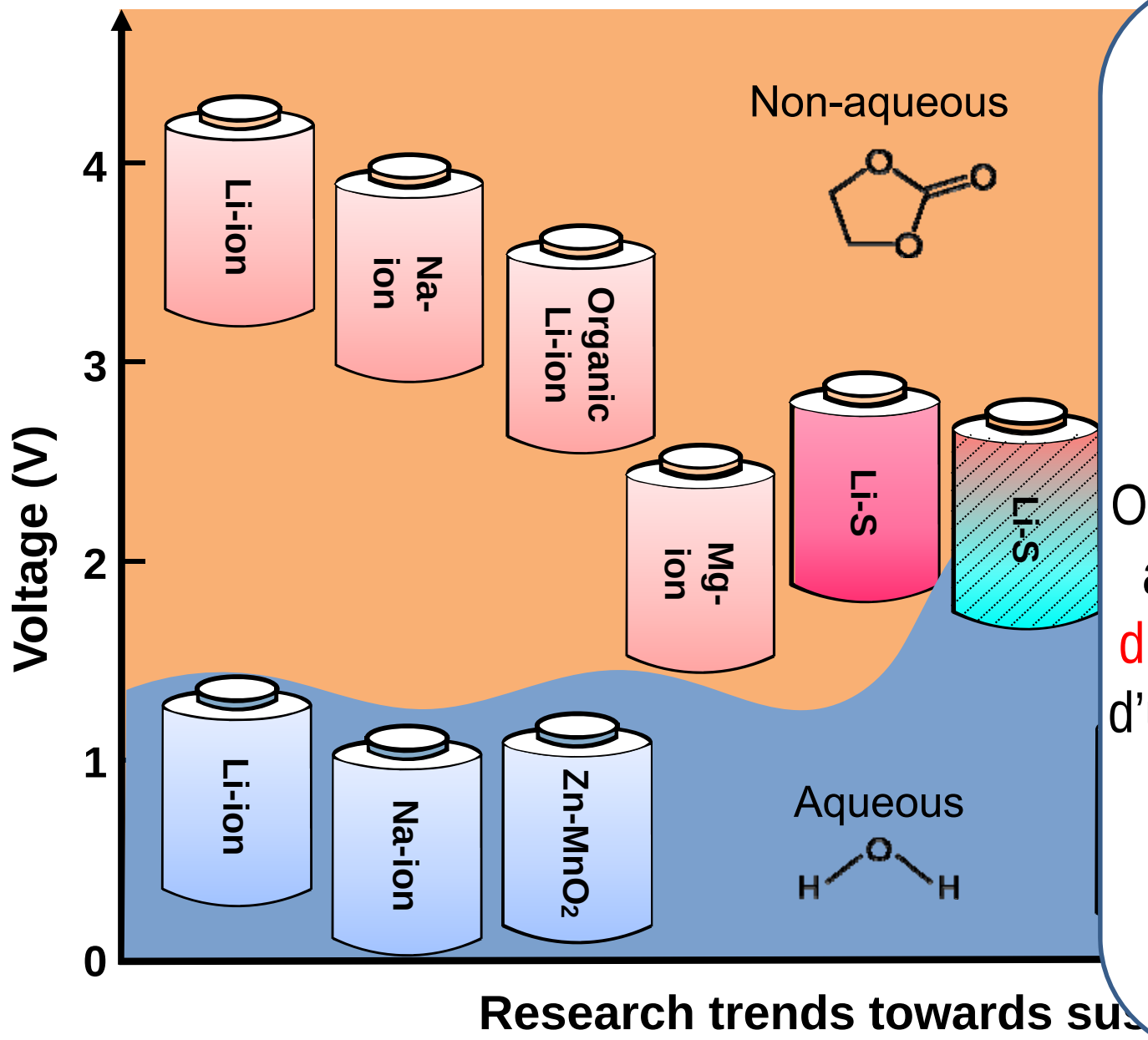
❑ Durée de vie et autodécharge à 55°C



TIAMAT

- 105Wh/kg
- 80 % at 10C
- ~ 3000 cycles
- 55°C storage

Développement durable: une revisite des systèmes aqueux



Rapport performance/coût ($/kWh) est questionnable

On doit retourner vers les systèmes aqueux mais avec une approche différente, notamment la possibilité d'une chimie de surface pour élargir leur domaine de fonctionnement en tension > 2.5 V.

C. Grey et J.M. Tarascon, submitted

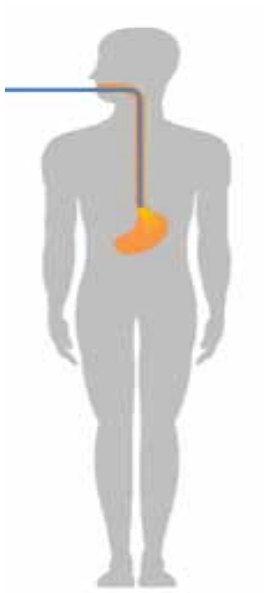
Quelle pourrait être la recherche de demain sur les batteries ?

Regard vers l'avenir : nouveaux défis de recherche

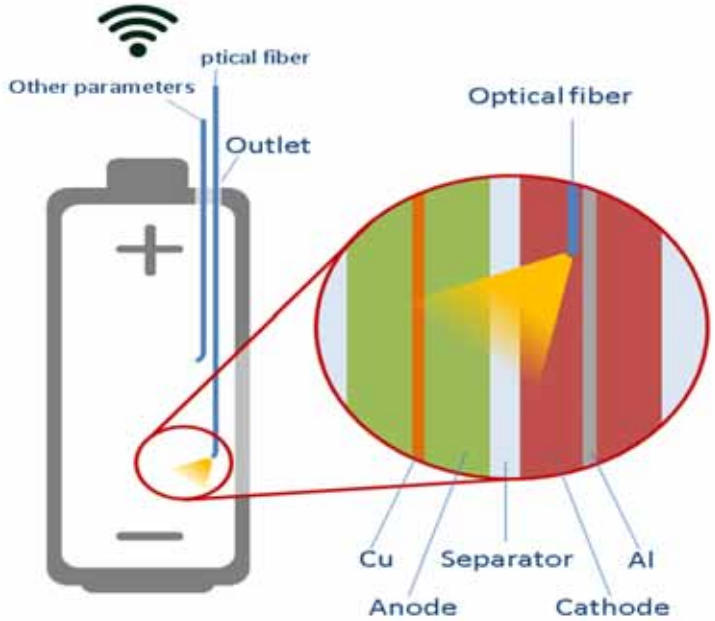
Coût par kWh d'énergie stockée = ∑ [Chimie/ densité d'énergie du matériau + Effet de volume + Seconde vie]

Meilleure traçabilité

Établir l'état de santé de la batterie comme pour les humains



Développement de techniques analytiques miniaturisées pouvant surveiller en temps réel les batteries



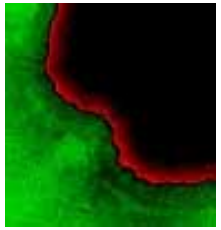
C. Grey and J.M. Tarascon, Nat. Mater. 2016, *16*, 45–56.

Nouveaux défis de recherche: suite

Etablir l'état de santé des batteries/ causes de dysfonctionnements

Développer des systèmes auto-réparants

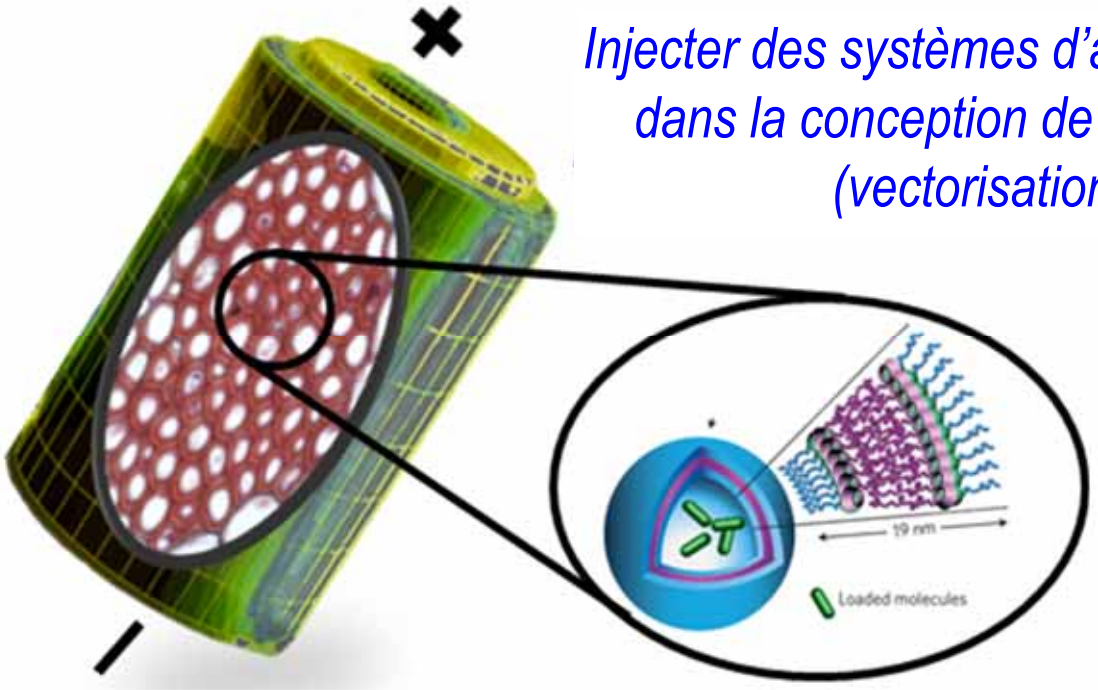
Electrodes recouvertes par une SEI



(Empêche le transfert de Li+)

Artères bloquées par le cholestérol

(Empêche la circulation du sang)



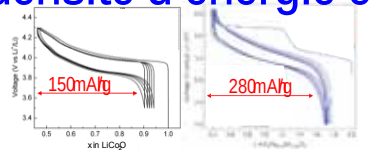
Injecter des systèmes d'auto-guérison dans la conception de la batterie (vectorisation)

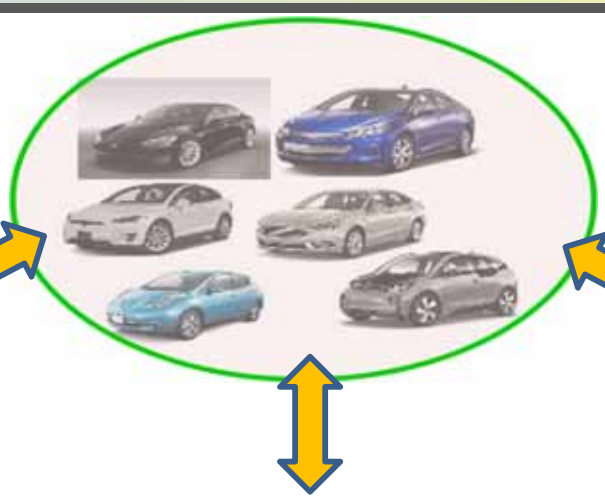
Recherche interdisciplinaire qui est encore dans son état embryonnaire

C. Grey and J.M. Tarascon, Nat. Mater. 2016, *16*, 45–56.

Conclusions: La mobilité intelligente et ses conséquences pour le futur

Nouveau paradigme pour des électrodes à fortes capacités (20% de densité d'énergie en plus)





N^{elle} Technologie Na-ion à forte puissance (pour charge rapide)

Diagnostic plus chimie préventive pour permettre la traçabilité et l'auto-guérison des batteries

Futur du véhicule électrique

Hardware

Software + services

Futur des batteries

Matériaux

Maitrise d'interfaces/ diagnostics)

Technologie à ions Li sera la technologie dominante pendant des décennies

(Coûts/performances imbattables): Le tout solide une option ... (2030 +)

Acknowledgments

Thank you for your attention

http://www.college-de-france.fr/site/en-college/index.htm