

Les enjeux du stockage électrochimique de l'énergie dans les batteries

Loïc Assaud

Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay
Recherche et Innovation en Electrochimie pour l'Energie



EcoClim 2023, Orsay, 15 juin 2023

1


Sommaire

- 1- Introduction/contexte
- 2- L'importance des matériaux pour le stockage de l'énergie
- 3- Les batteries: des systèmes complexes à structures hiérarchiques
- 4- La modélisation du vieillissement
- 5- Conclusion et perspectives

2


2

Introduction – Contexte



Top 10 des problèmes pour l'Humanité dans les 50 prochaines années

1. ÉNERGIE
2. EAU
3. NOURRITURE
4. ENVIRONNEMENT
5. PAUVRETE
6. TERRORISME & GUERRE
7. MALADIES
8. EDUCATION
9. DEMOCRATIE
10. POPULATION

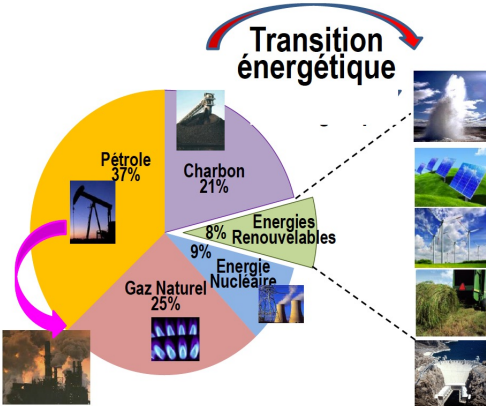


2003 6,3 milliards d'habitants
2050 10 milliards d'habitants

<http://www.americanenergyindependence.com/energychallenge.aspx>

(14 TW) 2020 → **(28 TW) 2050**

Transition énergétique



- Géothermie 3%
- Solaire 4%
- Éolien 13%
- Biomasse 49%
- Hydraulique 31%

Intermittence!

Utilisation des énergies renouvelables


↓

Gestion, transport, conversion et stockage

3

3

L'approche matériaux



Les matériaux sont essentiels quelles que soient les approches considérées, besoins constants de matériaux plus performants

Photovoltaïque

Nucléaire

Thermoélectriques

Valorisation du CO₂

Stockage électrochimique

Batteries Supercondensateurs

Piles à combustible

4

4


Besoin de stockage: une demande croissante

université PARIS-SACLAY

Améliorer / inventer de nouvelles technologies de stockage

Applications réseau

Pour mieux gérer les ressources en énergies renouvelables de notre planète




Vent, Soleil, Marées

MWh

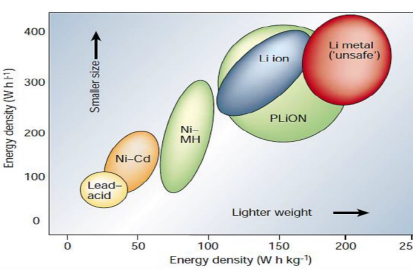
Chimique \longleftrightarrow Batteries \longleftrightarrow Électrique

Applications mobilité

Pour favoriser le développement de véhicules électriques



kWh



5

5

Matériaux et développement durable

université PARIS-SACLAY

=> Au niveau des matériaux

Matériaux à propriétés multiples

- Stockage électrochimique

Critères pour un matériau d'électrode idéal:

- Conduction électronique élevée
- Diffusion rapide des ions
- Sites cristallographiques vacants

=> Au niveau des systèmes

Matériaux => Applications

Intégration du matériau à des systèmes



La recherche, November 2009 issue

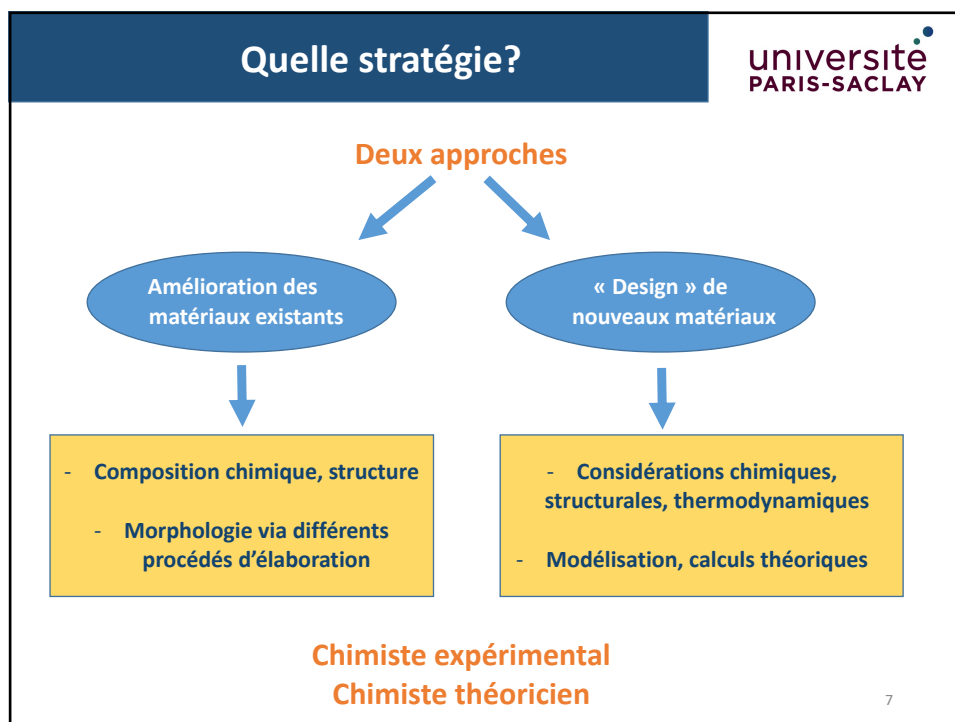
=> Contexte du développement durable

Maîtrise de toutes les étapes de la vie du matériau, de son élaboration à sa dégradation

Extraction des ressources, procédés de chimie douce, recyclage...

6


6



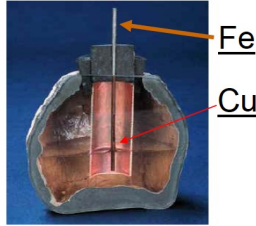
7

L'origine du stockage électrochimique

université
PARIS-SACLAY



Pile de Bagdad (-200 av. JC)



Fe
Cu

Figure 1 – La pile de Bagdad – une énigme



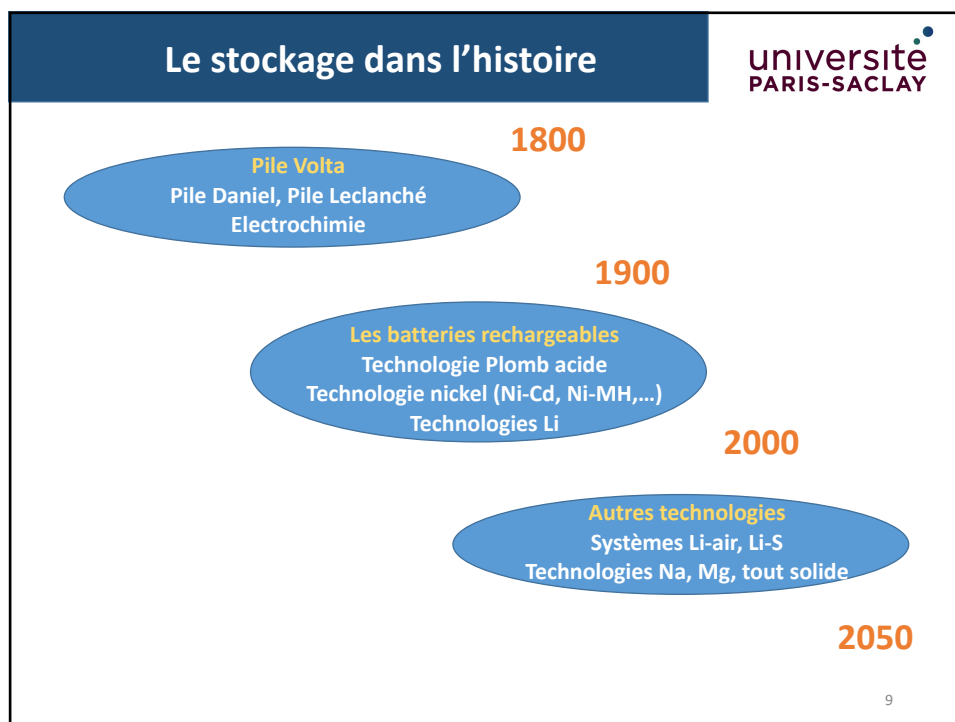
**Electrolyte =
acide faible**

$\Delta E^\circ = 0,8 \text{ V}$

**L'hypothèse de la pile reste scientifiquement
peu vraisemblable**

8

8





9

Quelle technologie?

université
PARIS-SACLAY

Quelle batterie pour parcourir 40 à 50 km?

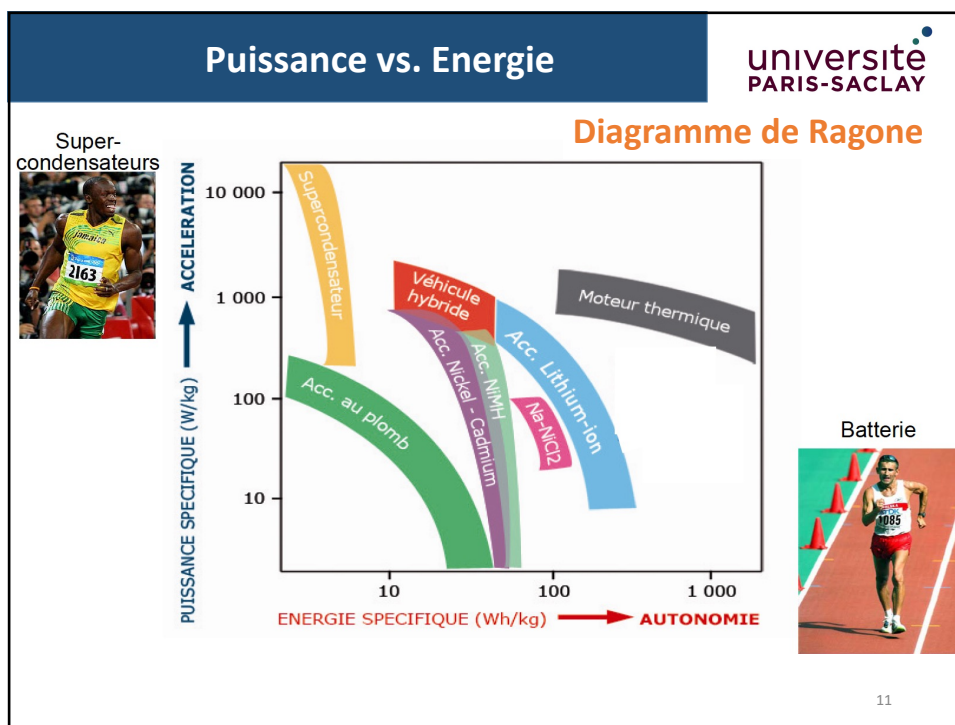
Energie nécessaire: 300 à 360 Wh (36 V, 8 à 10 Ah)
De 13-15 kg à 3-4 kg selon le type (Vélo Assistance Electrique)

Lead	Ni-Cd	Ni-MH	Li-ion
13 - 15 kg	7 - 8 kg	8 - 7 kg	3 - 4 kg
			

La taille des batteries est liée à leur densité d'énergie volumétrique, Wh/L


10

10



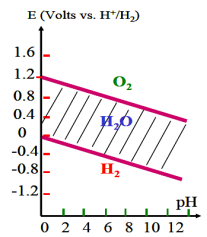
11

Quel(s) élément(s)?



1
2.2
14.5
0.089
H
1s¹
Hydrogène

- Rayon ionique faible
↳ Diffusion rapide → Puissance
- Fonctionne en milieu aqueux
↳ Limite thermodynamique à 1.2 V



↓

3
0.98
180.5
0.534
Li
1s²2s¹
Lithium


- Le plus léger des métaux (6.9 g), d= 0,53g/cm³
- Élément le plus électropositif => ΔE de 3 à 4 V
- Forte réactivité chimique (eau)
↳ Electrolytes non-aqueux : Organiques

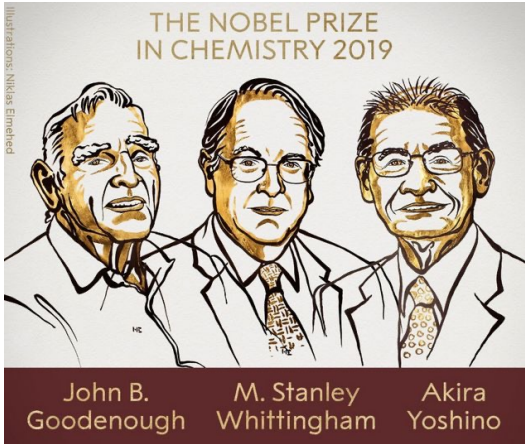
Meilleure densité d'énergie massique

12

12

La technologie Li-ion






Prix Nobel Chimie 2019: Batteries Li-ion

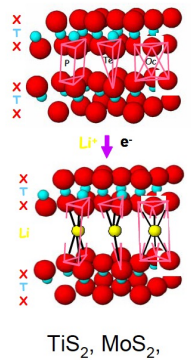
13

13

Batteries rechargeables au lithium métal

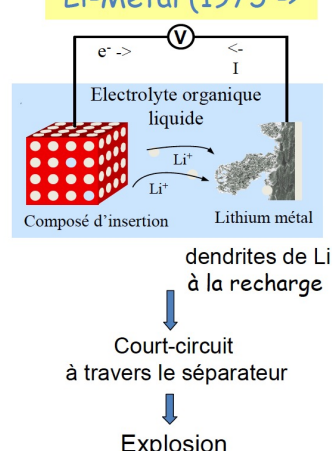


➤ Premiers composés d'intercalation du Li (1970-1973)



TiS_2, MoS_2

Li-Métal (1975 ->



dendrites de Li à la recharge
↓
Court-circuit à travers le séparateur
↓
Explosion

1980-1989

↓

Commercialisation des batteries Li/MoS₂

↓

Incidents


↓

Fin des batteries rechargeables au Li métal

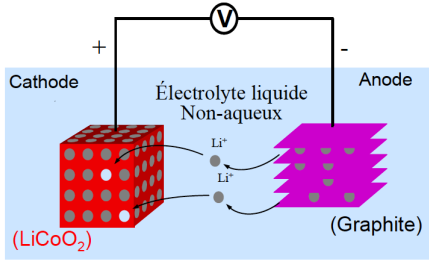
14

14

Technologie Li-ion: Principe de fonctionnement



Concept (1980) ↔ Commercialisation: Sony (1990)



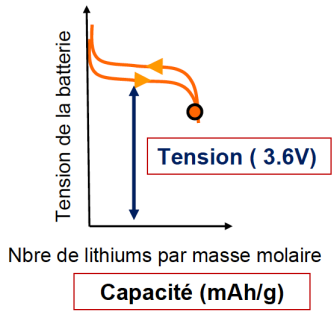
Cathode (+) **Anode** (-)

Électrolyte liquide Non-aqueux

(LiCoO₂) (Graphite)

$Li_{1-x}CoO_2 + x Li^+ + x e^- \rightarrow LiCoO_2$

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



Tension de la batterie

Nbre de lithiums par masse molaire

Tension (3.6V)

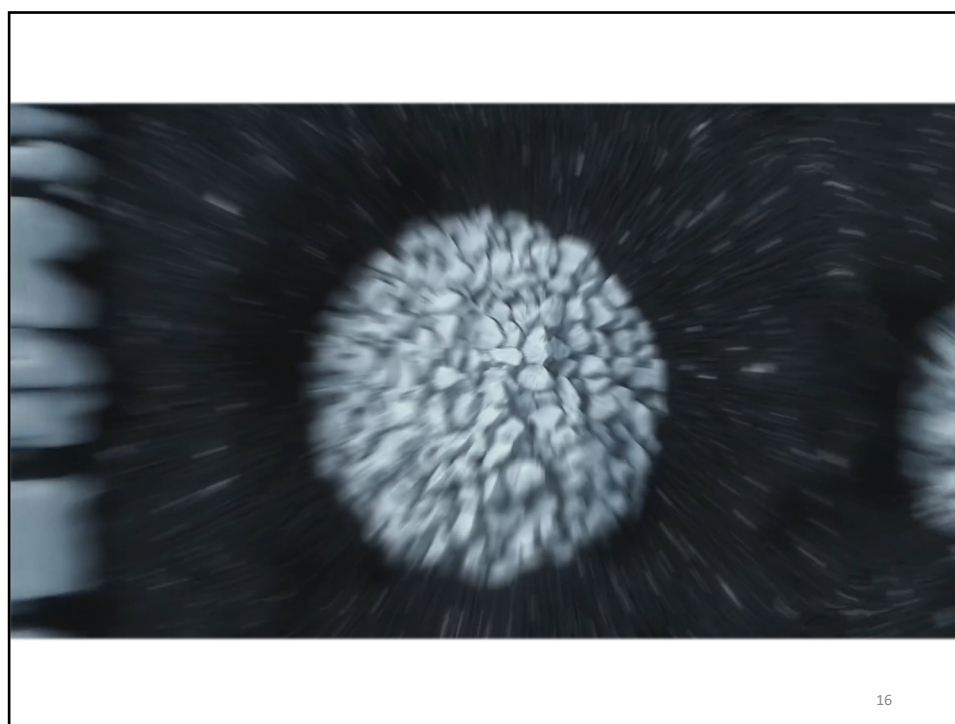
Capacité (mAh/g)

Capacité Spécifique : $Ah/kg = \frac{26.8 \times \Delta x}{M}$

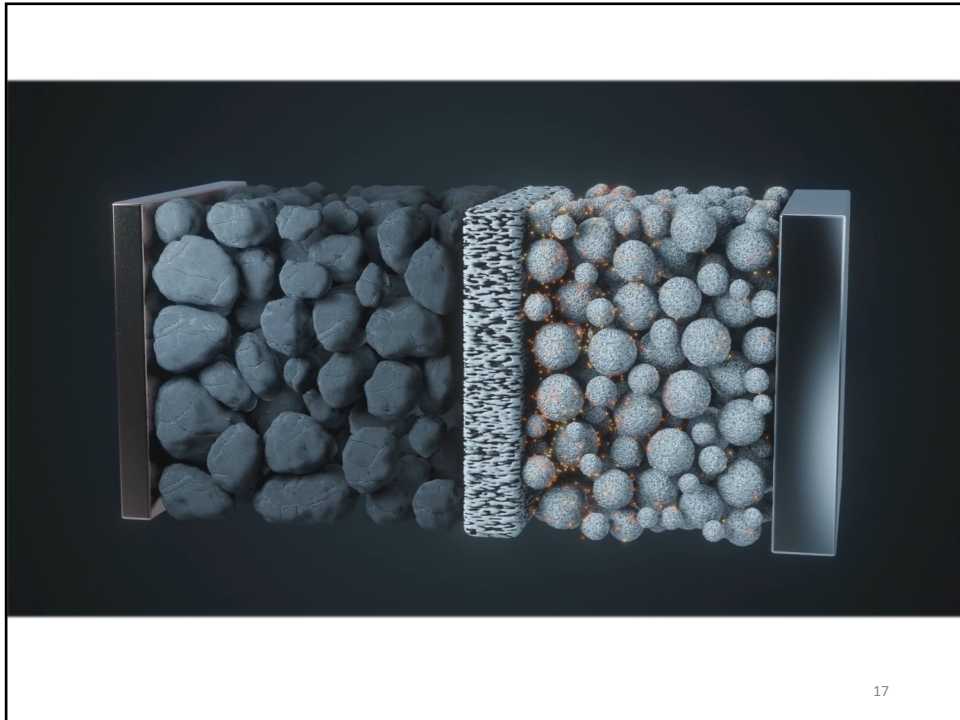
Nbr d' e⁻ ou Li⁺ Masse

15

15



16



17


17



18

18

Li-ion

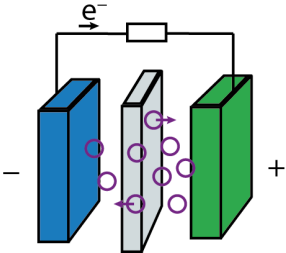


Stockage réversible de l'énergie électrique en énergie chimique via 2 réactions électrochimiques couplées

Quantité d'énergie stockée:

$\Delta G = n \times F \times E$

n = nombre d'électrons
 F = constante de Faraday
 E = ddp



Echange couplé d'ions (internes) et d'électrons (externes)

Pendant la décharge

{

MBLi → MB^{ox} + Li⁺ + e⁻

MA + Li⁺ + e⁻ → MA^{red}Li

19

19

Quels matériaux?




TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

PÉRIODE	GROUPE		NUMÉRO DU GROUPE RECOMMANDATIONS DE L'IUPAC (1985)										NUMÉRO DU GROUPE CHEMICAL ABSTRACT SERVICE (1989)					
	1 IA	2 IIA	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 IIIA	14 IVA	15 VA	16 VIA	17 VIIA	18 VIIIA
1	1 1.0079 H HYDROGÈNE												5 10.81 B BORE	6 12.011 C CARBONE	7 14.007 N AZOTE	8 15.999 O OXYGÈNE	9 18.998 F FLUOR	
2	3 6.941 Li LITHIUM	4 24.305 Mg MAGNÉSIMUM											13 26.982 Al ALUMINIUM	14 28.086 Si SILICIUM	15 30.974 P PHOSPHORE	16 32.065 S SOUFRE	17 35.453 Cl CHLORE	
3	11 22.990 Na NATRUM	12 24.305 Mg MAGNÉSIMUM											13 26.982 Al ALUMINIUM	14 28.086 Si SILICIUM	15 30.974 P PHOSPHORE	16 32.065 S SOUFRE	17 35.453 Cl CHLORE	18 79.904 Br BROME
4	19 39.098 K POTASSIUM	20 40.078 Ca CALCAIRE	21 47.867 Ti TITANE	22 50.942 V VANADIUM	23 51.996 Cr CHROME	24 54.938 Mn MANGANESE	25 55.845 Fe FER	26 58.933 Co COBALT	27 58.693 Ni NICHEL	28 63.546 Cu CUIVRE	29 65.39 Zn ZINC	30 69.723 Ga GALLIUM	31 69.723 Ge GERMANIUM	32 72.64 As ARSENIC	33 74.922 Se SELENIUM	34 78.96 Br BROME	35 79.904 Br BROME	
5																		
6																		
7																		

Lanthanides

Actinides

La masse atomique relative est donnée avec 6 chiffres significatifs. Pour les éléments qui n'ont pas de stabilité stable, la valeur entre parenthèses indique le nombre de masse de l'isotope le plus abondant de l'élément après le double de via le plus grand.

Toutes les valeurs pour les trois éléments Th, Pa et U qui ont une composition isotopique naturelle connue, une masse atomique est indiquée.

20

20

Qu'en est-il de la criticité des matériaux?




- Difficultés d'approvisionnement
- Conséquences industriels et/ou économique pour une filière dans un pays
- Matériaux stratégiques
- Recyclage / deuxième vie

Industrial and construction minerals	aggregates, baryte, bentonite, borates, diatomite, feldspar, fluorspar, gypsum, kaolin clay, limestone, magnesite, natural graphite, perlite, phosphate rock, phosphorus, potash, silica sand, sulphur, talc
Iron and ferro-alloy metals	chromium, cobalt, manganese, molybdenum, nickel, niobium, tantalum, titanium, titanium metal, tungsten, vanadium
Precious metals	gold, silver, and Platinum Group Metals (iridium, palladium, platinum, rhodium, ruthenium)
Rare earths	heavy rare earths - HREE (dysprosium, erbium, europium, gadolinium, holmium, lutetium, terbium, thulium, ytterbium, yttrium); light rare earths - LREE (cerium, lanthanum, neodymium, praseodymium and samarium); and scandium
Other non-ferrous metals	aluminium/bauxite, antimony, arsenic, beryllium, bismuth, cadmium, copper, gallium, germanium, gold, hafnium, indium, lead, lithium, magnesium, rhenium, selenium, silicon metal, silver, strontium, tellurium, tin, zinc, zirconium
Bio and other materials	natural cork, natural rubber, natural teak wood, sapele wood, coking coal, hydrogen, helium, roundwood, neon, krypton, xenon

Source : European commission, Study on the Critical Raw Materials for the EU 2023, Final Report.

21

Une technologie versatile

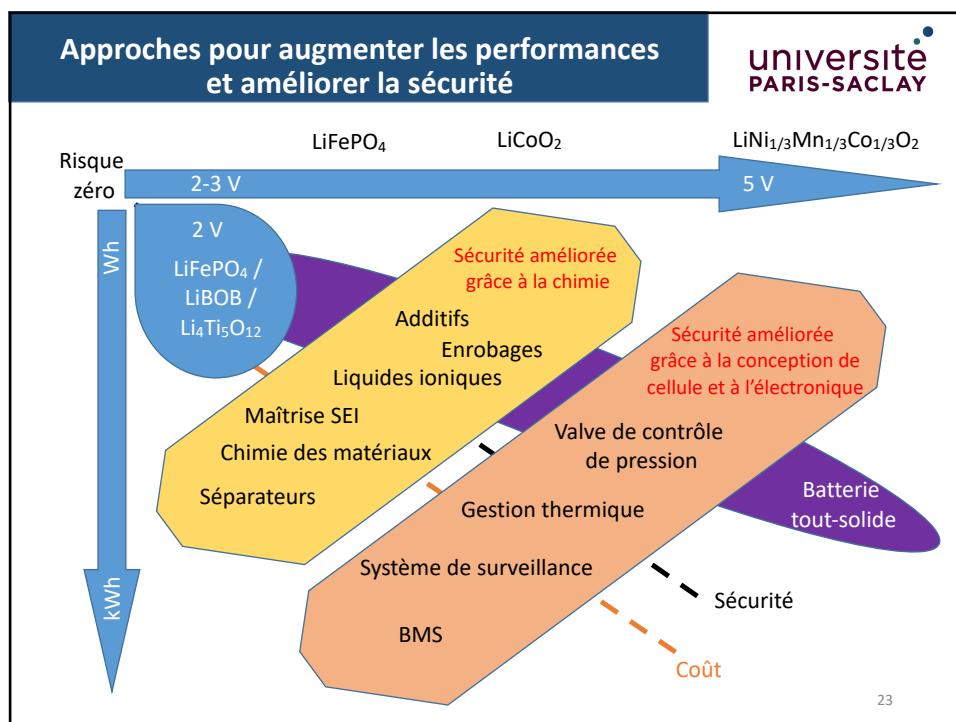


Electrode positive

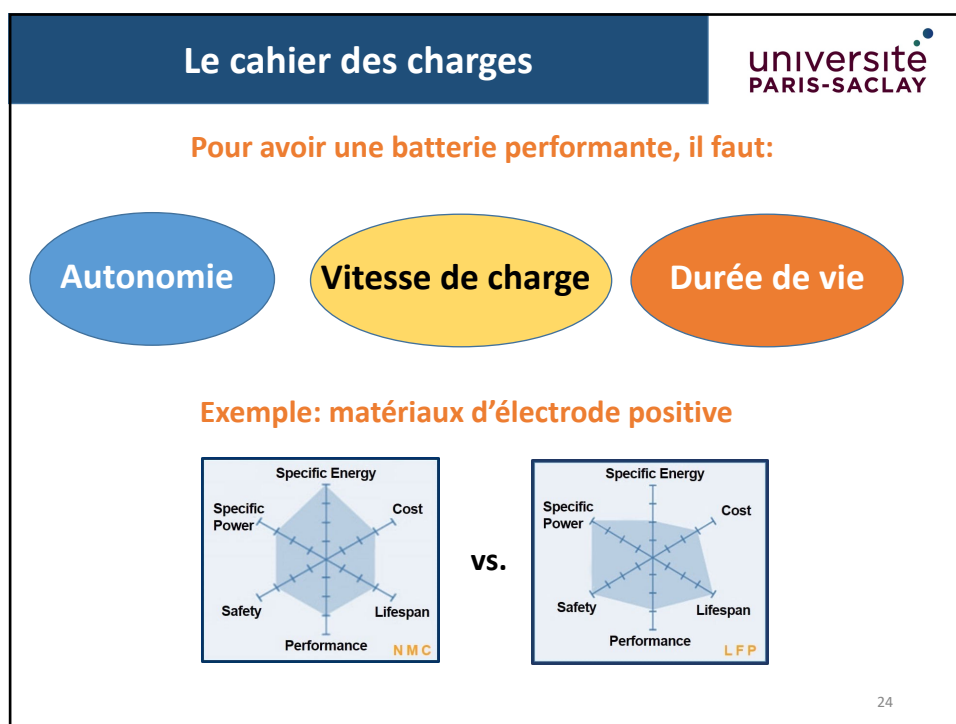
Electrode négative

With courtesy JM Tarascon

22





23



24

Application aux véhicules électriques





Li-ion = 41 kWh

Autonomie = 250 km


« In battery electrodes: more than 50% of mass and volume are non-electroactive parts »

=> Meilleure compréhension des limitations au transport de charges

25

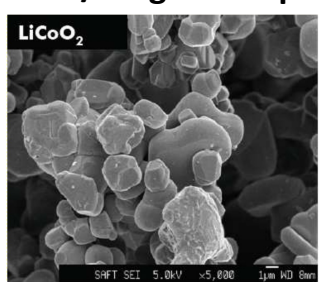
25

Electrodes

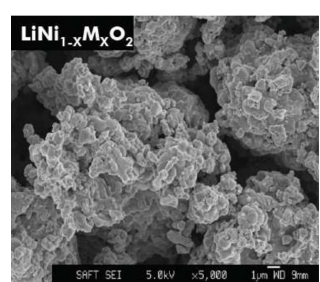


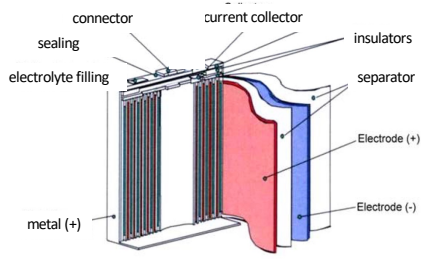
Positive / Négative = poudres

LiCoO₂



LiNi_{1-x}M_xO₂





$R_{insertion} \propto 1/Surface$

$R_{transport} \propto Diamètre^2$

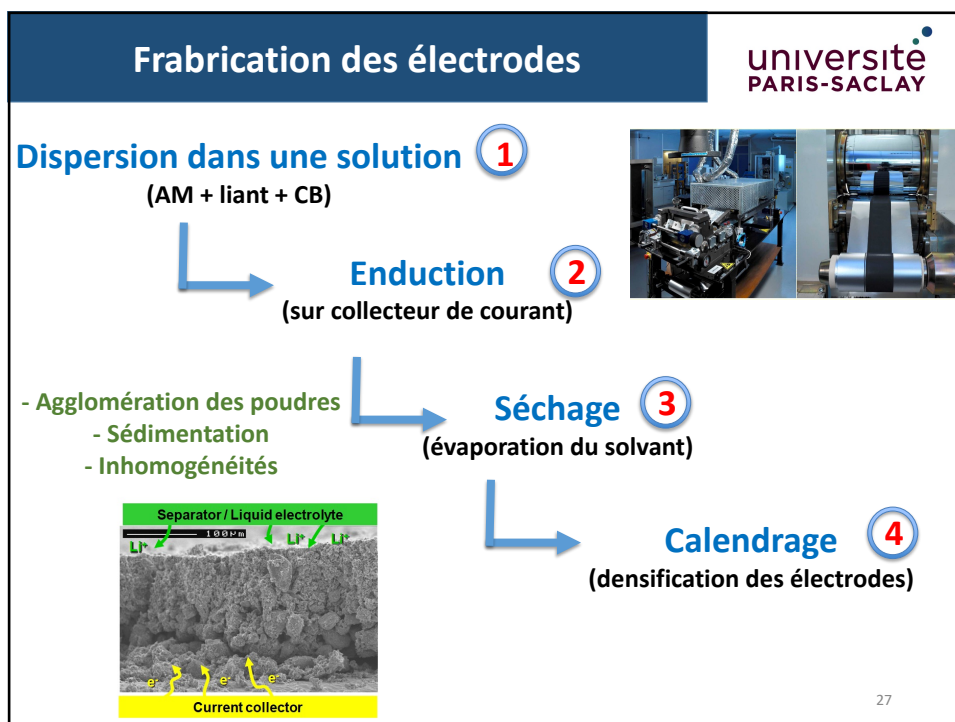
100 nm – 1 µm – 10 µm

+ conducteur électronique (graphite)

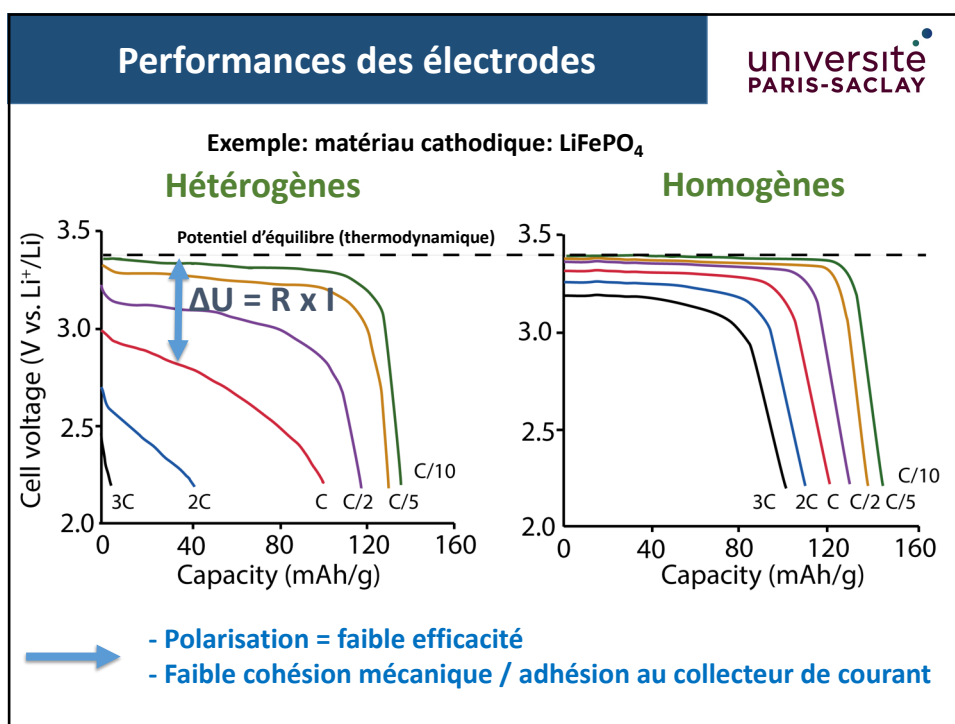
+ liant polymérique (PVdF)

26

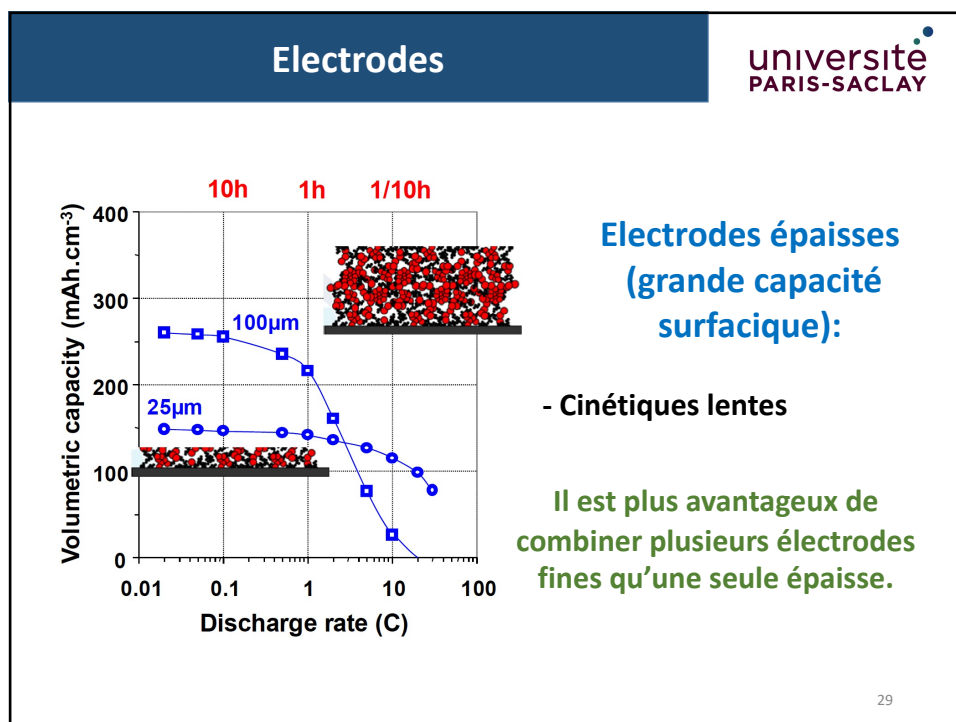
26



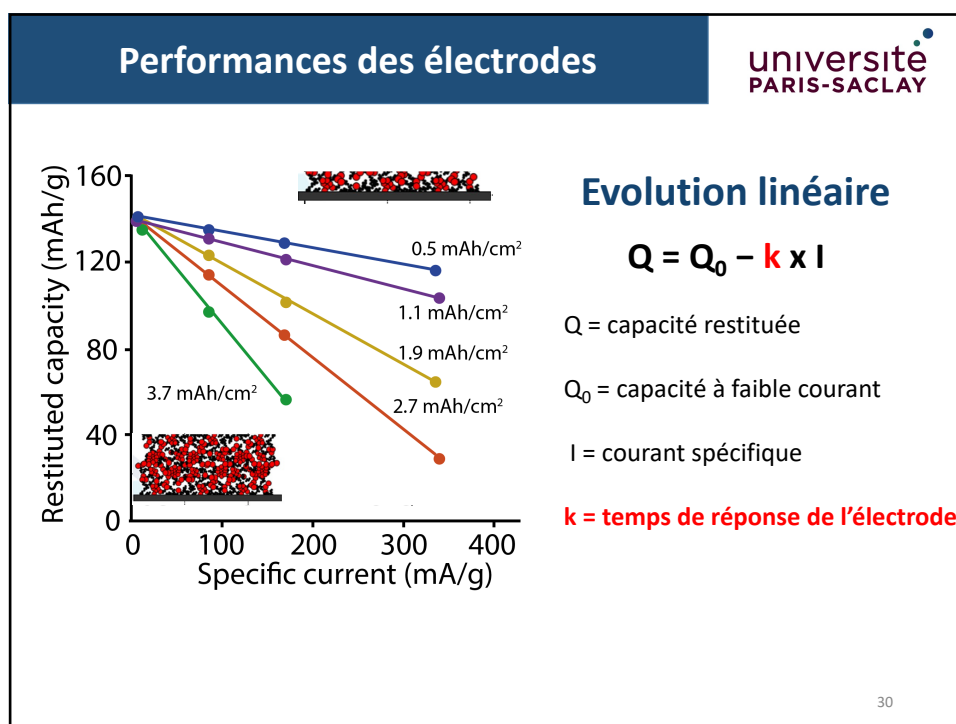
27



28



29



30

Architecture des électrodes

Electrode = structure composite complexe

- Matériaux actif
- Noir de carbone
- Liant polymérique

$$k = k_{AM} + k_{ionic} + k_e$$

Plusieurs contributions:

- k_{AM} = matériaux actif ~ 0
- k_{ionic} = transport ionique
- k_e = transport électronique

Thèse Anshuman Agrawal (Univ. Paris-Saclay)
Thèse Julius Akinribido (Univ. Paris-Saclay)

31

31

Electrodes composites

Micro-électrode à cavité


Exemple: LiFePO₄

H. Munakata, B. Takemura, T. Saito, K. Kanamura, J. Power Sources, 217 (2012) 444.

Pas de limitation du matériau actif, décharge très rapide sur une particule unique.

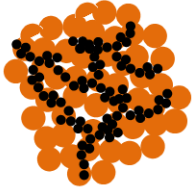
32

Electrodes composites



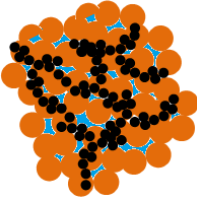
Electrode composite = Architecture hiérarchique

Electrode sèche

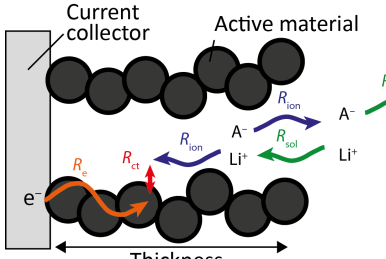


Phases solides
Matériau actif, carbone,
liant polymérique

Electrode imbibée



Interfaces Liquide/solide
Electrolyte/matériaux actif,
electrolyte/noir de carbone,
electrolyte/pores




Thickness

Transports Electronique et ionique dans une électrode composite

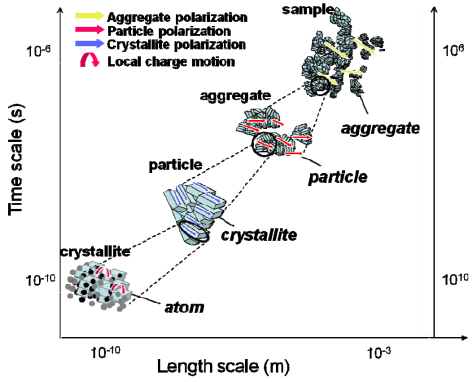
33

33

Limitations vs. taille



Description multi-échelle des propriétés de transport



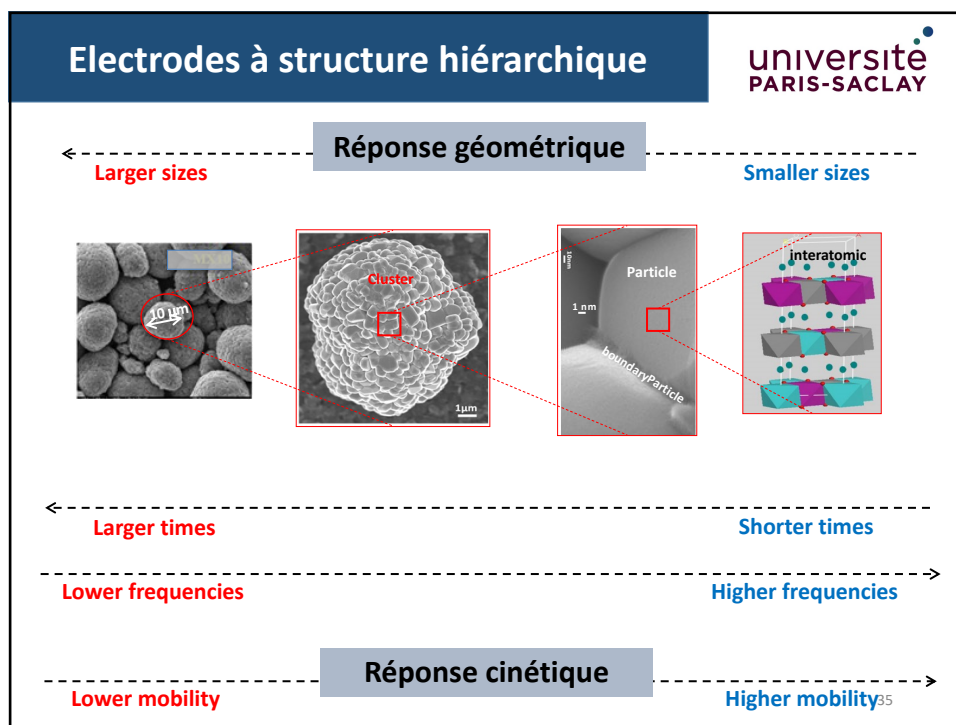
↑ ions

↓ électrons

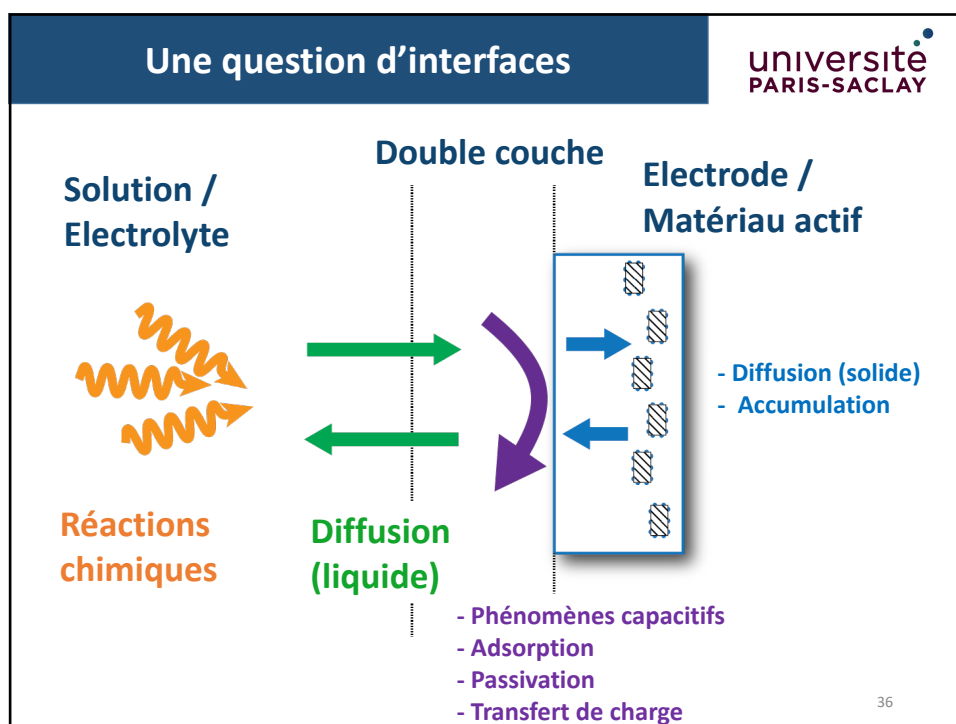
Polarisations aux différentes échelles de l'échantillon: l'échelle de temps (relaxations) dépend de l'échelle/conductivité

34

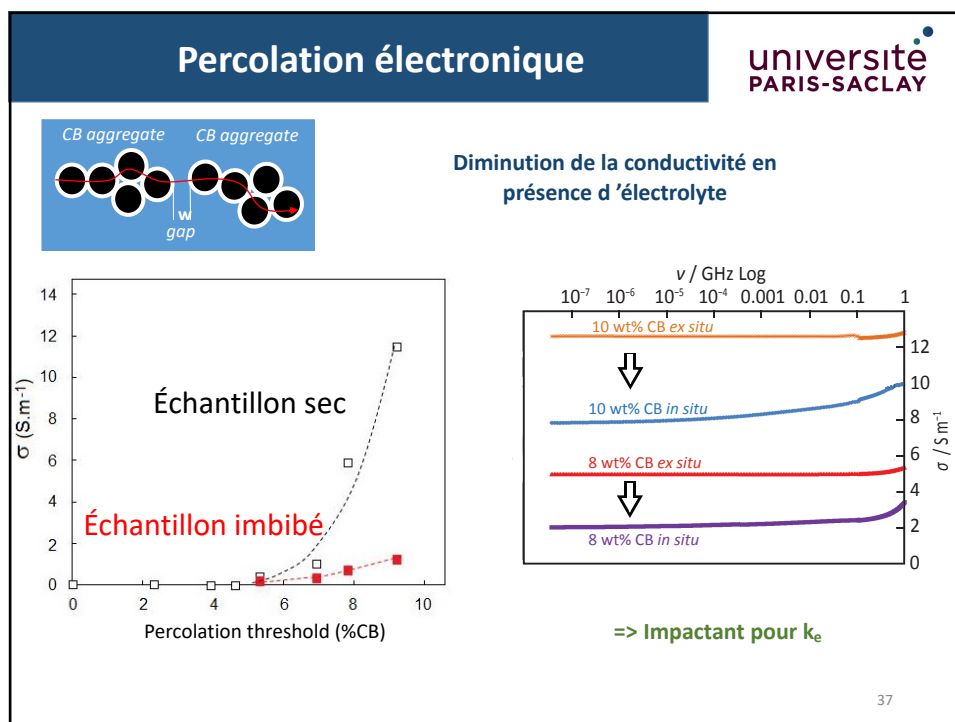
34



35




36



37

Le vieillissement

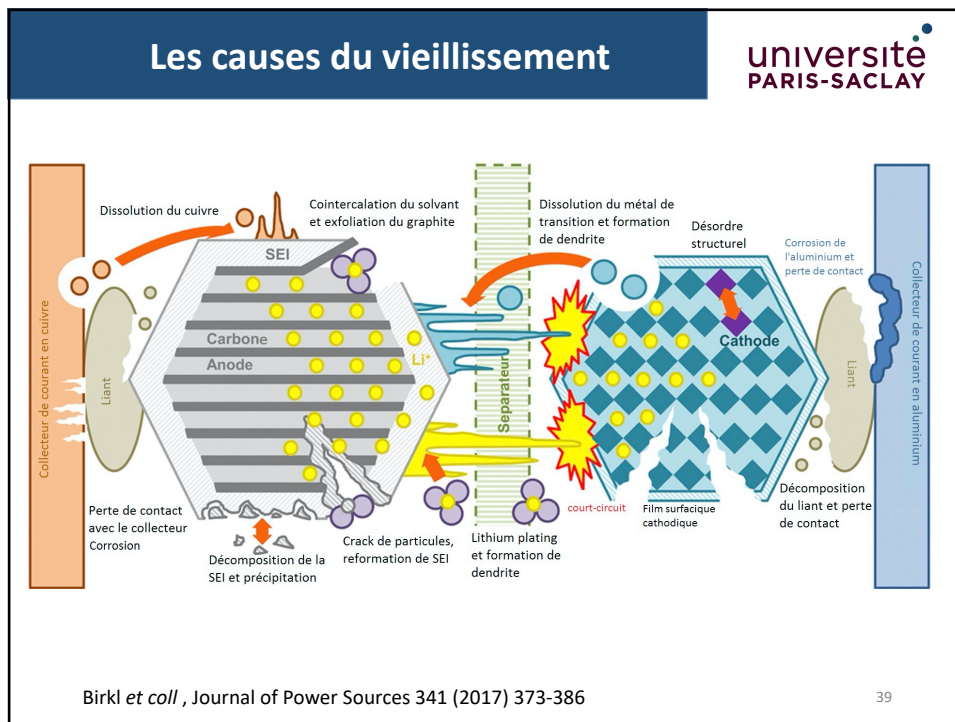


Qu'est-ce que le vieillissement?

- Détérioration des composants de la batterie au cours de son utilisation:
 - Perte de matière active / changements cristallographiques au niveau des électrodes,
 - Perte d'ions Li^+ ,
 - Formation de SEI aux électrodes (passivation),
 - Dégradation de l'électrolyte,
 - Dégradation des collecteurs de courants / séparateurs.


38

38



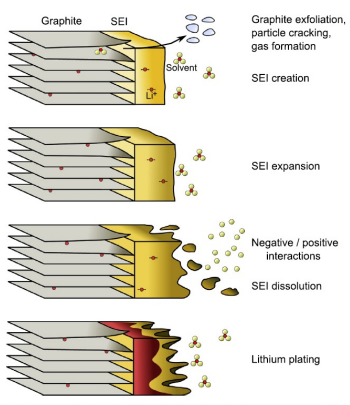
39

Electrode négative



L'anode:

- **Température:**
 - Haute T° (+30°C): Croissance SEI (augmentation de son épaisseur et impédance).
 - Basse T° (<10°C): SEI plutôt stable, apparition de dépôts de lithium à la surface de l'électrode.
- **Potentiel:**
 - Hauts Potentiels: Exfoliation (intercalation de composés chimiques à la surface issue de la dégradation de l'électrolyte).
 - Bas Potentiel: Décomposition de la SEI (réduction)



Graphite SEI Solvent

Graphite exfoliation, particle cracking, gas formation

SEI creation

SEI expansion

Negative / positive interactions


SEI dissolution

Lithium plating

Fig. 1. Illustration of ageing effects on battery negative electrode: the capacity fade and the SEI raise.

40

Electrode négative



- Electrode négative Graphite: 372 mAh/g
 Silicium: 4200 mAh/g


Problème: Expansion volume lors du processus de lithiation
 Changement de volume >300%

=> Diminution de la durée de vie de la batterie

41

41

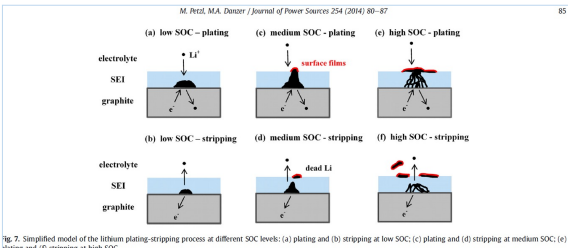
Li plating



Le dépôt de lithium peut avoir lieu sous l'effet de plusieurs paramètres:

- SOC (état de charge)
- Température
- Intensité des courants

Il faut distinguer 2 dépôts:



M. Peck, M.A. Danzer / Journal of Power Sources 254 (2014) 80–87

Fig. 7. Simplified model of the lithium plating-stripping process at different SOC levels: (a) plating and (b) stripping at low SOC; (c) plating and (d) stripping at medium SOC; (e) plating and (f) stripping at high SOC.

Le dépôt irréversible:
Le lithium est isolé électriquement

Le dépôt réversible:
Le lithium peut être oxydé ou intercalé dans l'anode


Li plating sensible aux forts états de charge et aux forts courants
=> En charge rapide notamment

42

Thèse Alain Goussian (Univ. Paris-Saclay)

42

Modélisation du vieillissement



Besoins en modélisation:

- Prédiction précise sur le long terme -> modèle robuste
- **Modéliser l'impact de la température, du régime de courant, du SOC**
- Compréhension fine des mécanismes ayant entraîné le vieillissement observé

Modèles phénoménologiques => Modèles fatigue

Permet d'obtenir la durée de vie restante de la batterie en fonction des événements subits en incrémentant les détériorations au fur et à mesure.


« Un ampère-heure échangé va impacter différemment le vieillissement selon les conditions d'échange de cet ampère-heure. Une seconde écoulée aura un impact différent selon les conditions dans lesquelles elle s'écoule. »

$$\Delta Q = \underbrace{K^{cyc} f_1(T) f_2(I) f_3(SOC)}_{\text{Cyclage}} . Ah + \underbrace{K^{cal} g_1(T) g_2(I) g_3(SOC)}_{\text{Calendaire}} . \sqrt{t}$$

Thèse Tiphaine Plattard (Univ. Paris-Saclay) 43

43

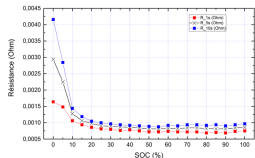
Modèle comportemental



Résistance interne

$$R_t = \frac{U_t - U_0}{I}$$

Plus le pulse sera long, plus le nombre de mécanismes intégrés dans la mesure sera grand, et donc la valeur perdra en précision.

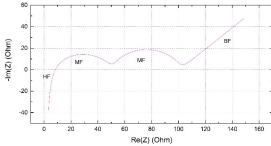


Spectroscopie d'impédance

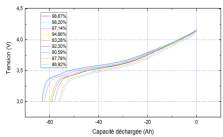
$$Z(w, \varphi) = \frac{U(w, \varphi)}{I(w)}$$

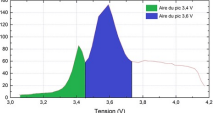
Séparation des mécanismes par leur réponse fréquentielle à une sollicitation en courant.

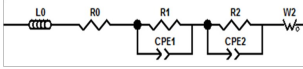
Amplitude 1 A
10mHz -> 10 kHz



Analyse de la Capacité Incrementale

$$V = f(Q)$$


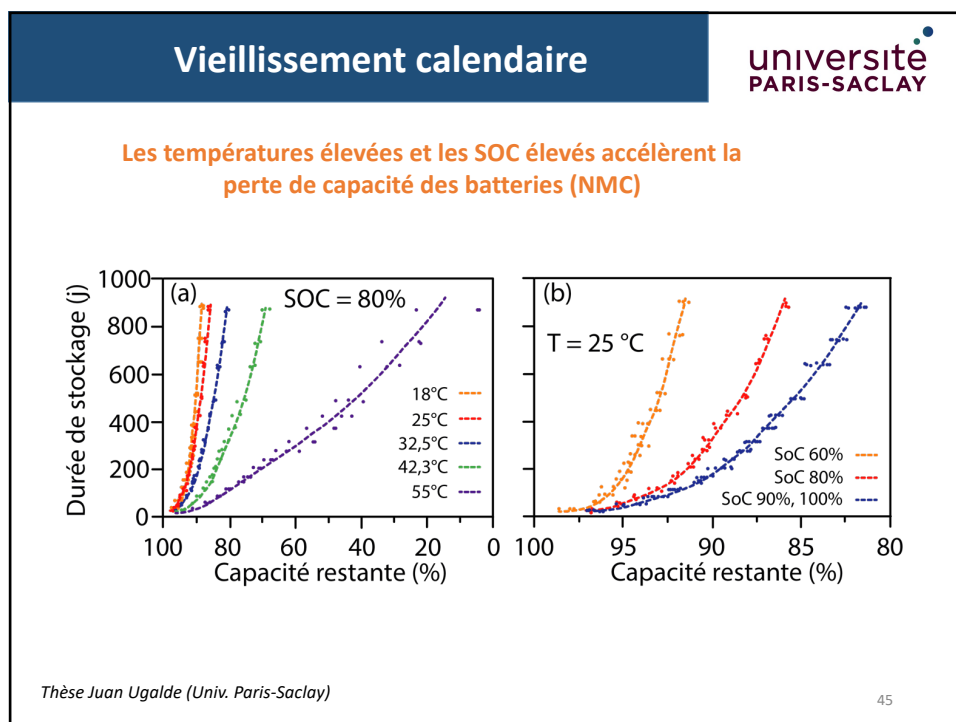
$$\frac{dQ}{dV} = f(V)$$




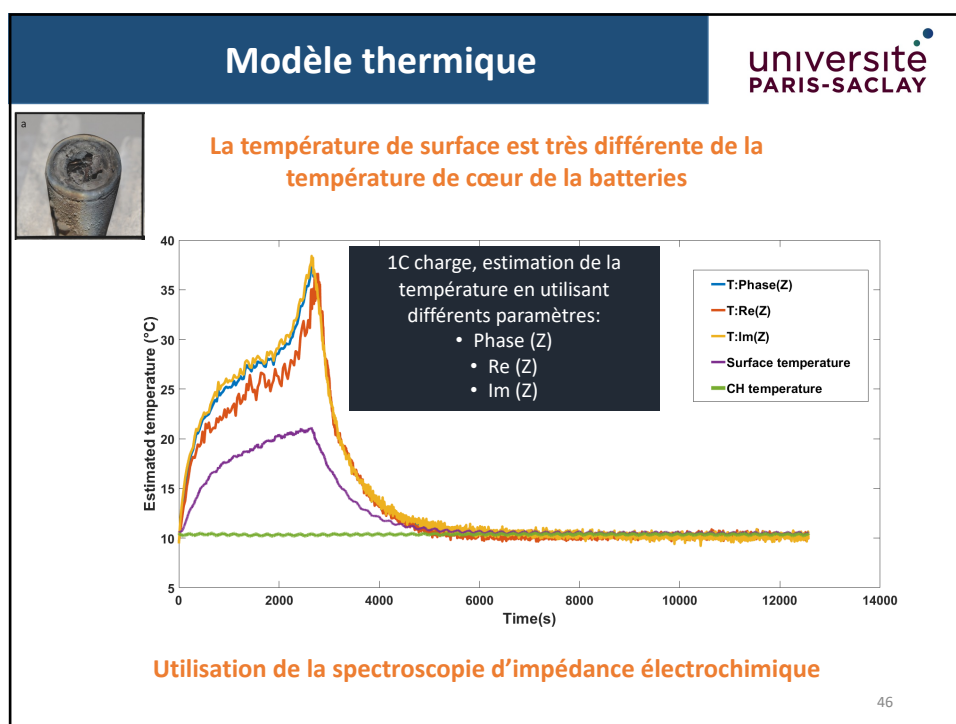
S'ajuster aux données (instabilité)
ET rendre compte du comportement

Les pics (=transformation de phase) obtenus à différents SOH signent le vieillissement et permettent l'identification des mécanismes. ⁴⁴

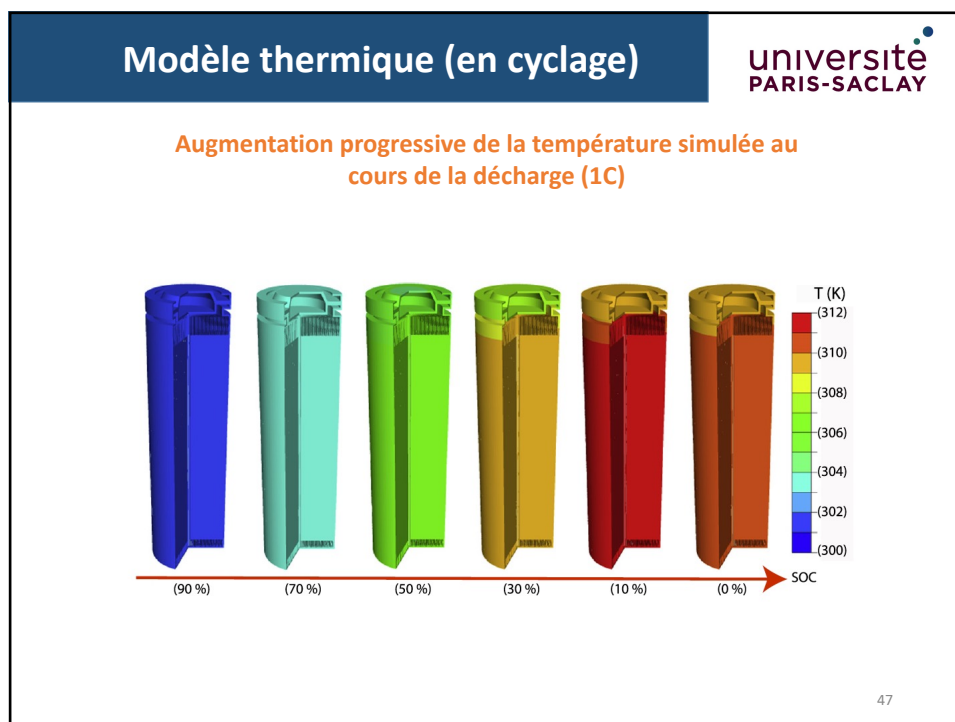
44



45



46



47

Conclusion et Perspectives


université
PARIS-SACLAY

- Batteries = système complexe, électrodes composites à structure hiérarchique
- Modélisation du vieillissement: modèle électrique, modèle thermique, modèle mécanique
- *Vers une deuxième vie des batteries?*
- *La gestion des ressources est un enjeu crucial*
- *Vers de nouvelles technologies*

48

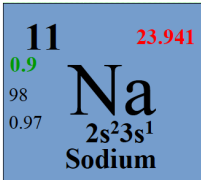
48

Vers le sodium?



➤ Coût

- Na_2CO_3 : 0.10 €/kg
- Li_2CO_3 : 3.5 €/kg



➤ Ressources

- Terre: 10^3 ppm
- Mer : 10^5 ppm

➤ Performances


Potentiel d'électrode (V)	→	Li	Na
		-3.04	-2.71
Capacité d'électrode mAh/g	→	3860	1166




Performances < Lithium, mais répond au critère du développement durable

49


49

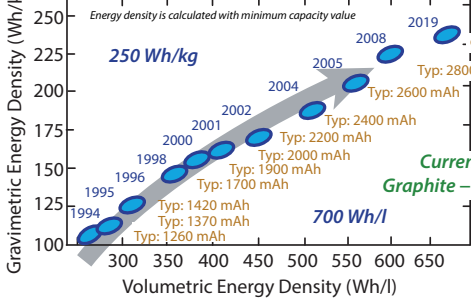
Perspectives




*New generation:
Challenge by using new materials*





Energy density is calculated with minimum capacity value



Year	Typ. Capacity (mAh)
1994	1260
1995	1370
1996	1420
1998	1700
2000	1900
2001	2000
2002	2200
2004	2400
2005	2600
2008	2800
2019	over 3000



250 Wh/kg

700 Wh/l


*Current generation:
Graphite - $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$*










50

50


Remerciements



They did the job

 Julius Akinribido	 Dr. Anshuman Agrawal	 Dr. Alain Goussian
 Dr. Juan Ugalde	 Dr. Tiphaine Plattard	 Dr. Ankush Bhatia
 Dr. Neelam Yadav	 Dr. Nicolas Gauthier	 Dr. Lalit Sharma

'ERIEE' Team



51

51




www.universite-paris-saclay.fr/ies

Next session:
30/10 to 18/12/2023

Inscrivez-vous!

www.fun-mooc.fr/fr/cours/molecules-and-materials-energy-tomorrow-momentom/











Financé par l'Union européenne
NextGenerationEU

Compétences et métiers d'avenir:
HTASE: Hydrogène et Technologies Avancées des Systèmes Energétiques

52

52



53

A presentation slide with a white background. At the top center is the 'université PARIS-SACLAY' logo. Below it, a dark blue horizontal bar contains the title 'Les enjeux du stockage électrochimique de l'énergie dans les batteries' in white text. Underneath the bar, the name 'Loïc Assaud' and email 'loic.assaud@universite-paris-saclay.fr' are listed. To the right is a banner for 'ECOCLIM2023' dated '12-15 juin'. At the bottom left are logos for 'CNRS', 'ICMMO', and 'RENTEC'. At the bottom right, the text 'EcoClim 2023, Orsay, 15 juin 2023' is displayed.

54