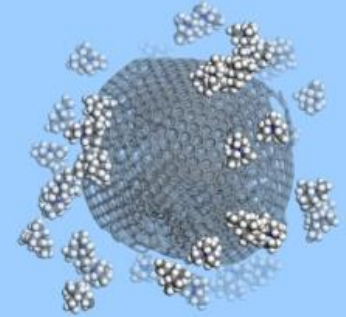




Anfchimsol2015 : Action Nationale de Formation : Chimie du solide CAEN; 23-25 Nov 2015

Matériaux pour batteries et supercondensateurs : quelques avancées...



Patrice Simon

Université Paul Sabatier, Toulouse, France



Réseau sur le stockage électrochimique de l'énergie (RS2E, www.rs2e-energie.com)



1. Réseau sur le stockage électrochimique de l'énergie (RS2E)



RS2E | Réseau sur le Stockage
Electrochimique de l'Energie

Direction : J.-M. Tarascon
P. Simon

QUAND ?
depuis
2011

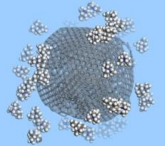
BUTS

- lever les **verrous scientifiques et technologiques** des systèmes de stockage électrochimiques actuels destinés aux applications mobiles et stationnaires
- réaliser des recherches exploratoires menant à des **ruptures technologiques**
- développer l'**expertise Française dans le domaine**

FUTUR BATIMENT A AMIENS (12/2016)



→ 5500 m² ; Capacité d'accueil : 150 p.



1. Le réseau RS2E : organization

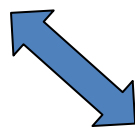
Centre de Recherche Académique

➤ **15 National research laboratories**

- LRCS, LG (Amiens)
- CIRIMAT (Toulouse)
- ICG-AIME (Montpellier)
- IPREM (Pau)
- ICMCB (Bordeaux)
- IMN (Nantes)
- ICR & MADIREL (Marseille)
- CEMHTI (Orléans)
- LCMCP, PECSA (Paris)
- IS2M (Mulhouse)
- LEPMI (Grenoble)
- IRCICA (Lille)

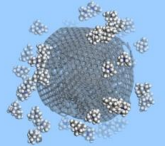
Centre Transfert Technologique

-
- INERIS
maîtriser le risque | pour un développement durable |
-



CLUB D'INDUSTRIELS

-
-
-
-
-
-
-
-
-
-
-



1.1 Le RS2E thématiques de recherche

THÉMATIQUES DE RECHERCHE

Li-ion avancé

matériaux avancés,
nouveaux
électrolytes,
formulation
d'électrodes

Stockage capacitif

matériaux
nanostructurés
pseudo-capacitifs,
synthèses templates

Stockage éco-compatible

synthèse éco-
efficace,
biomimétique, redox
organique, ACV-
recyclage

Nouvelles chimies

Li-air, Li-S, Na-ion,
Na-S, redox-flow,
batterie tout solide

Matériaux intelligents

couplage faradique/
photovoltaïque,
faradique/
thermoélectrique,
microbatteries 3D,
micro SC

AXES TRANSVERSAUX

Matériaux Compatibilités

Vieillessement , additifs,
 stabilité thermique
 et électrochimique

Théorie

Approches combinatoires,
 transports limitations,
 modélisation systèmes

Instrumentation

Techniques in situ
(XRD, HRTEM, HREELS,
 accès Grands instruments)

Cellules PRE-TRANSFERT

(safety, up-
scaling materials,
BMS, pre-
prototyping)

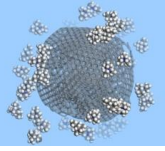


INERIS

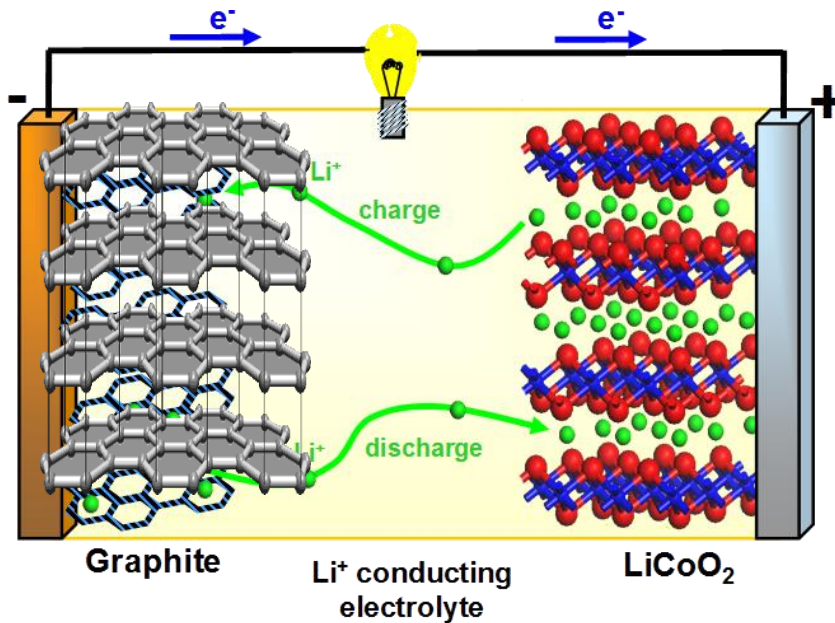
maîtriser le risque
pour un développement durable

Quelques exemples de réalisation dans le RS2E

- 1. Batteries sodium-ion : alternative au Li-ion pour stockage réseau ?**
→ Na-ion battery « Task Force »
- 2. Carbones poreux pour supercondensateurs**
→ ion confinés dans les nanopores : transport, adsorption ?
- 3. Carbones microporeux en couche mince pour micro-SC**

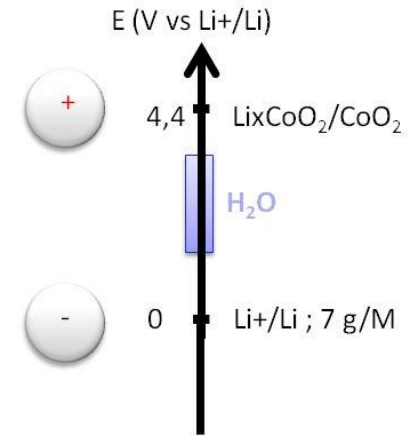


1. Batteries Li-ion : principe



Characteristics:

- Li⁺ intercalation
- no Li metal
- Non aqueous Electrolyte



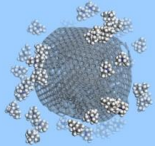
(-) **Anode: C graphite** $\text{LiC}_6 \rightleftharpoons \text{C}_6 + \text{Li}^+ + \text{e}^-$; $E = 0.5 \text{ V vs Li}$, $C=372 \text{ mAh/g}$

→ intercalation ions Lithium (Li^+) : **Li-ion batterie**

(+) **Cathode: type LiCoO_2** $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2 + 0.5 \text{ Li}^+ + 0.5 \text{ e}^- \rightleftharpoons \text{LiCoO}_2$; 177 mAh/g

Intercalation Li –ion aux deux électrodes

$\Delta E = 3.7\text{V}$; $C = 55 \text{ Ah/kg}$; $W = 200 \text{ Wh/kg}$



1. Na-ion vs Li-ion batteries

- **Remplacer le Li⁺ par Na⁺ : batteries Na-ion**

Coût :

Li₂CO₃: 0.9 euro/kg

Na₂CO₃: 0.08 euro/kg

Potentiel :

Li⁺/Li: -3.05 V

Na⁺/Na: -2.71V

Abondance :

Na⁺ = Li⁺ x 10⁵ !

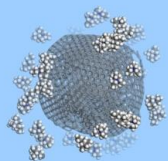
Capacité :

Li⁺/Li: 3860 mAh/g

Na⁺/Na: 1166 mAh/g

→ ***Alternative batteries Li-ion, plus faible coût ; -30% densité d'énergie***

→ ***Stockage de masse (renouvelable, réseaux électriques...)***



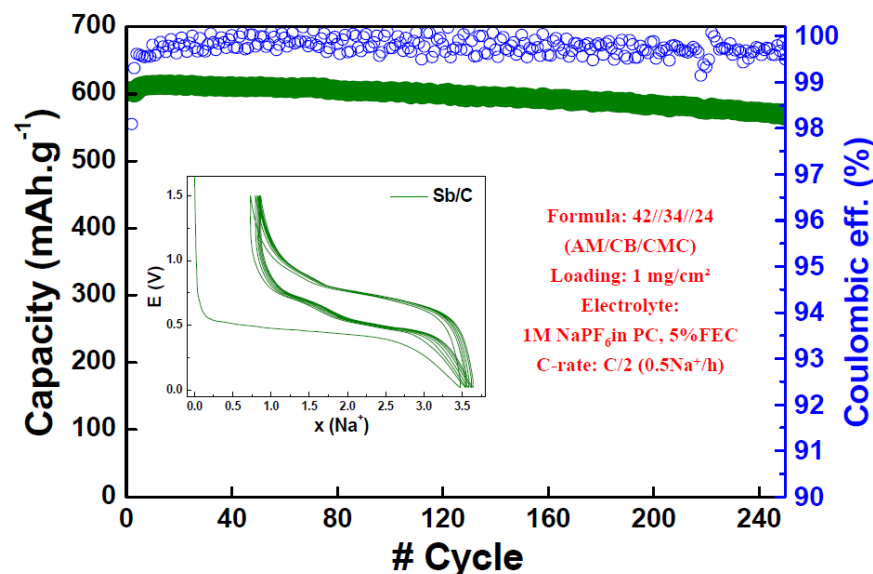
1. RS2E: batteries Na-ion depuis le labo...



	//	Electrolyte	//	
$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ (NVPF)		1 M NaPF_6 (EC-PC-DMC)		(Carbone, Sb)



Ex: Negative Sb electrode

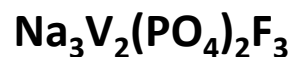
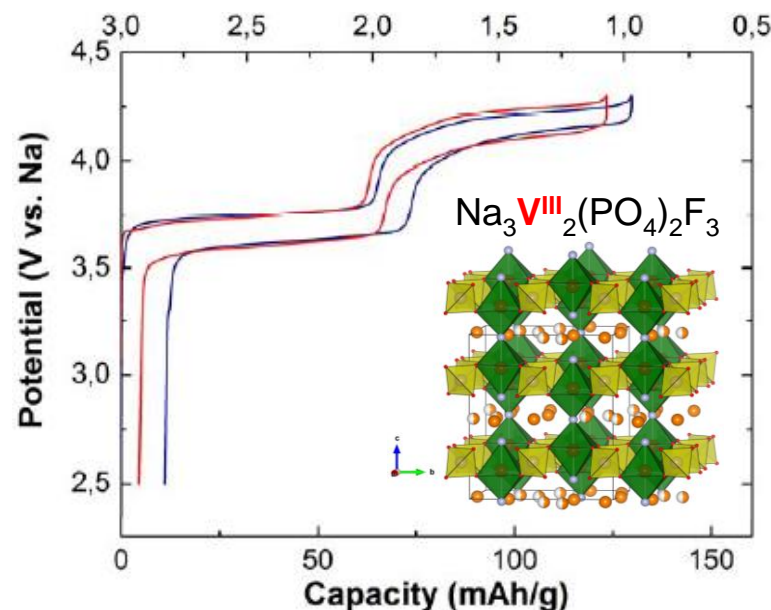


Excellent cyclability

Complex alloying mechanism (*in situ* XRD):

- i) $\text{Na}^+ + \text{e}^- + \text{Sb} \rightarrow \text{NaSb}$
- ii) $2\text{Na}^+ + 2\text{e}^- + \text{NaSb} \rightarrow \text{Na}_3\text{Sb}$

Positive $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ electrode



- 120 mAh/g (2 Na⁺ inserted)
- high voltage

1. RS2E: batteries Na-ion du Labo...aux prototypes

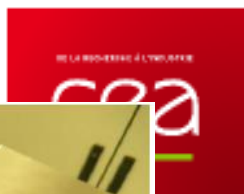
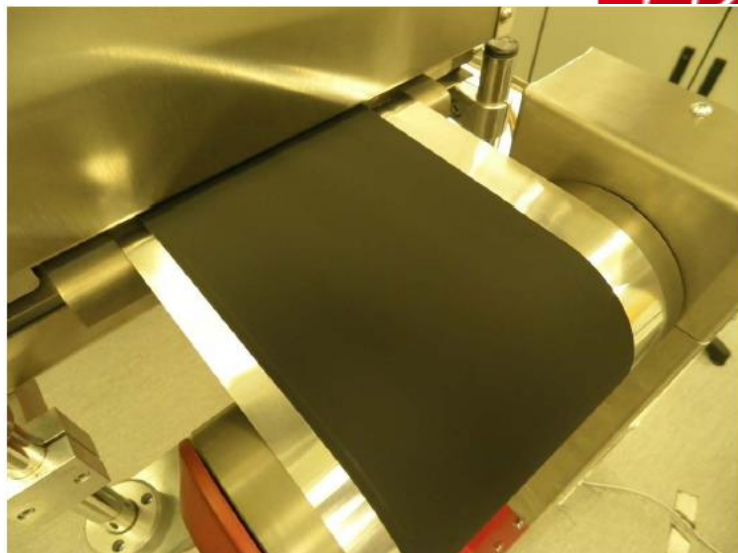
5 g of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ par batch



150 g of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ par batch



Fabrication d'électrodes

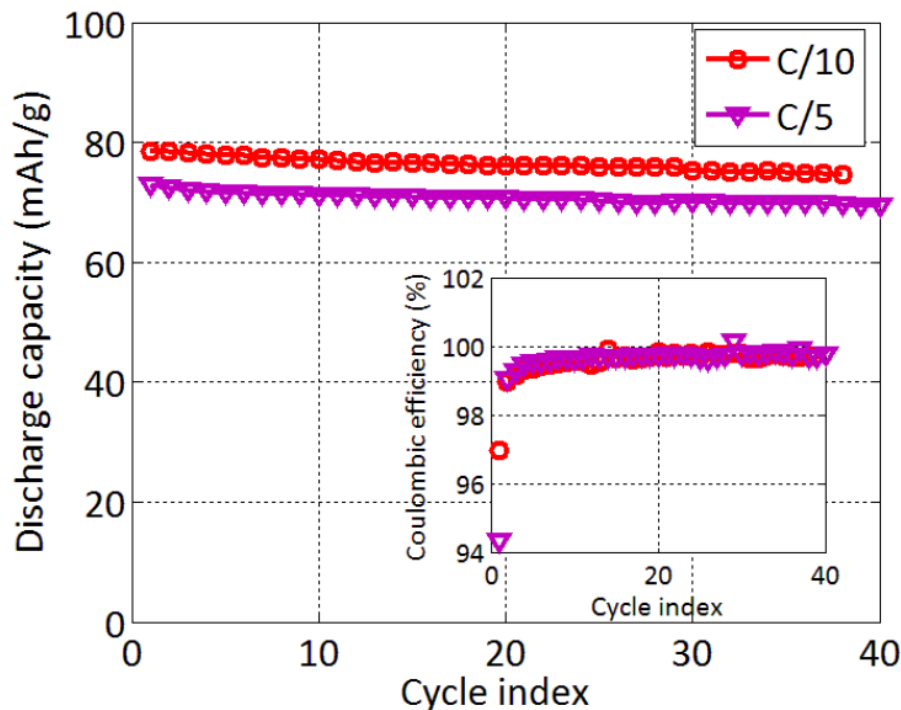


Premier prototype de 18650 Na-ion au monde !!



Fait au CEA Grenoble

1. RS2E: batteries Na-ion du Labo...aux prototypes



Batterie Na-ion : prototype C / NVPF

- i) 90 Wh/kg (120 Wh/kg pour 1^{er} LFP)
- ii) 140 Wh/l (pas optimisé !!)

6 brevets + plusieurs en cours



First 18650 Na-ion battery (1 Ah) made at CEA Grenoble

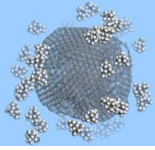
En cours :

- tests (puissance, cyclabilité, vieillissement en 1...)
- améliorations des performances (optimisation, des matériaux, Sb...)
- Modèles de coût

Annonces importantes à venir sur la technologie Na-ion

Quelques exemples de réalisation dans le RS2E

1. Batteries sodium-ion : alternative au Li-ion pour stockage réseau ?
→ Na-ion battery « Task Force »
2. Carbones poreux pour supercondensateurs
→ ion confinés dans les nanopores : transport, adsorption ?
3. Carbones microporeux en couche mince pour micro-SC

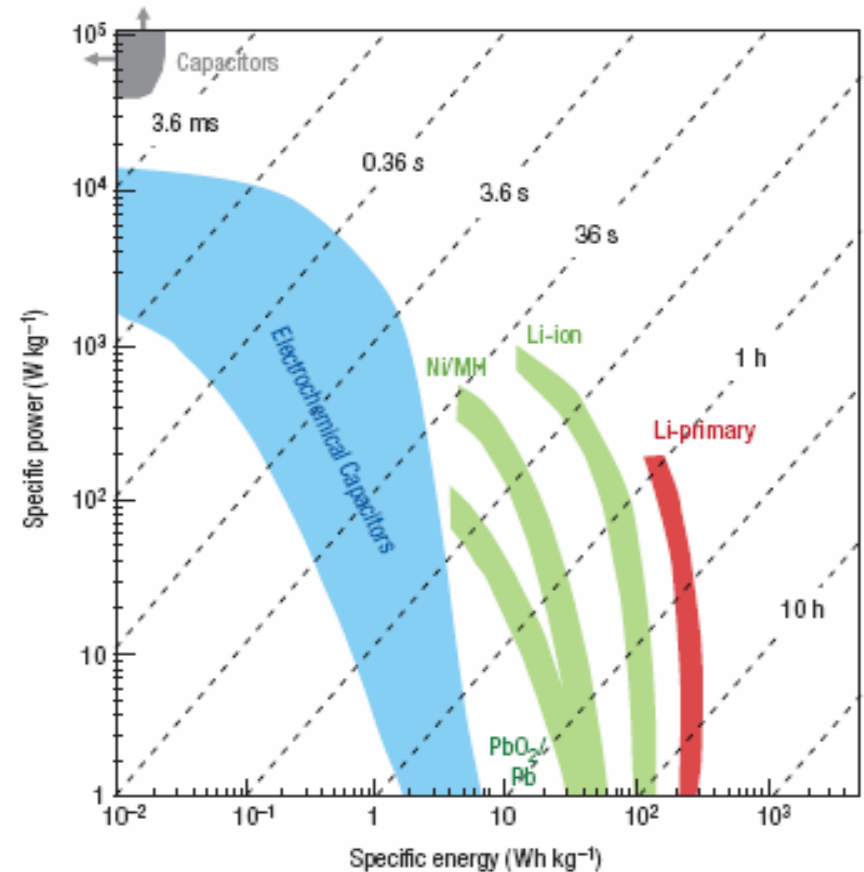


2. Introduction : pourquoi les supercondensateurs ?

Supercondensateurs:

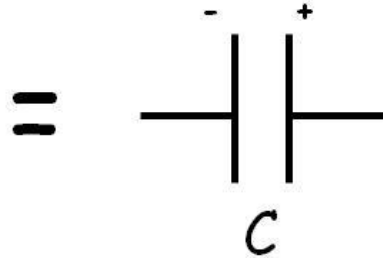
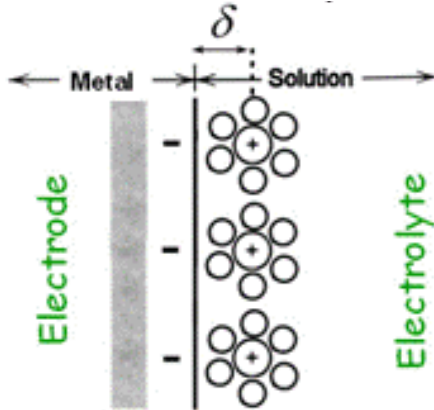
- forte puissance (10-20 kW/kg)
- énergie : 5 Wh/kg
- constante de temps : ~ 5 s

**Performances intermédiaires
entre les capacités et les batteries
→ Complémentaires aux batteries**



2. Carbones poreux pour supercondensateurs

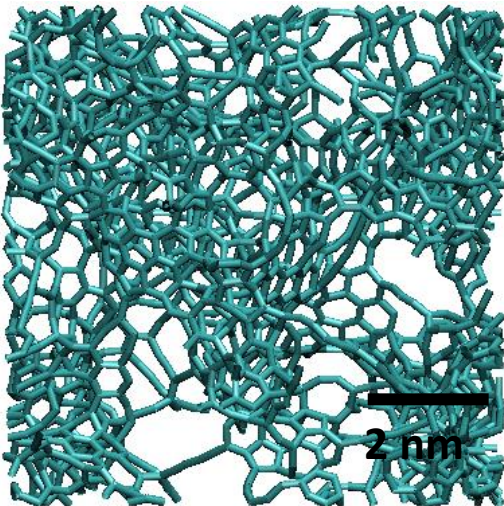
Stockage des charges : Capacité de double couche



$$C = (\epsilon_0 \epsilon_r S) / d$$

$$C \approx 10 - 20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$$

Carbone poreux



■ Carbone de grande surface

$$\text{SSA} \approx 1500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$$

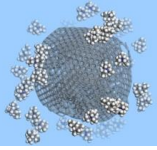
→ > 100 F.g⁻¹ de carbone

■ Electrolyte non-aqueux

$$\rightarrow \Delta E_{\text{max}} = 2,7 \text{ V}$$

Caractéristiques

- Stockage surface : faible E mais P élevée
- Vcharge = Vdécharge
- Faible ΔV : cyclabilité > 1 million de cycle



2. Applications: puissance

• A380 door emergency opening

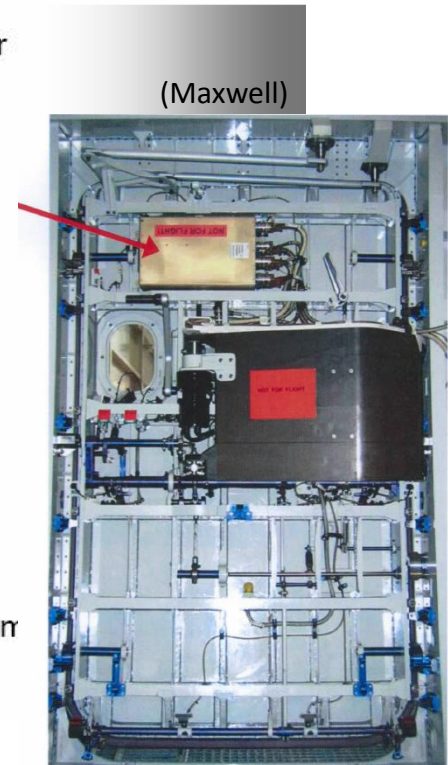


- 16 doors per A380, 56 PC100 per door

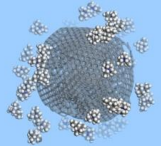


Advantages by using Ultracaps

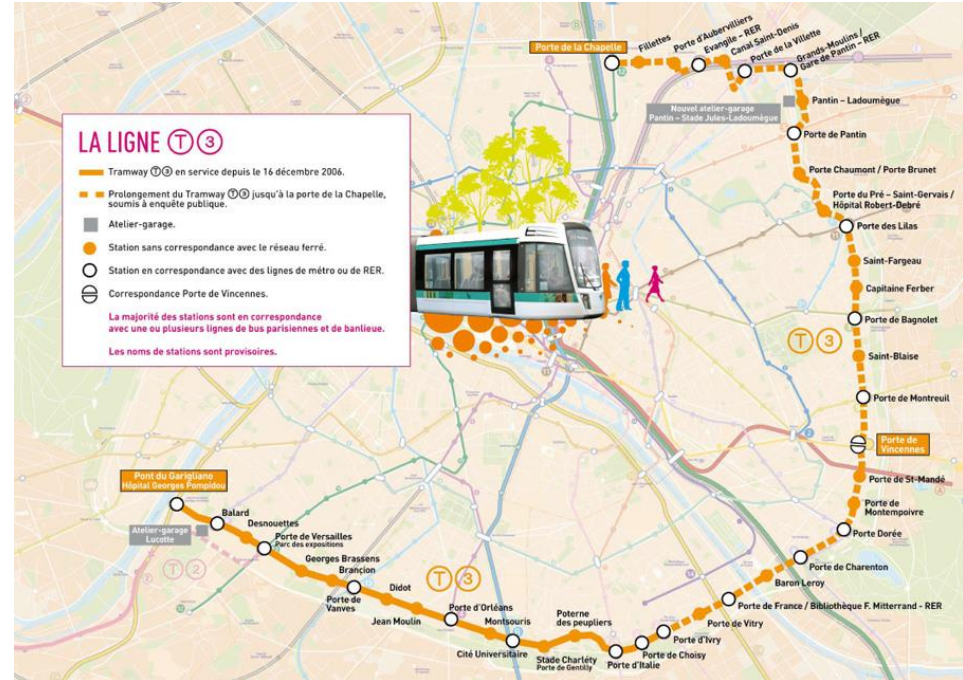
- Low weight
- Excellent life time due to high cycle number
- High reliability
- No maintenance



16 powered by 35 V / 28.5 F modules (Maxwell)
(14 series-connected of 4 SC 100F in parallel)



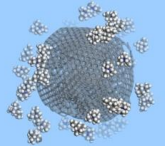
2. Applications: puissance et récupération



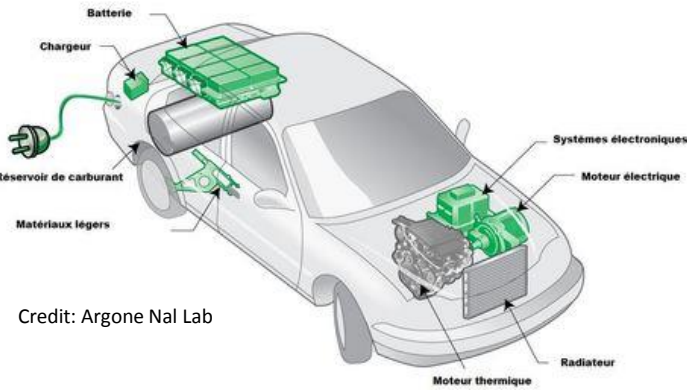
Collaboration Alstom / Batscap

SC modules:

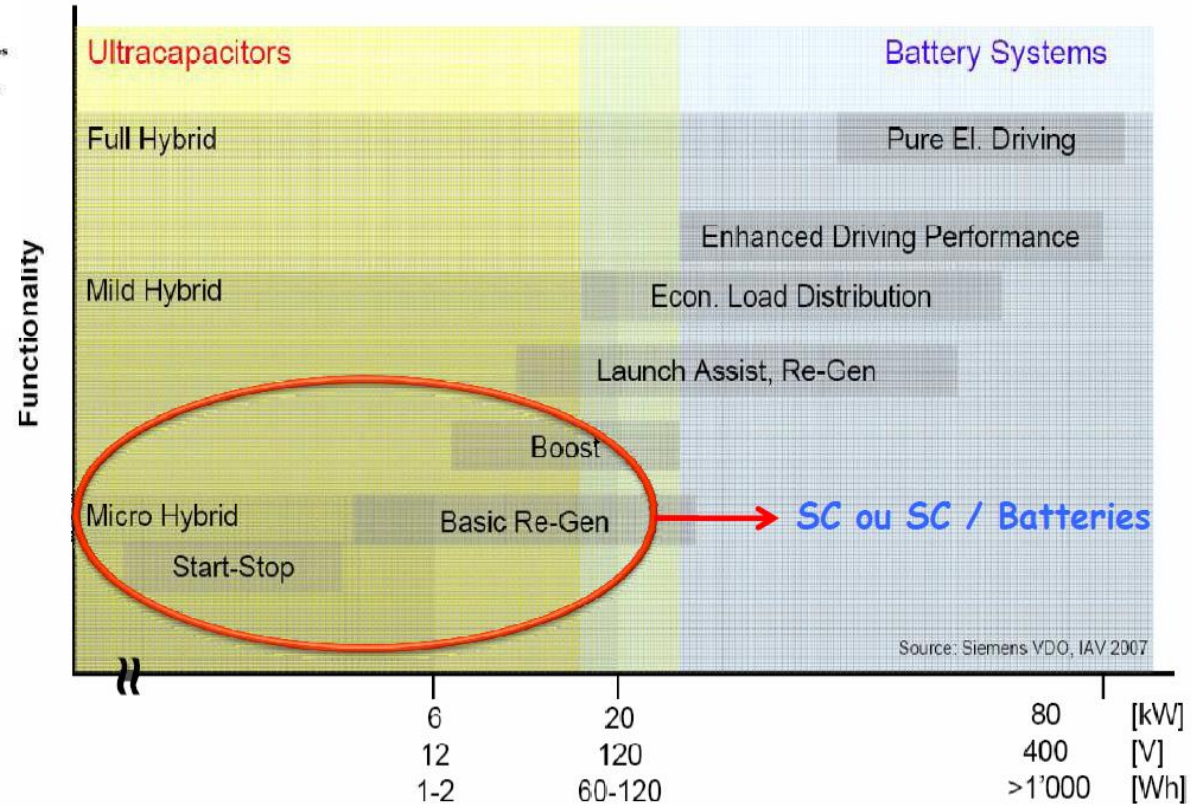
- 1) braking energy recovery
- 2) electric drive (100's m)



2. Applications: puissance et récupération



Credit: Argonne Nat Lab



Starter/Alternator and recovery micro-hybrid e-Hdi Citroen C3, C4, C5 diesel (2012)

- -15 % gasoil
- CO₂ < 130g per km

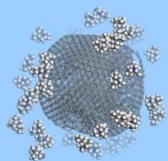
<http://www.citroen.fr/citroen-ds4/technologies/#/citroen-ds4/technologies/>

Mazda: i-ELOOP concept

<http://www.leblogauto.com/2011/11/mazda-i-eloop-place-au-supercondensateur.html>

Peugeot: e-HDI 308 1.6 HDi 110 ch

<http://www.turbo.fr/peugeot/peugeot-308/essai-auto/410344-essai-peugeot-308/>



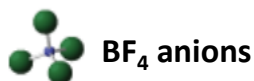
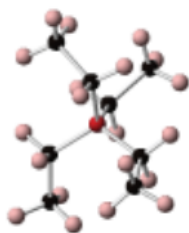
2. Etude adsorption des ions dans les pores nanométriques

RMN in-situ

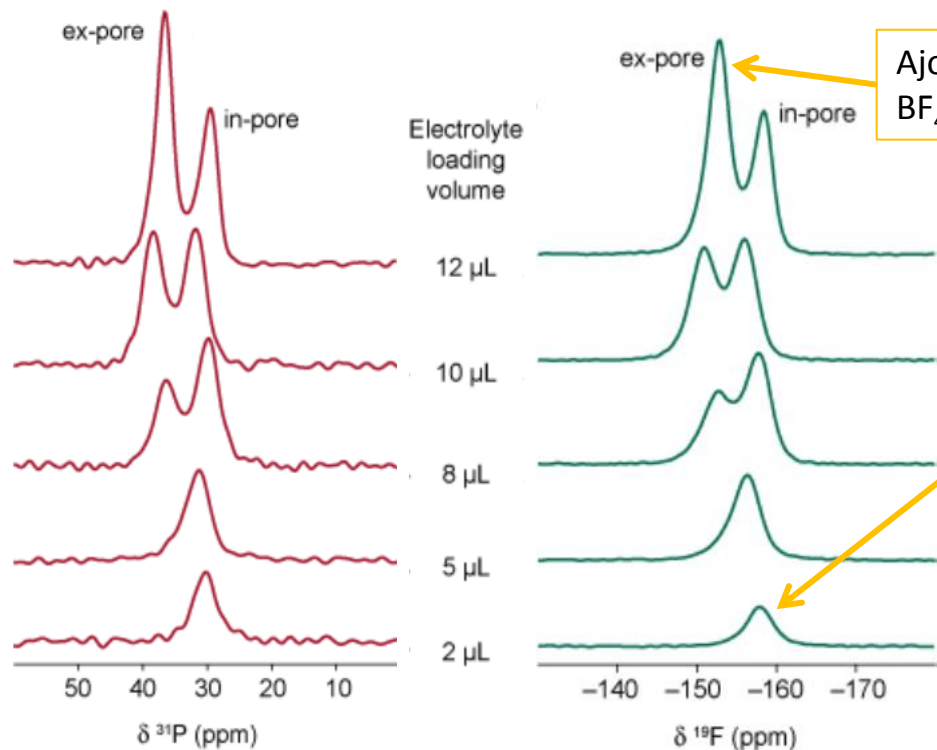
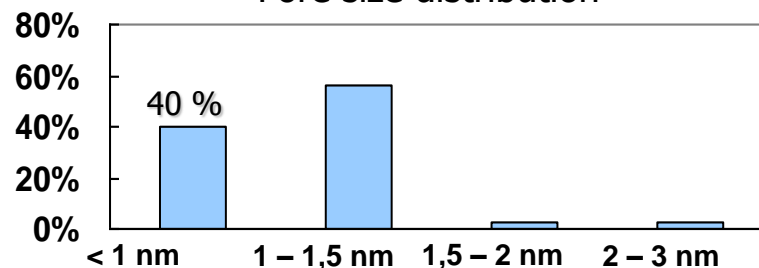
Carbone : carbone activé microporeux YP50

Tests: ajouts croissants de 1.5M PEt_4BF_4 dans CH_3CN electrolyte; signal ^{19}F et ^{31}P

PEt_4 Cations



Pore size distribution

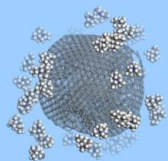


Ajouts croissants d'électrolyte : BF_4^- faiblement liés + électrolyte libre

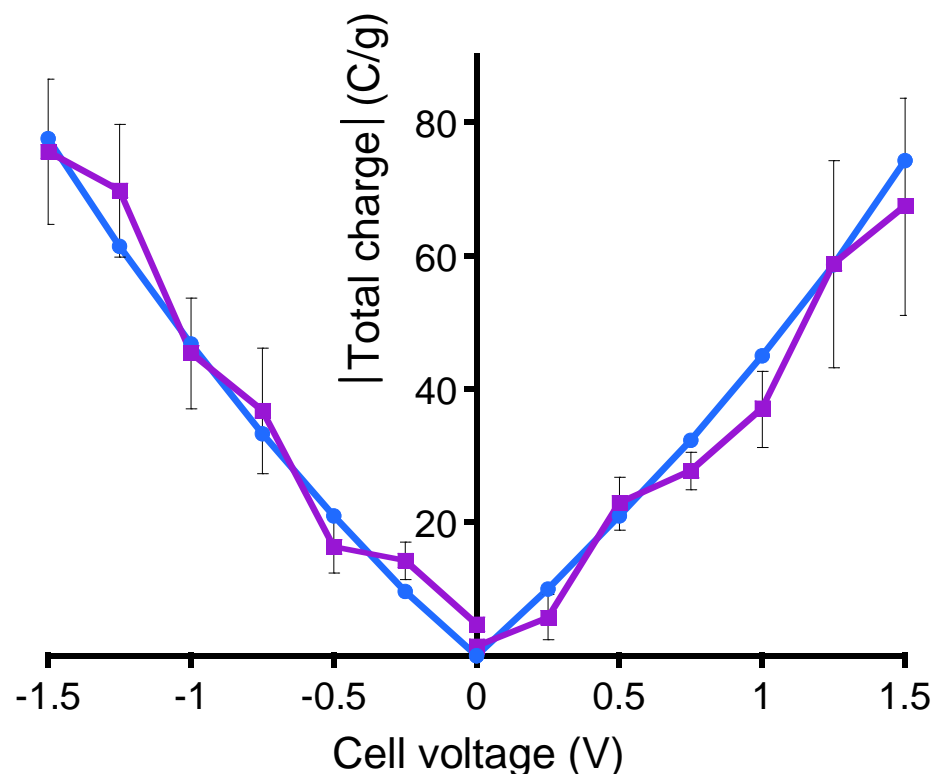


Faible ajout d'électrolyte : ions BF_4^- fortement liés



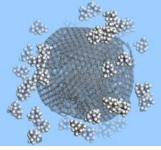


In-pore ionic charge vs electronic charge



→ Only strongly bound ions participate in charge storage

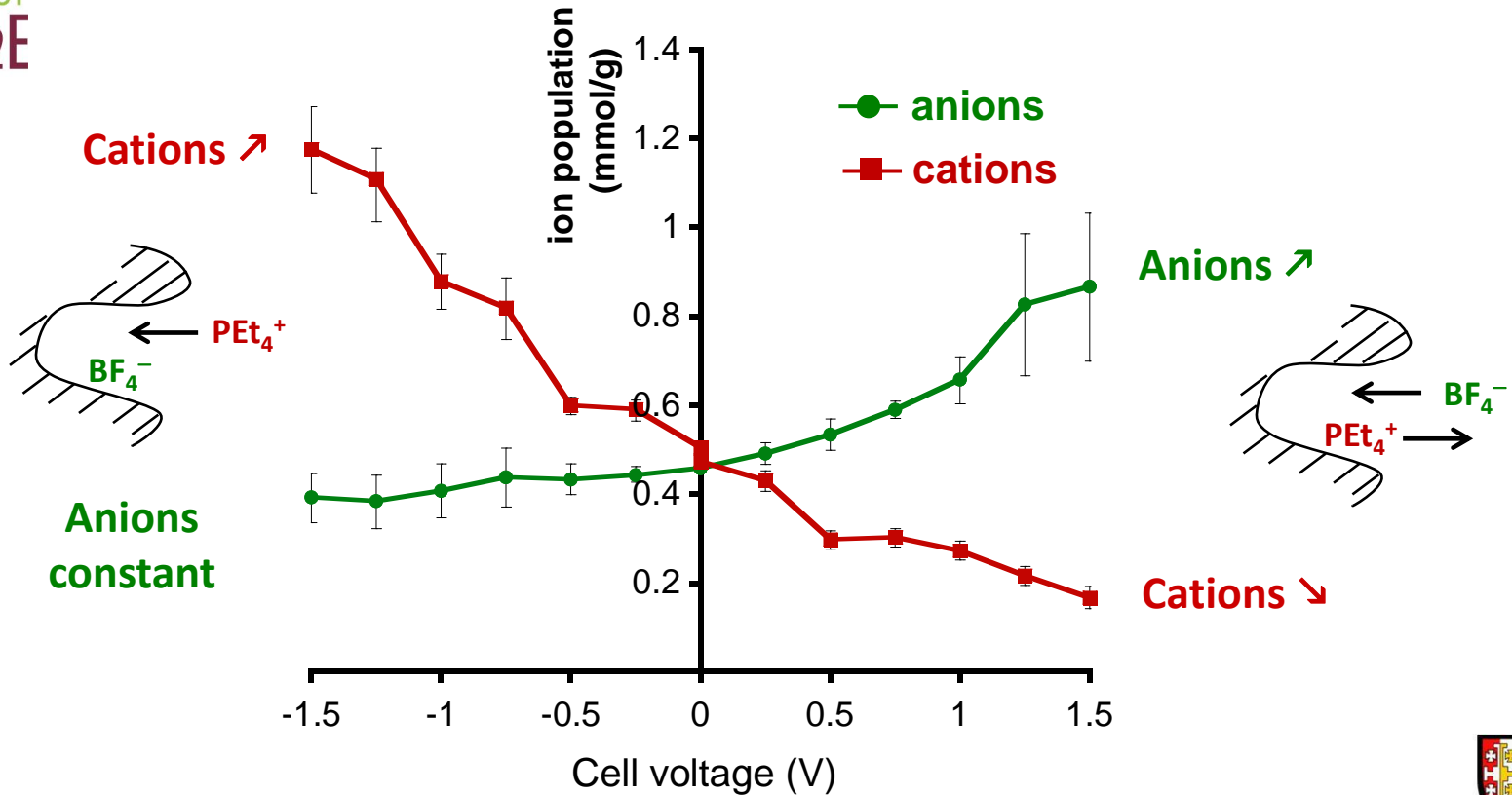
→ Weakly bound ions work as a reservoir



2. Supercondensateurs : RMN in-situ



Spectres RMN à différents potentiels: signal des ions dans les pores



Different storage mechanism with electrode polarity:

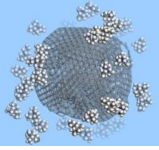
Positive electrode: anion in / cations out → **ion exchange**

Negative electrode: cation in (desolvated), anions constant → **counter ion adsorption**

Role of the solvent ??? → EQCM

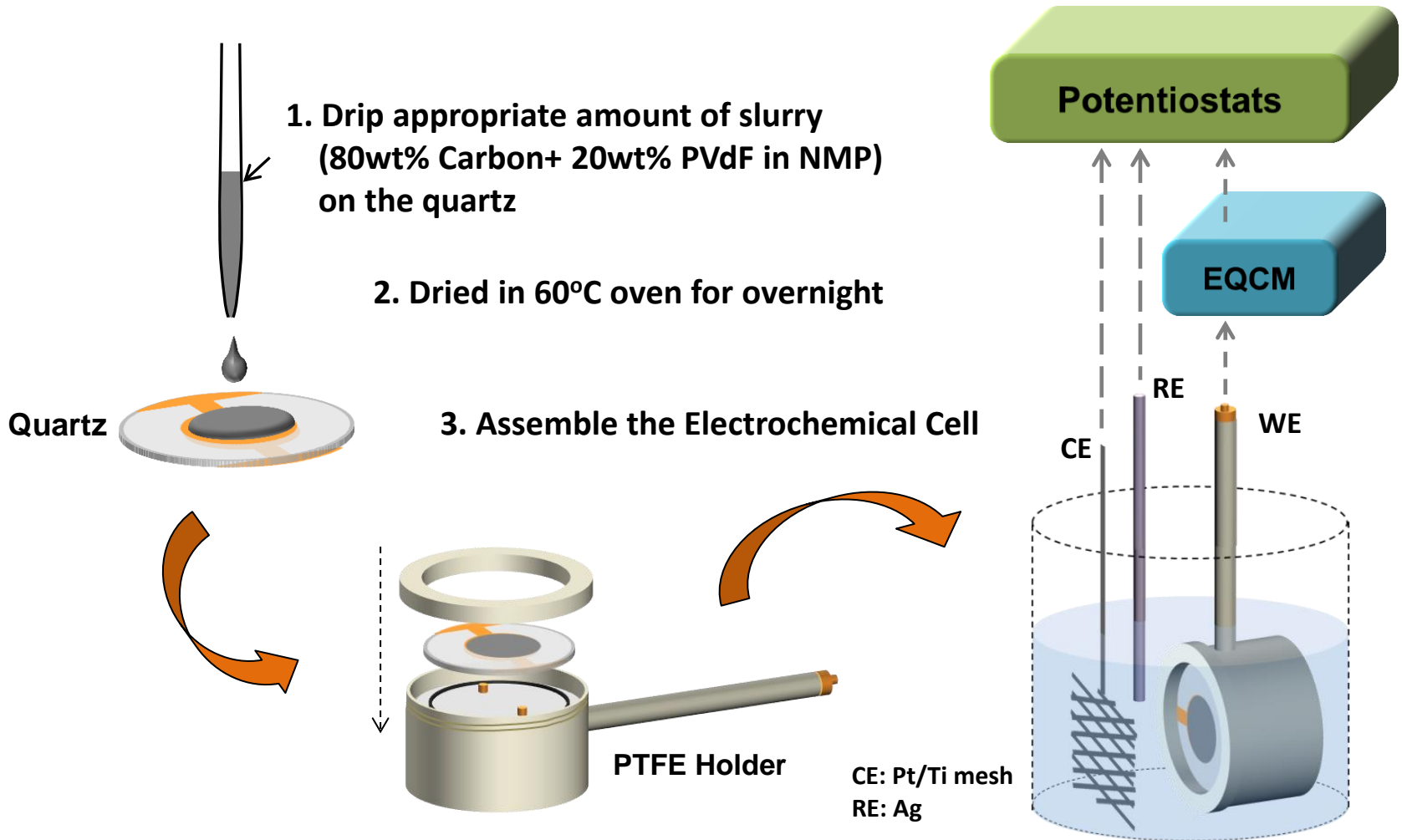


University of Cambridge (Grey's group)



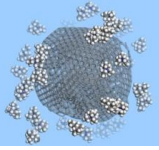
2. Supercondensateurs : couplage EQCM / RMN

■ Electrochemical Quartz Crystal Microbalance (EQCM)



■ Sauerbrey Equation:

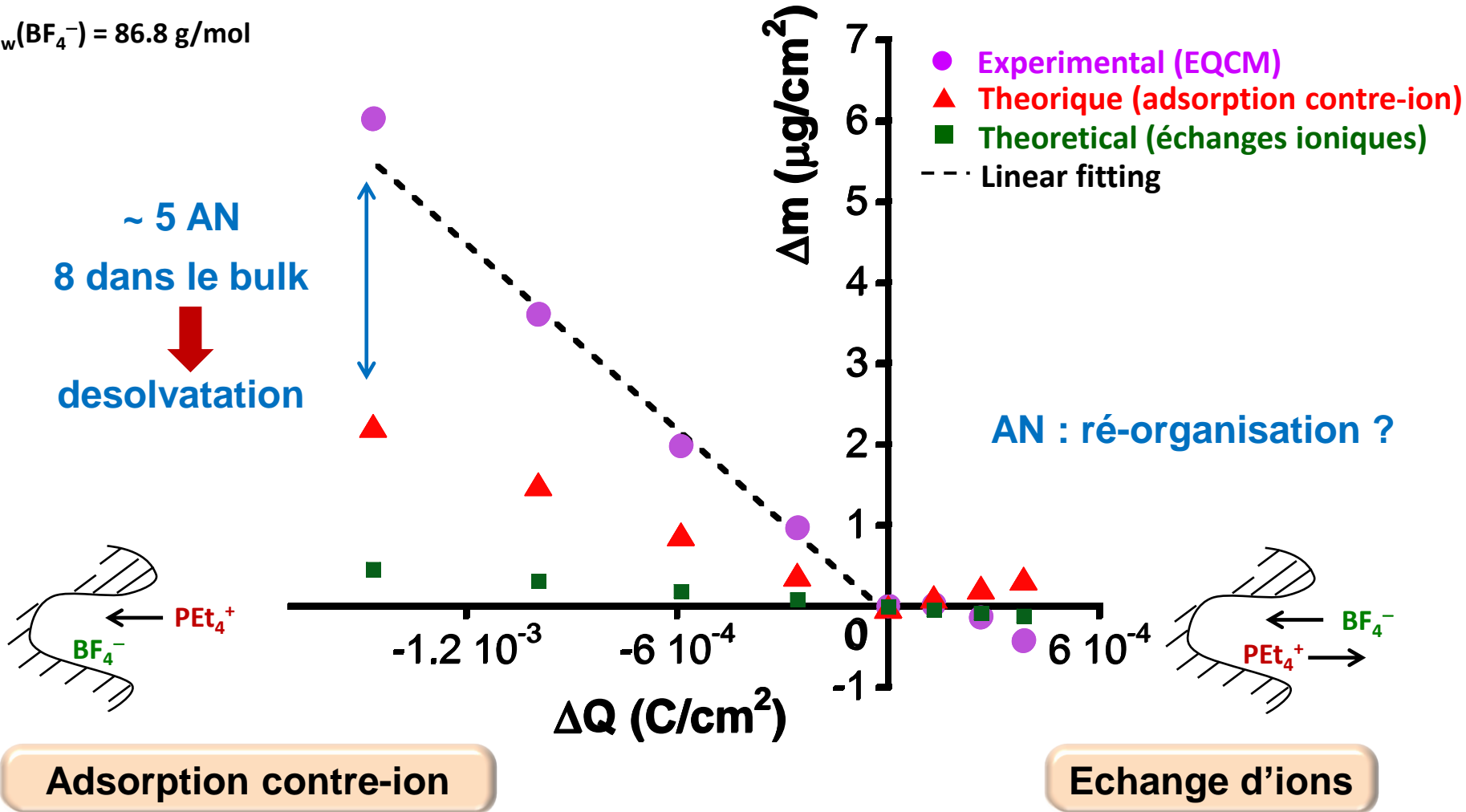
$$\Delta m = -\frac{A\sqrt{\rho_q\mu_q}}{2f_o^2} \cdot \Delta f = -C_f \cdot \Delta f$$



2. Supercondensateurs : couplage EQCM / RMN

$M_w(\text{PEt}_4^+) = 147 \text{ g/mol}$

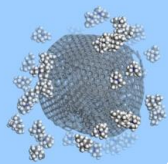
$M_w(\text{BF}_4^-) = 86.8 \text{ g/mol}$



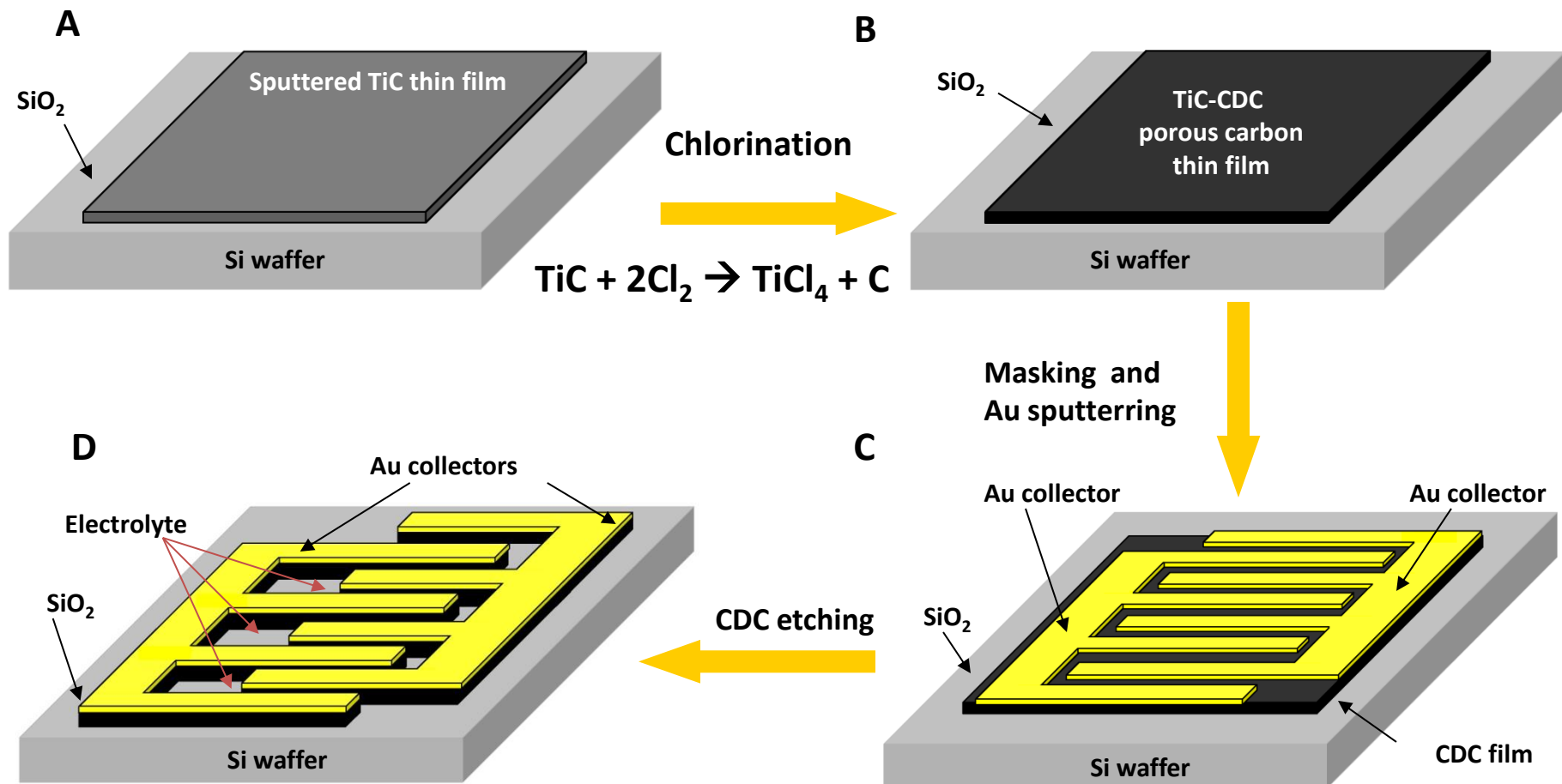
Rôle du solvant : désolvatation du cation à la négative, réorganisation à la positive
→ Mécanisme différent en fonction de la polarité ; pourquoi ?

Quelques exemples de réalisation dans le RS2E

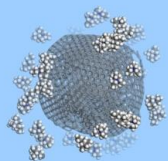
1. Batteries sodium-ion : alternative au Li-ion pour stockage réseau ?
→ Na-ion battery « Task Force »
2. Carbones poreux pour supercondensateurs
→ ion confinés dans les nanopores : transport, adsorption ?
3. Carbones microporeux en couche mince pour micro-SC



3. Films massifs de CDCs pour micro-Supercondensateurs



Problème : délamination des films de CDCs

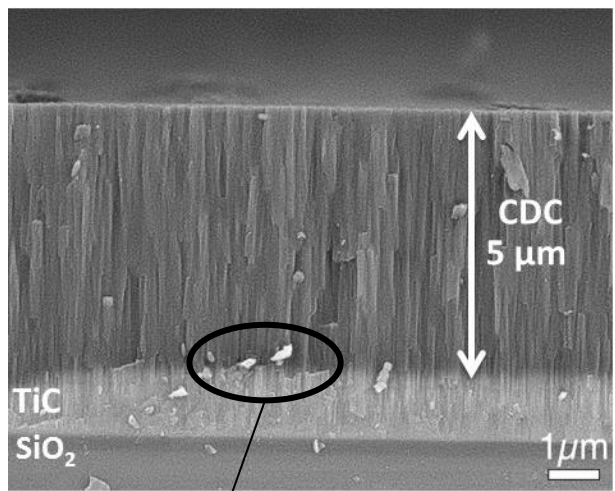
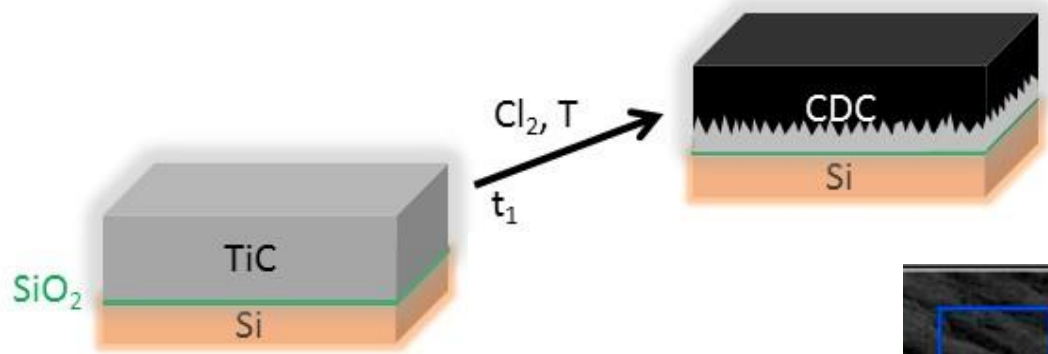
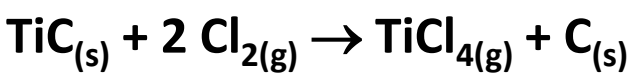


3. Films massifs de CDCs pour micro-Supercondensateurs

Chloration partielle



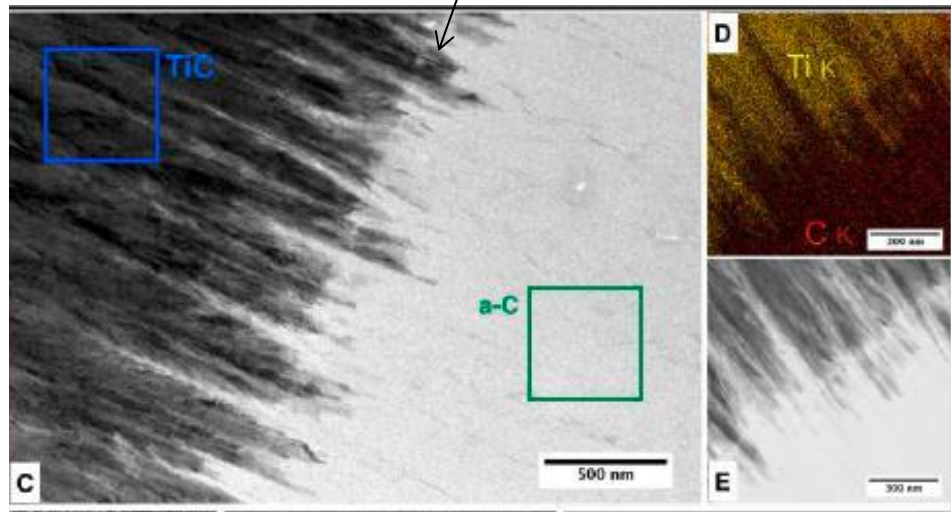
Films de TiC déposés sur wafer de Si



A. Demortiere

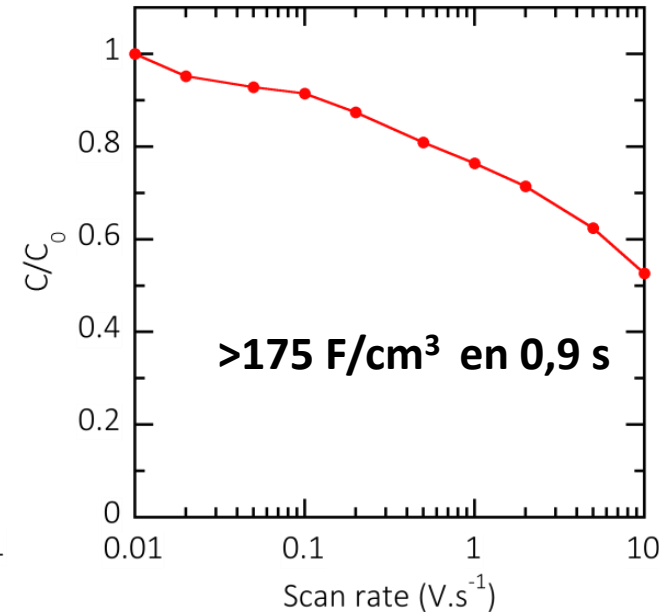
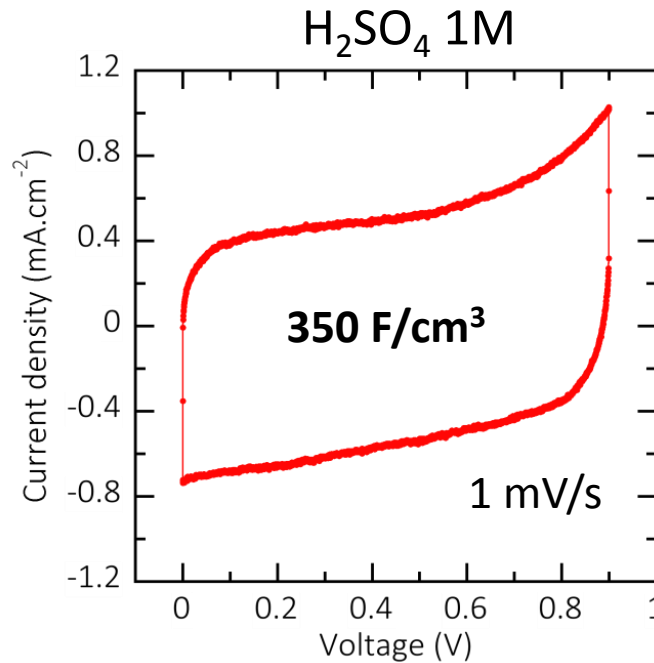
Chloration partielle : films de CDC

- Films adhérents
- Propriétés mécaniques
- TiC conducteur



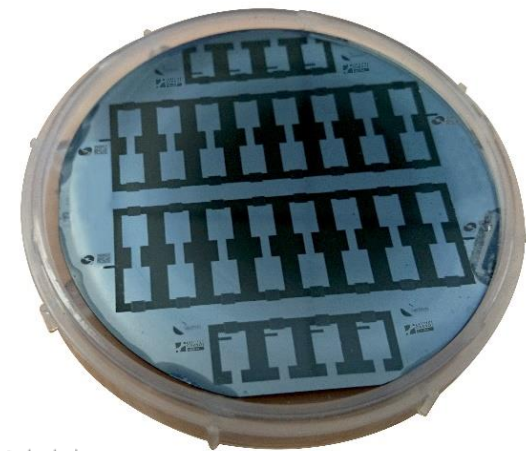
3. Films massifs de CDCs pour micro-Supercondensateurs

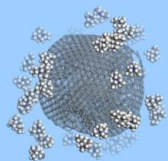
Chloration partielle



Chloration partielle :

- Film déposés sur Si
- micro-supercondensateurs directement intégrés
- forte capacité volumique, forte puissance

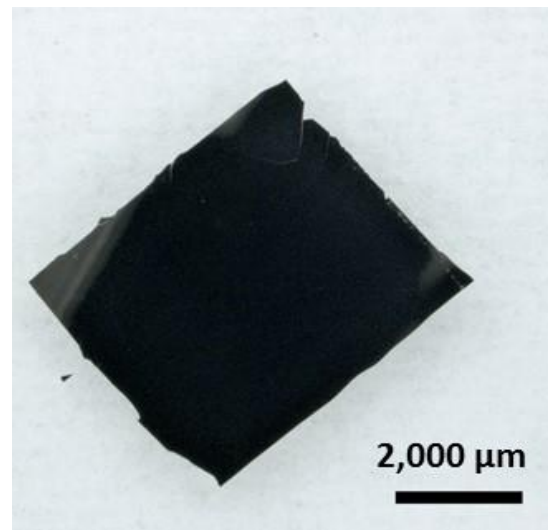
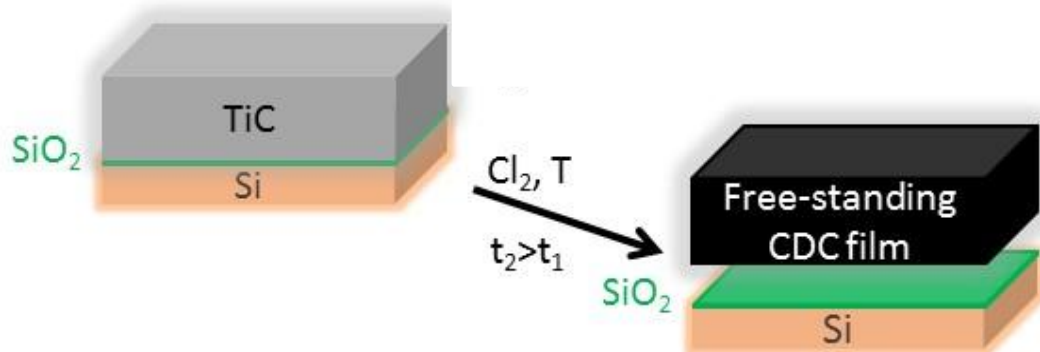
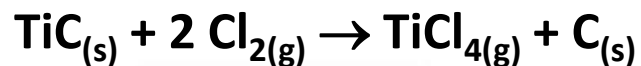




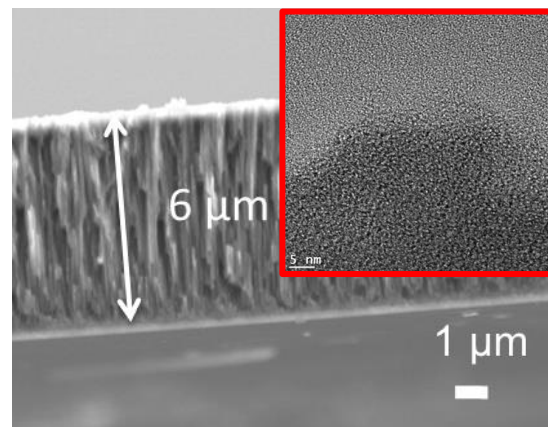
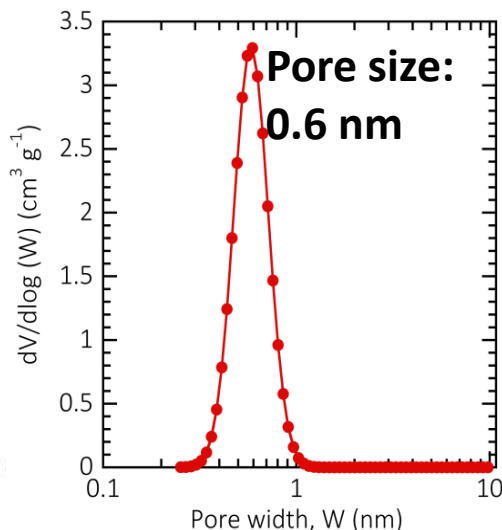
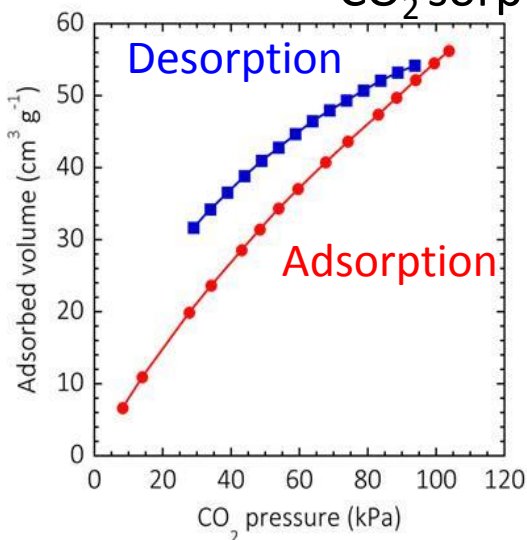
3. Films massifs de CDCs pour micro-Supercondensateurs

Chloration complète

TiC déposé sur Si wafers

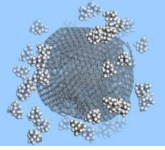


CO₂ sorption

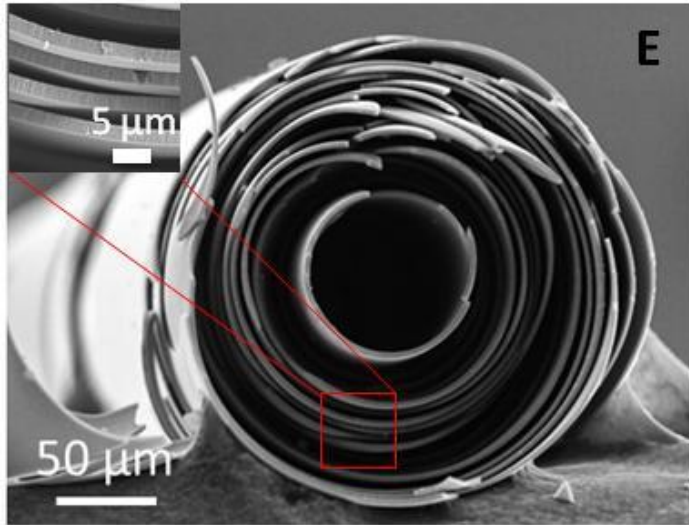


Films carbon microporeux auto-supportés, 0.6 nm pore size

→ Premier exemple de contrôle structural à cette échelle



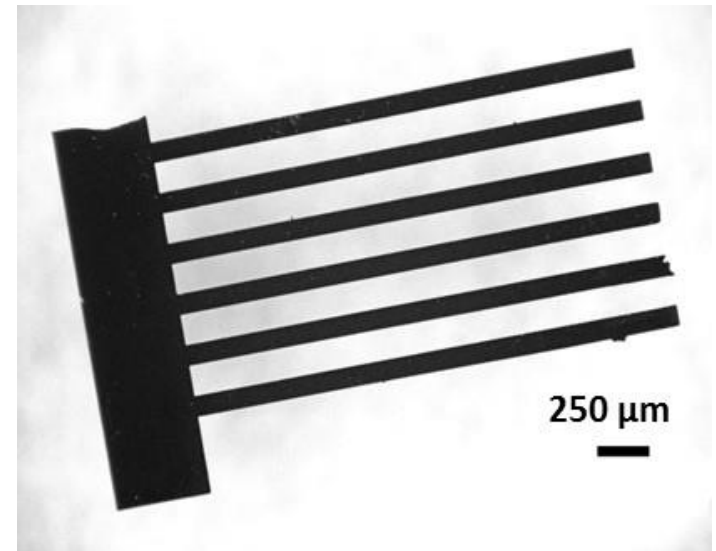
3. Bulk CDC films pour micro-Supercondensateurs Chloration complète



Contraintes mécaniques contrôlées lors du dépôt
→ Films ou aiguilles concentriques peuvent être préparés

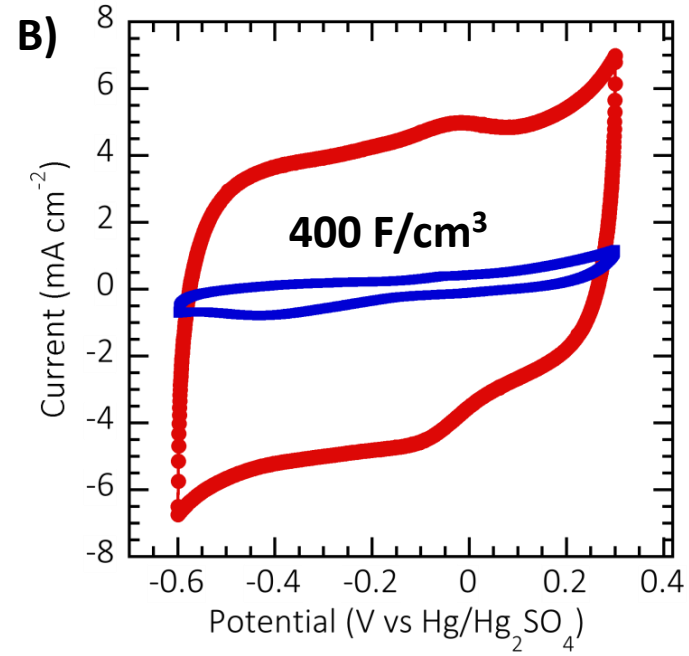
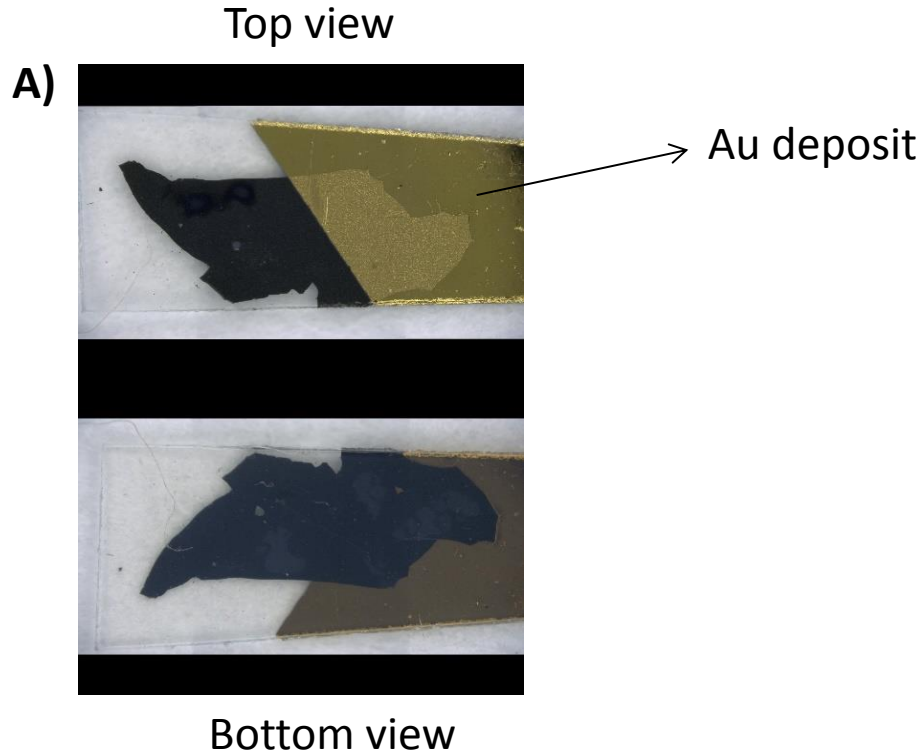
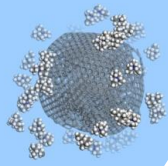
Electrodes interdigités (une seule polarité)

- Délamination d'électrodes de petite taille possible ;
- Propriétés mécaniques préservées



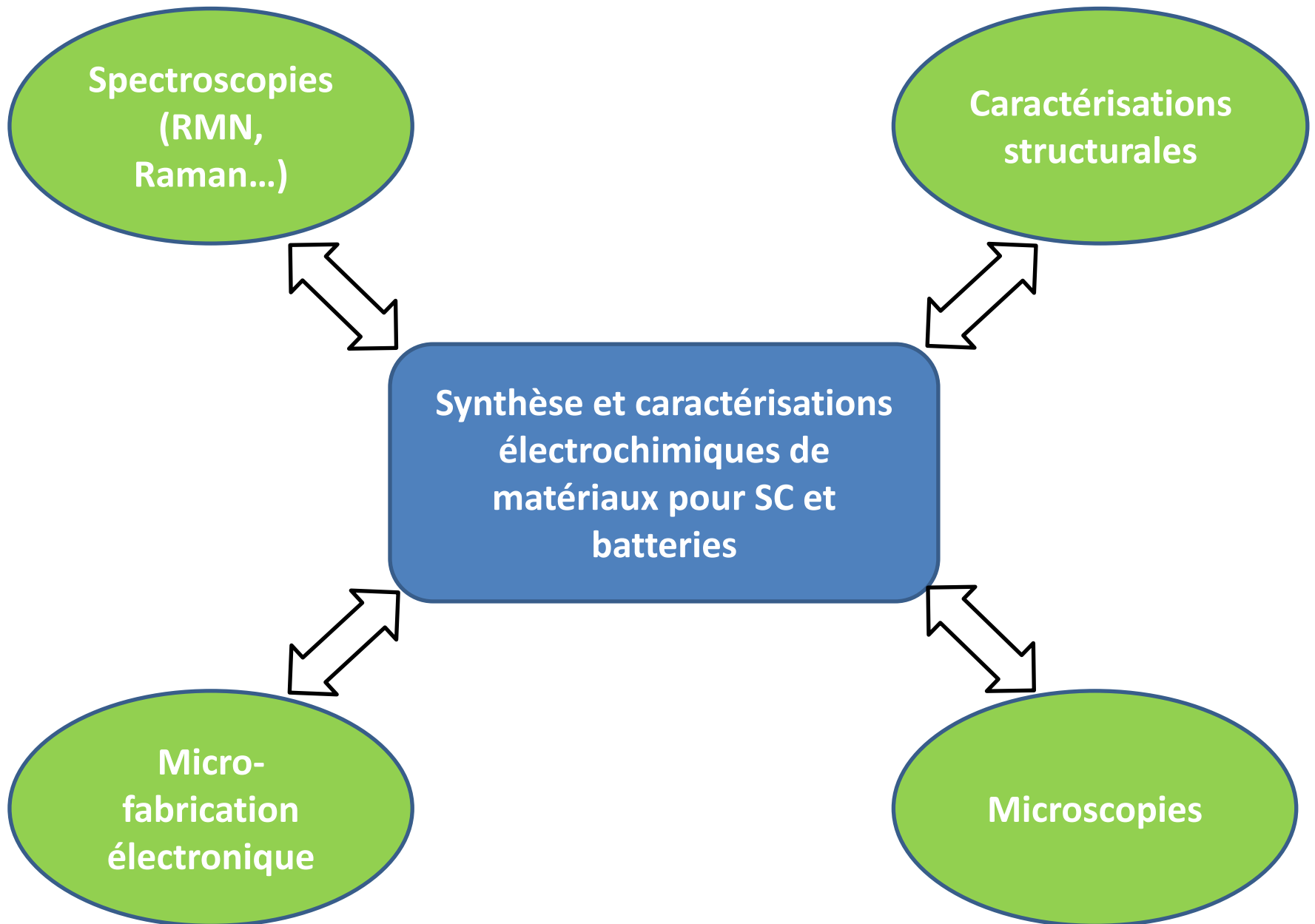
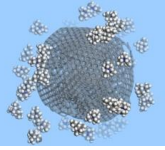
3. Bulk CDC films pour micro-Supercondensateurs

Chloration complète



Chloration complète :

- très fortes capacités volumiques en électrolyte aqueux
 - Possibilité de transfert sur films flexibles
- **μ SCs flexibles pour l'électronique de puissance**



MERCI POUR VOTRE ATTENTION



www.energie-rs2e.com/en