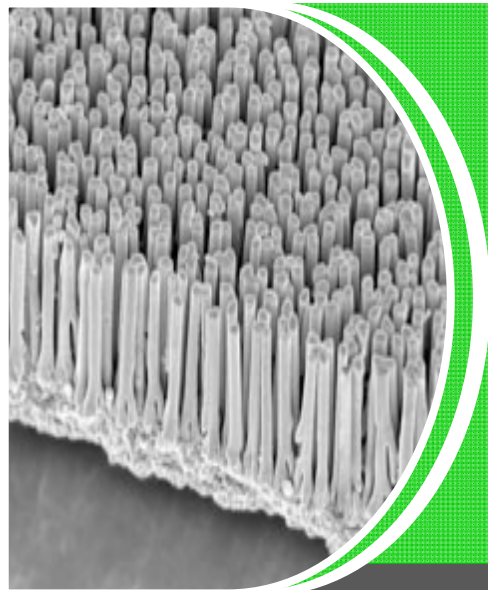




COLLÈGE
DE FRANCE
— 1530 —

Chaire **Développement durable**
Environnement, Énergie et Société

Chaire annuelle – Année académique 2010-2011



Histoire et évolution des technologies d'accumulateurs

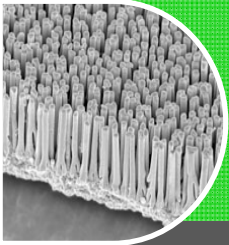
2 Février 2011

Prof. Jean-Marie Tarascon

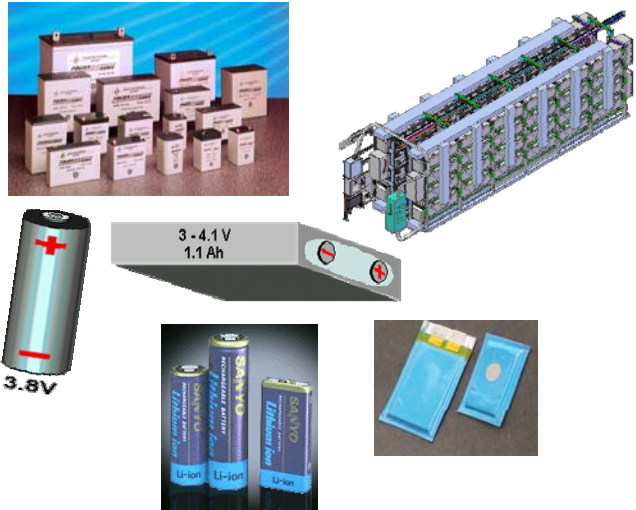


Amiens

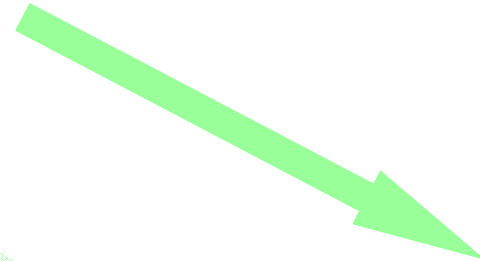




Addiction croissante vis-à-vis des batteries



3 - 4.1 V
1.1 Ah



Appareils Portables



1-100Wh

Mieux gérer
les ressources en énergies
renouvelables de notre planète



Vent



Soleil



Marées

MWh

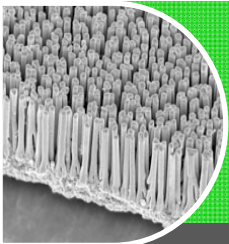
Favoriser le
développement
du transport électrique



Électrique

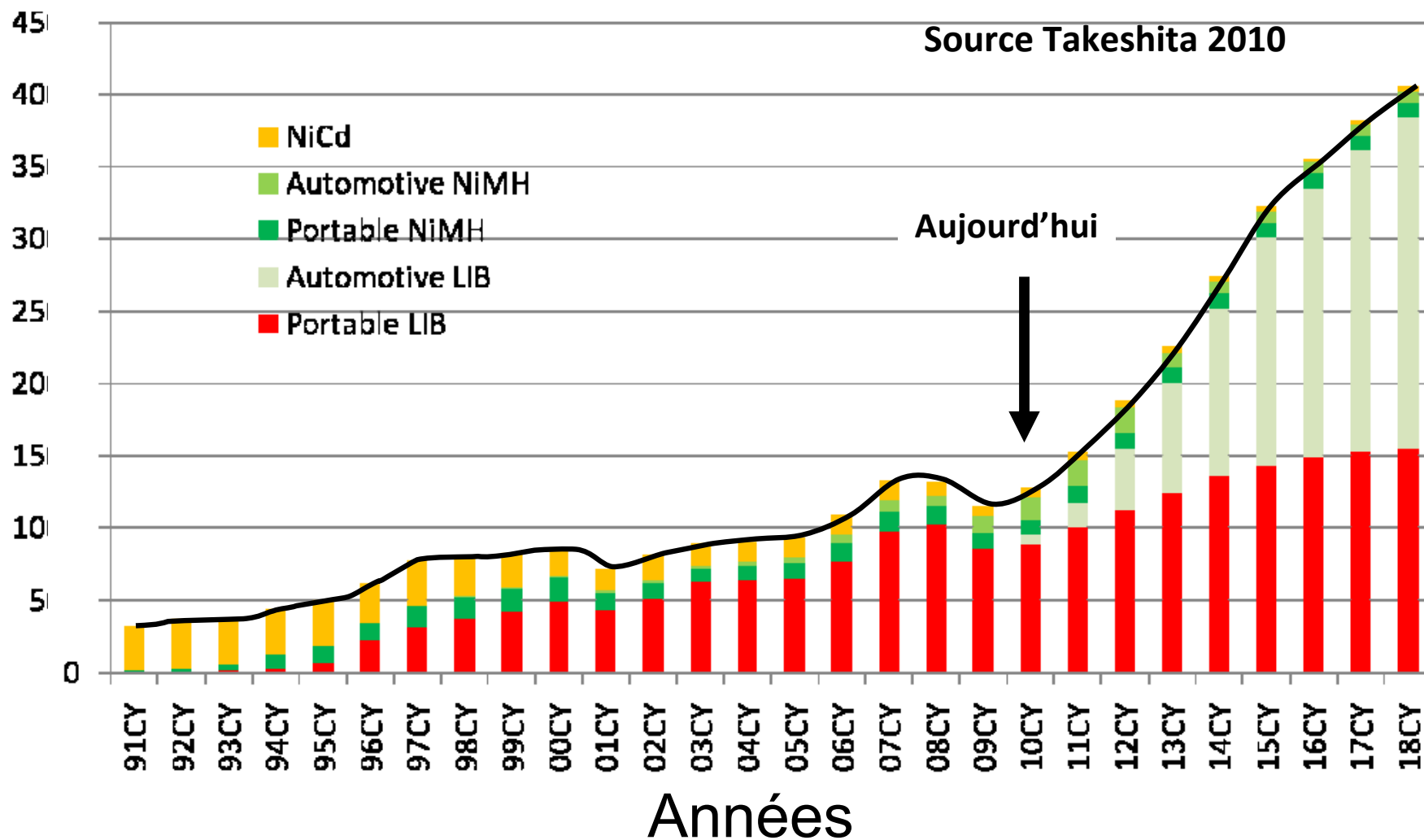


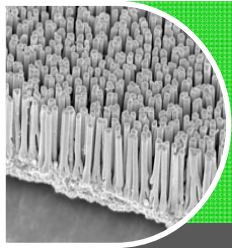
kWh



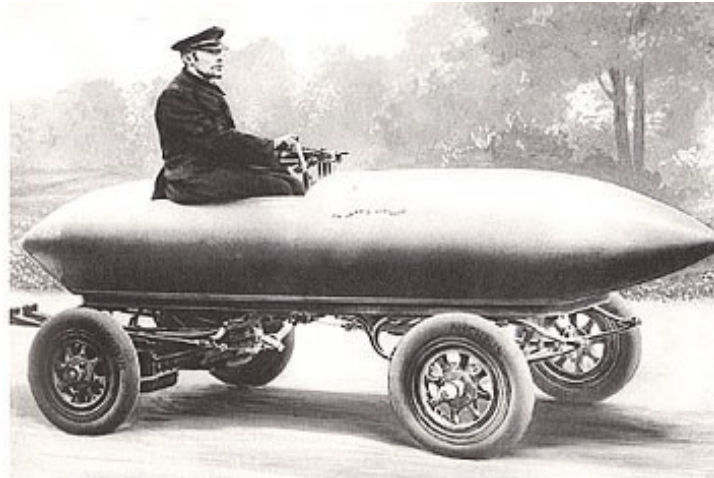
Un marché, lucratif et en pleine expansion

Marché Actuel en milliards d'Euros



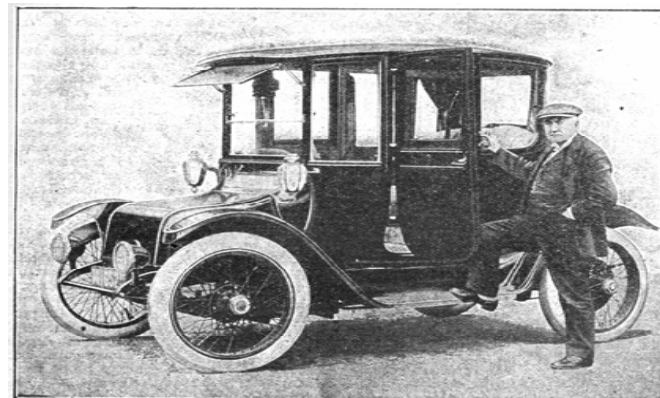


Les Batteries et la voiture électrique



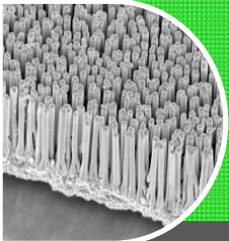
Voiture électrique
La "jamais contente"
(1899)

109 km/h
Autonomie: 80 km



Modèle Edison 1920

Batteries au plomb



Les Batteries et la téléphonie portable



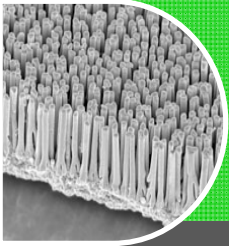
Le "PORTABLE" en 1920



Allo ? Nous arrivons en auto et serons
chez vous en un quart d'heure



Conversation
radiotéléphonique



La pile de Bagdad: La première pile ? (-200 BC)

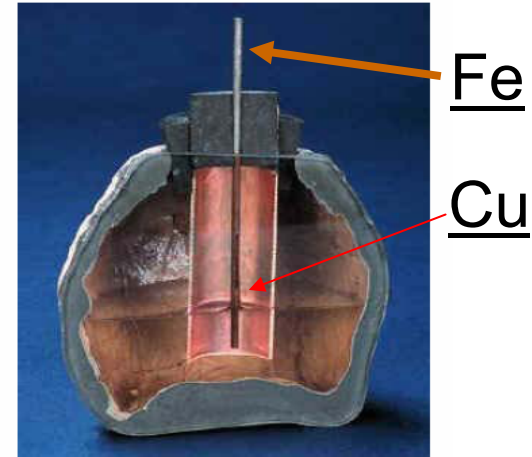


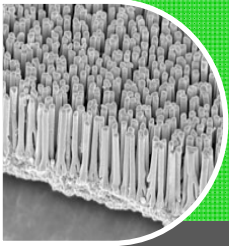
Figure 1 – La pile de Bagdad – vue en coupe



Electrolyte :
(acide faible:
Jus de fruits)

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

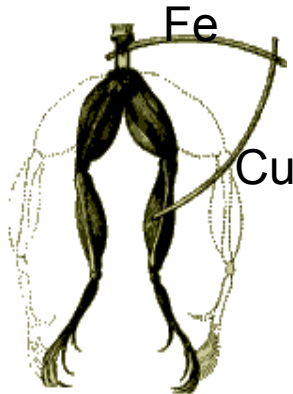
L'hypothèse de la pile reste à ce jour historiquement et scientifiquement peu vraisemblable



Des Grenouilles de Galvani à la pile de Volta

1781

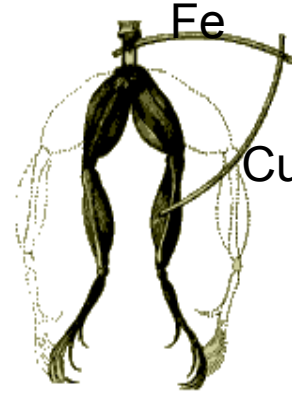
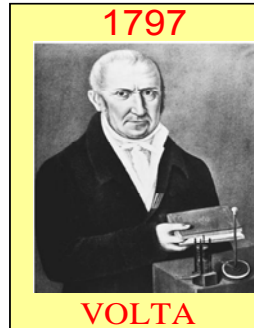
Une cuisse de grenouille
en contact avec
2 métaux différents
se contracte



La cuisse produit de
l'électricité

1797

Une cuisse de grenouille
en contact avec
2 métaux différents
se contracte



~~La cuisse produit de
l'électricité~~

FAUX !

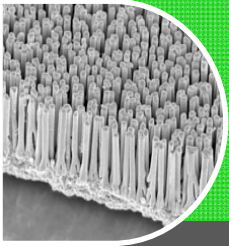
1800

**PILE
À COLONNE**



Empilement de
rondelles métalliques
Zn-Cu séparées une fois sur
deux par des rondelles de feutre
et immergées
dans une solution saline

Histoire et évolution des batteries: Plan de l'exposé



1800

➤ Pile Volta



- Piles Danieli, Leclanché
- L'électrochimie qui les sous-tend

1900

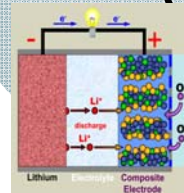
➤ Les batteries rechargeables



- La technologie plomb-acide
- Les technologies nickel (Ni-Cd, Ni-MH,...)
- Les technologies Li-ion,...

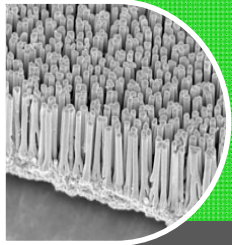
2000

➤ Autres technologies en développement



- Les Systèmes Li-air, Li-S
- Les technologies au Na (HT-BT)

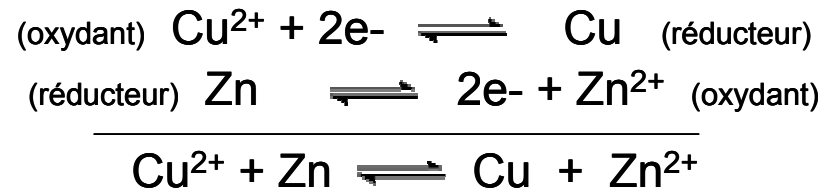
2050



Quelques notions d'électrochimie

- **Chimie** → Interactions électroniques entre atomes ou édifices d'atomes
Réaction chimique → Réorganisation de ces interactions électroniques

Certaines réactions impliquent un échange pur et simple d'électrons
Réactions d'oxydo-réduction (redox) entre un oxydant et un réducteur

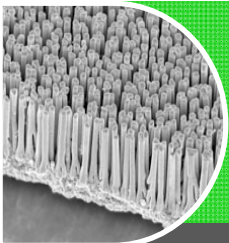


Expérience 1 : Une lame de Cu dans une solution de Zn^{2+}



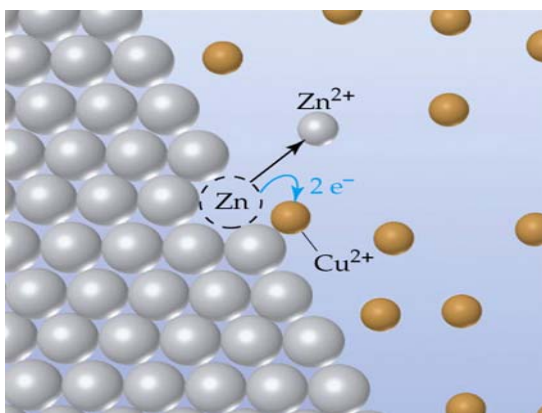
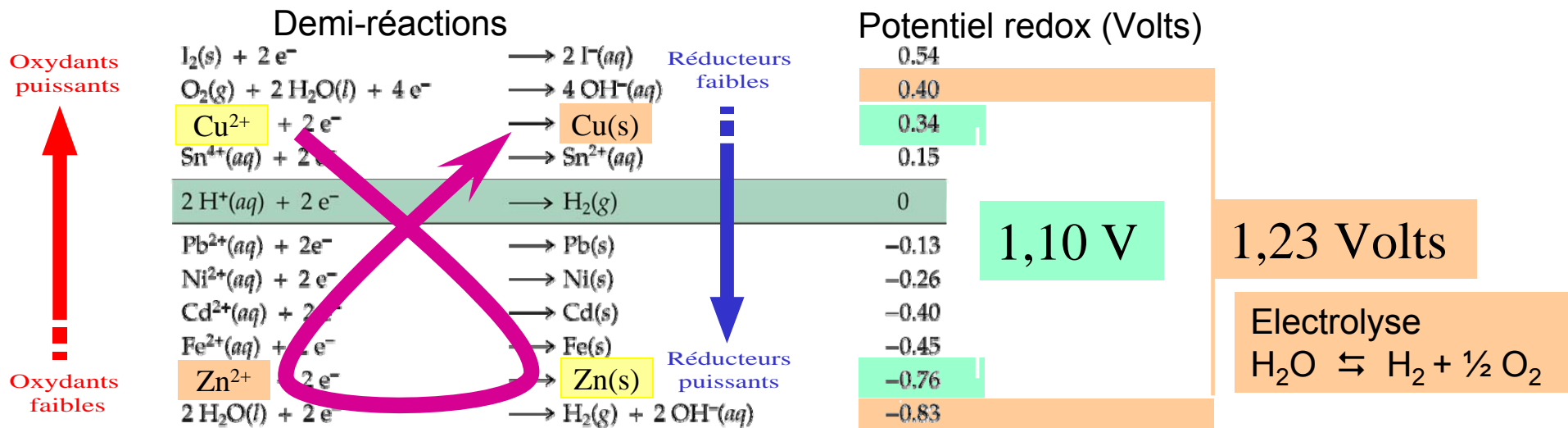
Expérience 2 : Une lame de Zn dans une solution de Cu^{2+}





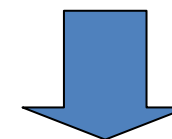
Classification des potentiels électrochimiques

➤ Échelle des potentiels

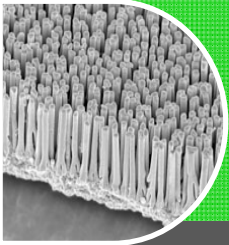


- Comment étudier ces réactions?
- Comment contrôler ces réactions?
- Comment récupérer cette énergie?

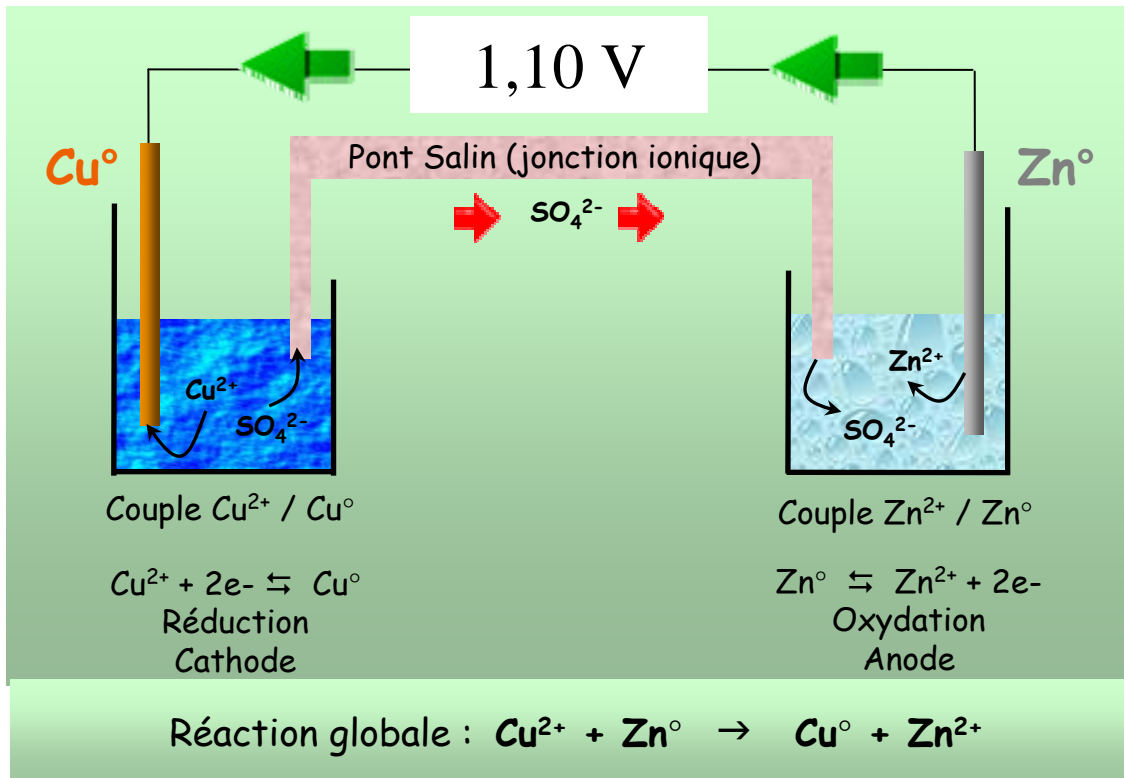
Il faut séparer le mouvement des ions et celui des électrons



C'est faire une pile



Pile Daniel (1836), Becquerel (1829): pile à compartiments séparés

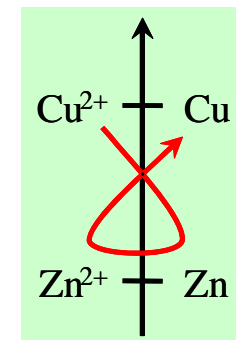


➤ Le POTENTIEL (ΔE, Volts,...)

Walther Nernst (1890)
Nobel Chimie 1920



$$E_{\text{électrode}} = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \log_{10} \left(\frac{[\text{Oxydants}]}{[\text{Réducteurs}]} \right)$$

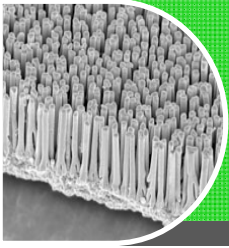


$\Delta E^{\circ} = 1,1 \text{ V}$

$\Delta E = 0,0 \text{ V}$

Fin de réaction

➤ Quelles sont les principales caractéristiques des piles?



Comment augmenter la densité d'énergie d'une pile

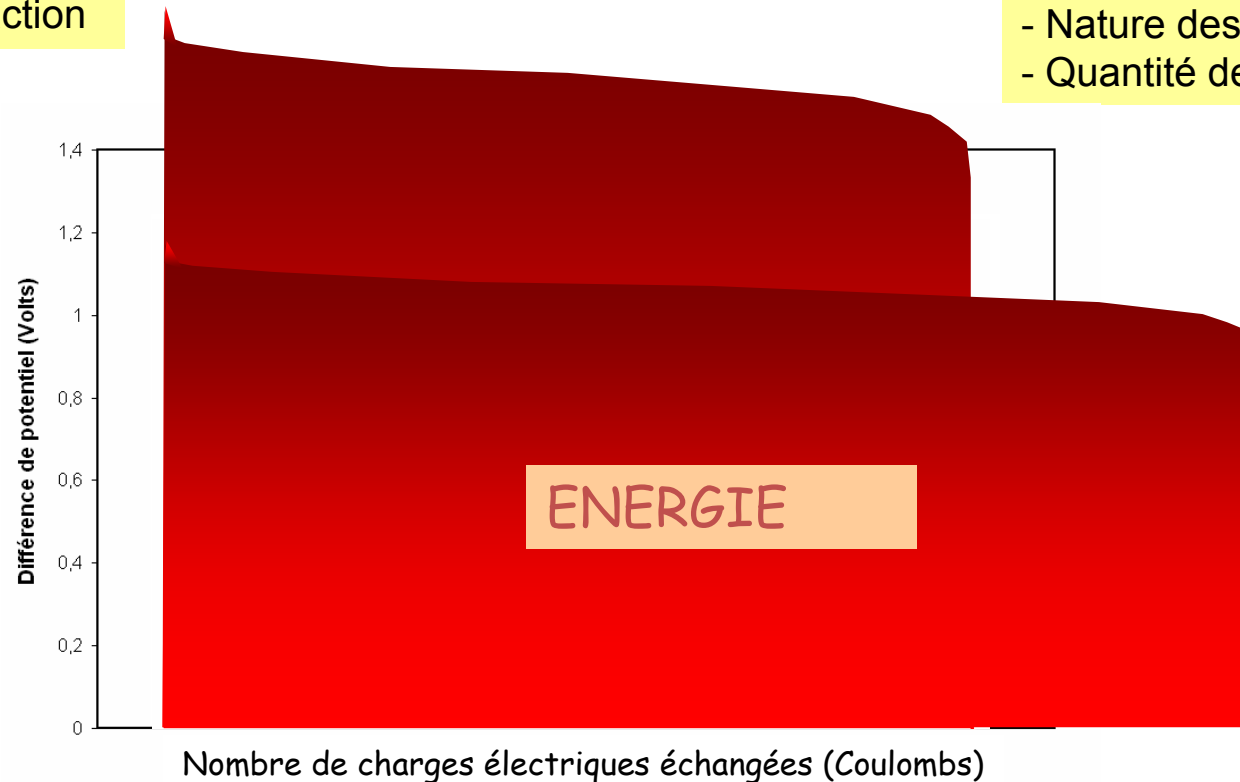
Le POTENTIEL (ΔE , Volts)

- Nature des couples redox
- Etat d'avancement de la réaction

La CAPACITE (Q, Coulomb, Faraday, Ah)

- Nature des couples redox
- Quantité de matière

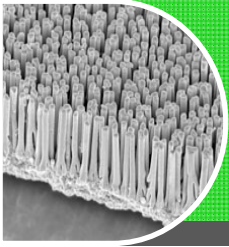
POTENTIEL



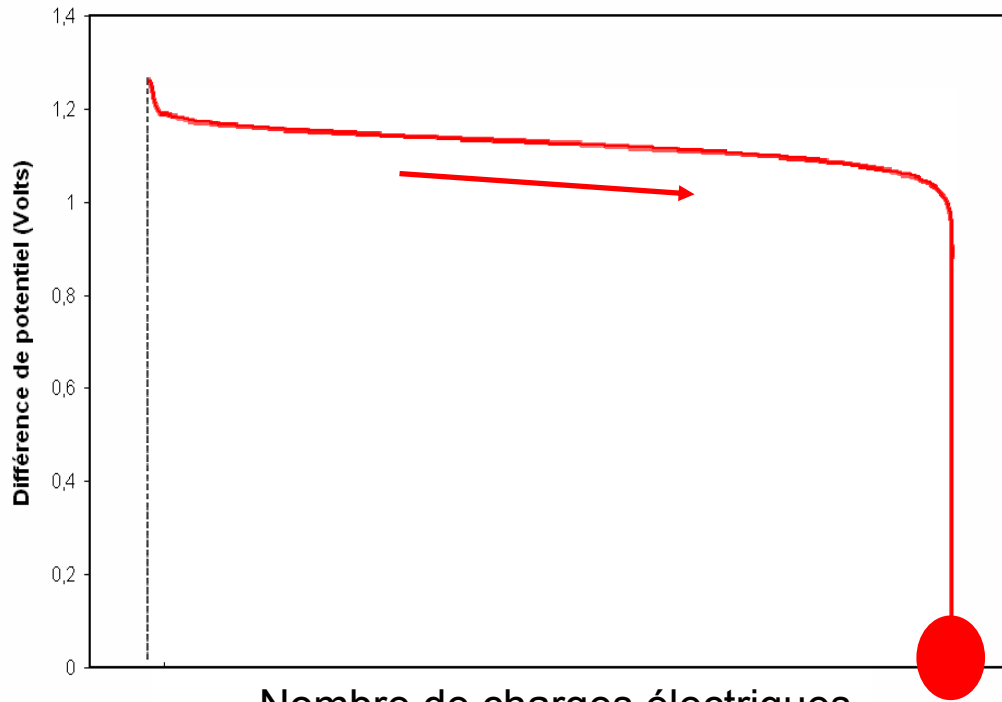
Énergie spécifique
(Wh/litre, Wh/kg)

CAPACITE

Puissance spécifique
(W/litre, W/kg)

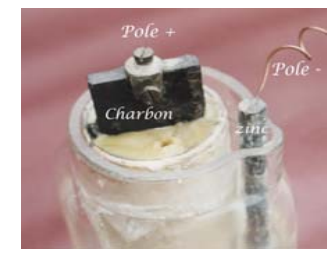
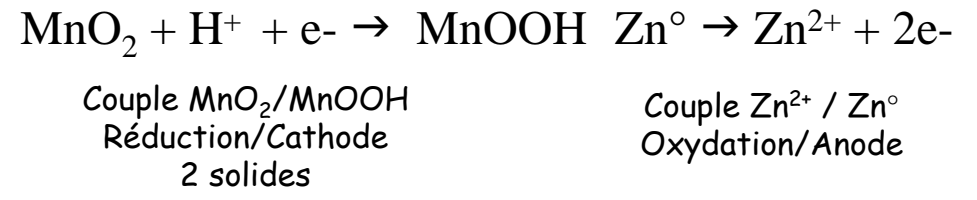
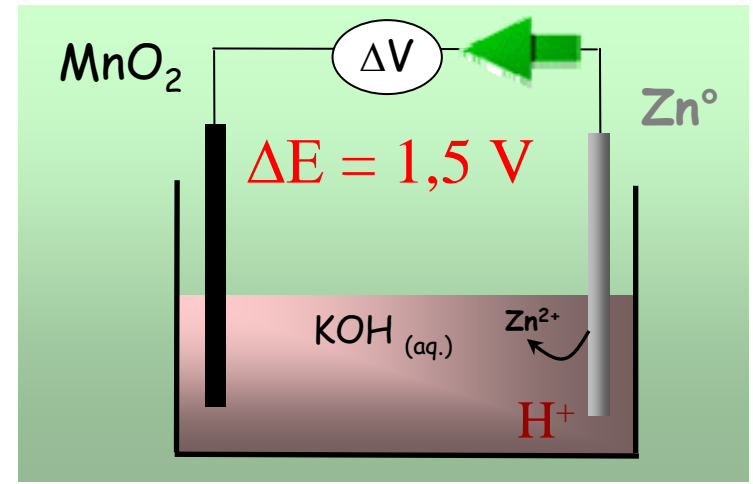


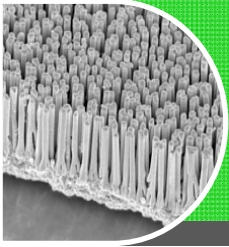
Pile alcaline (1950) dérivée de la pile saline (Leclanché, 1868)



Nombre de charges électriques échangées (en Coulombs)

Alcalines, Lithium, } ← **PILES**
 Mercure, Argent }

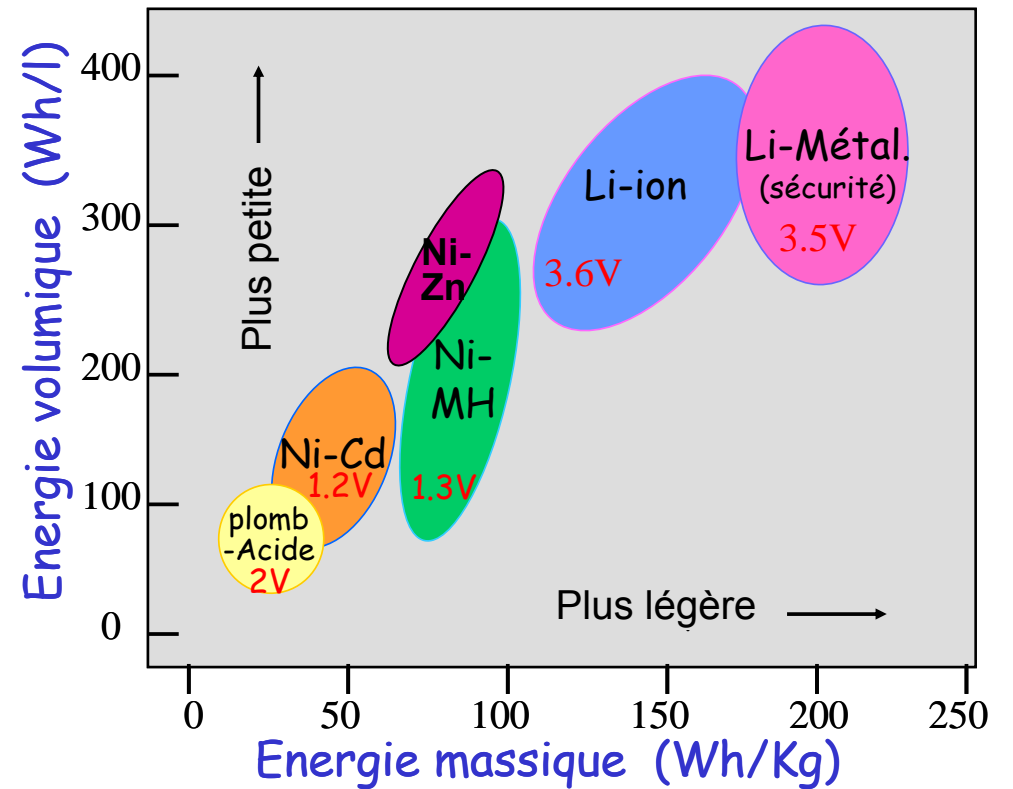
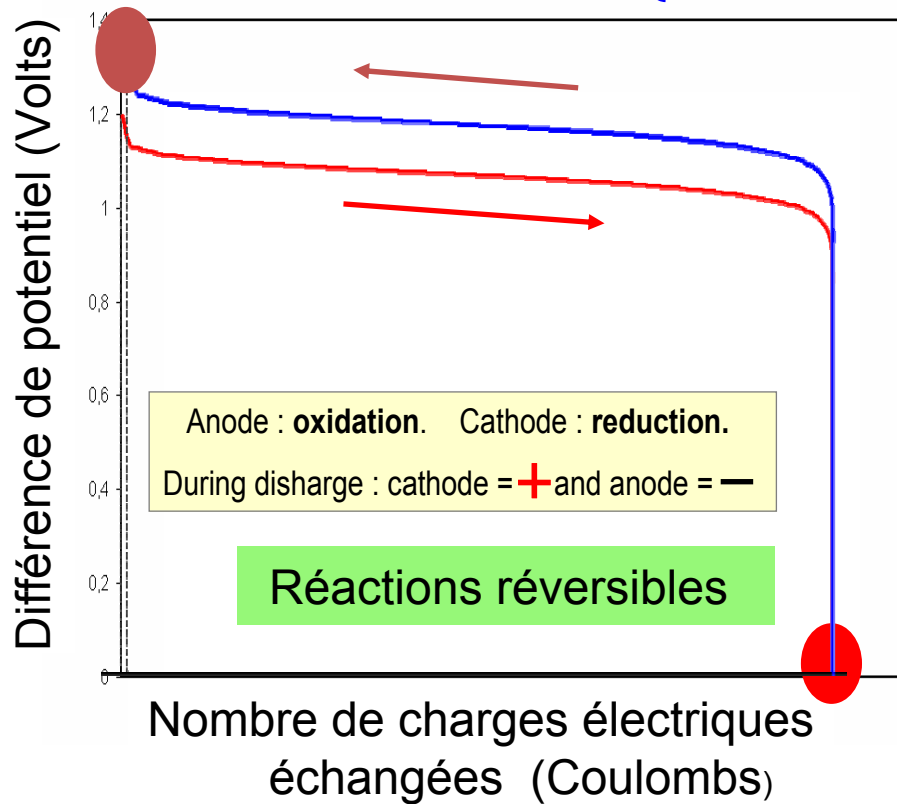




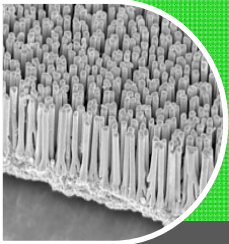
Des piles aux accumulateurs

Accumulateurs

Pb/acide, Ni/Cd, Ni/MH,
Ni/H₂,
ou ion Li



Batterie = \sum accumulateurs



avec assistance électrique ?

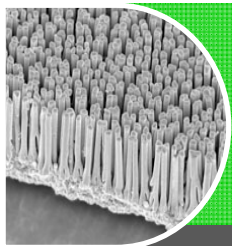
- Quelle batterie pour parcourir 40 à 50 kms?
Energie nécessaire: 300 à 360 Wh (36 V, 8 à 10 Ah)
De 13-15 kg à 3-4 kg selon le type



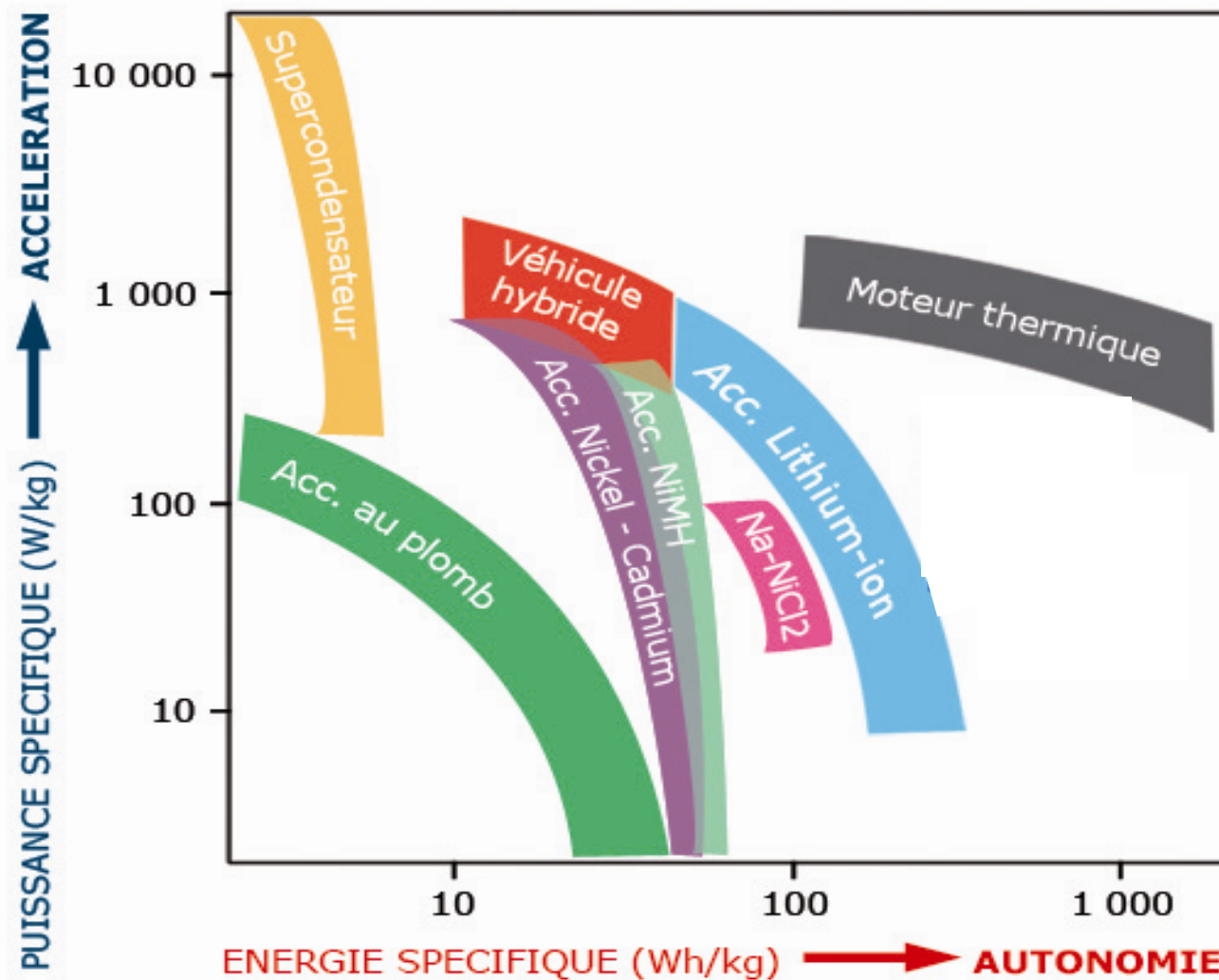
✓ la taille des batteries est liée à leur densité d'énergie volumétrique, Wh/L

Chine: 150 et 200 millions de VAE (il s'en fabrique près de 20 millions par an!).

Comparaison en termes d'énergie et de puissance

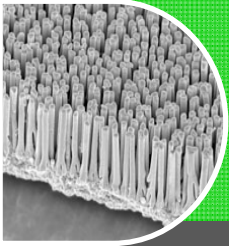


Super-condensateurs

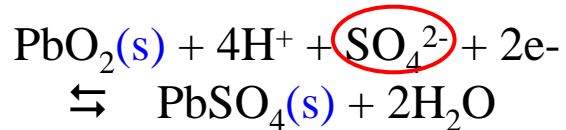
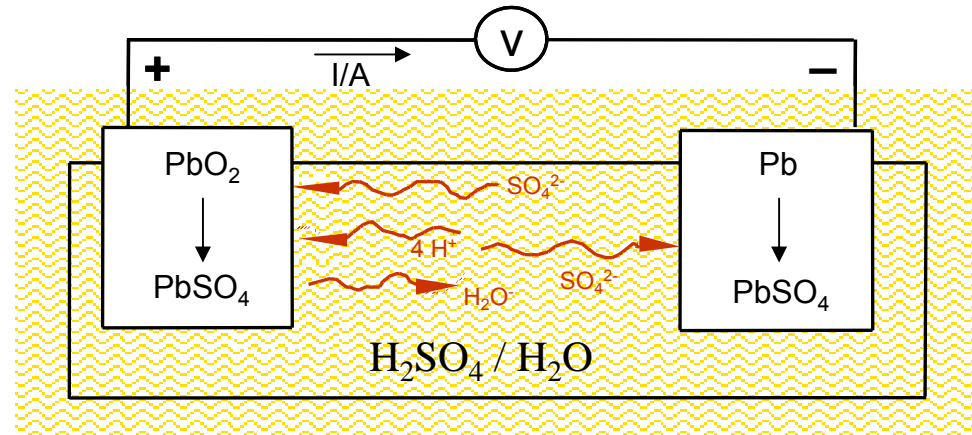


Batterie

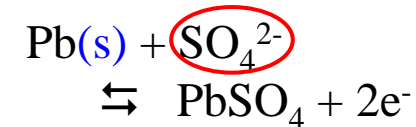




Le plomb et Gaston Planté: première batterie (1859)



$$\Delta E = 2,0 \text{ V}$$



- Batteries de service pour véhicules thermiques
 - Batteries industrielles (support au réseau, traction lourde)



son coût (100 €/kWh)



Énergies et puissances spécifiques faibles (**25-35 Wh/Kg; 60-120Wh/l**)
Cyclabilité réduite et vie calendaire faible en température

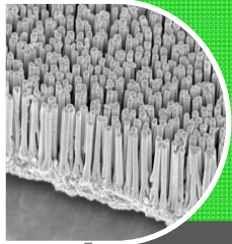


Réactions à l'état solide:

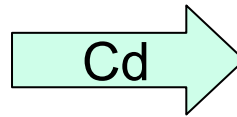
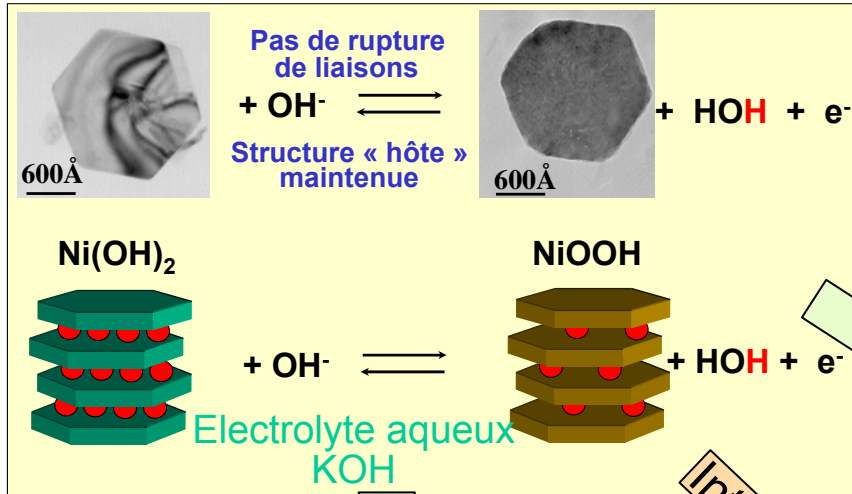
- Ruptures de liaisons chimiques aux deux électrodes

La batterie Ni-Cd et ses dérivées

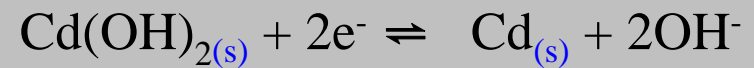
Ni-Fe, Ni-Zn, Ni-H₂ et Ni-MH



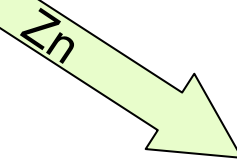
➤ Électrode positive à insertion Ni(OH)₂ ⇌ NiOOH



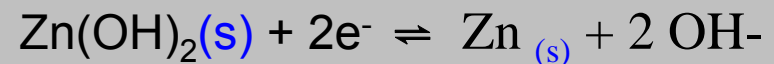
Batteries **Nickel-Cadmium** (1.3 V)



- Waldmar Jungner (Suède, 1900),
- Commercialisée en 1947 45-65 Wh/kg



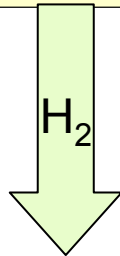
Batteries **Nickel-Zinc** (1.73V)



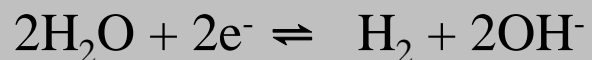
- Commercialisée: SCPS 70 Wh/kg



Intermétalliques

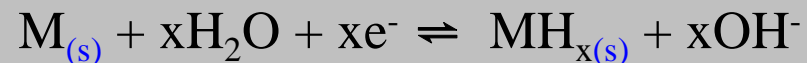


Batteries **Nickel-Hydrogène**



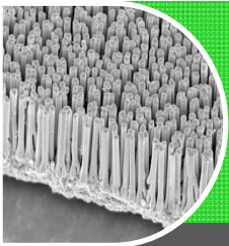
80 Wh/kg

Batteries **Nickel - Métal Hydrure** (1.32 V)

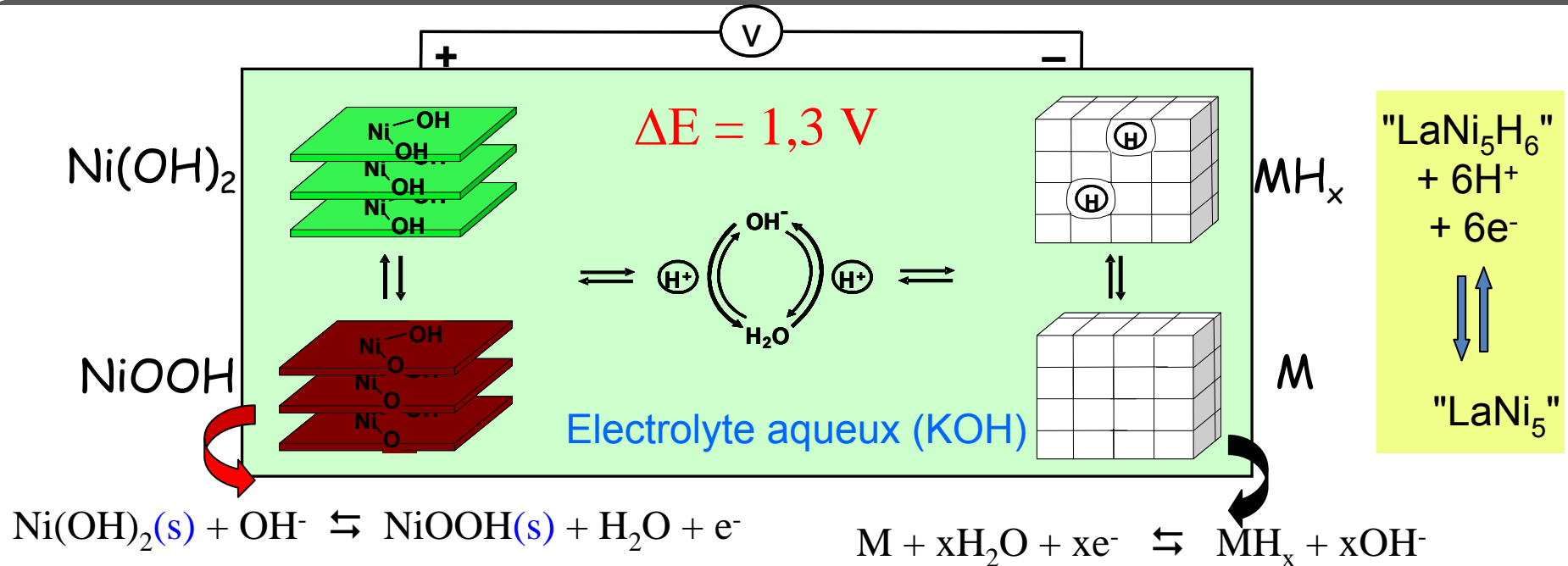


- M = La, Ni, ..., V, Ti, Co, terres rares
- A. Percheron, J.H. Van Vucht (1975)
 - Commercialisée en 1988 (Toshiba)





1975: la batterie Nickel-Métal hydrure, 2 réactions d'insertion



Énergie volumique (**310Wh/L**)
Cyclabilité
Forte puissance

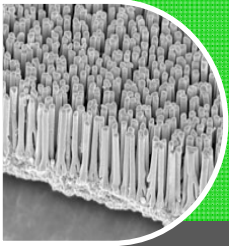


Coûts des matériaux
Énergie massique (**80Wh/kg**)

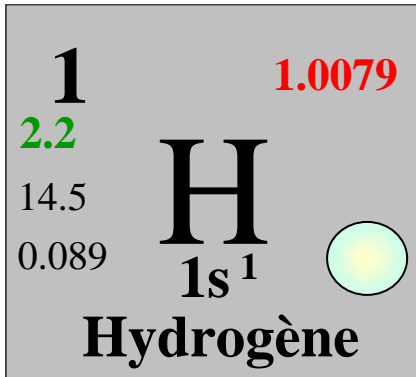
Performances
80 Wh/kg
200-1350 W/kg
600 cycles



1997, Toyota Prius

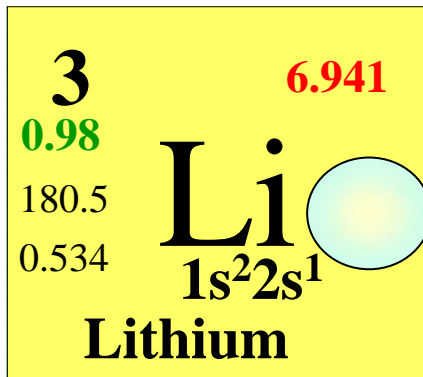
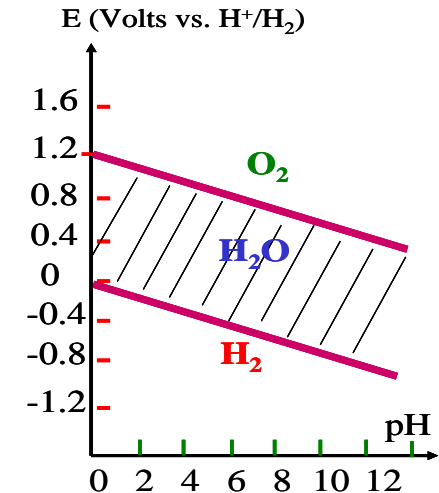


A partir de 1960: Intérêt croissant pour l'utilisation du lithium



➤ Rayon ionique faible
↳ Diffusion rapide → Puissance

➤ Fonctionne en milieu aqueux
↳ Limite thermodynamique à 1.2 V



➤ Le plus léger des métaux (6.9 g), $d = 0,53 \text{ g/cm}^3$

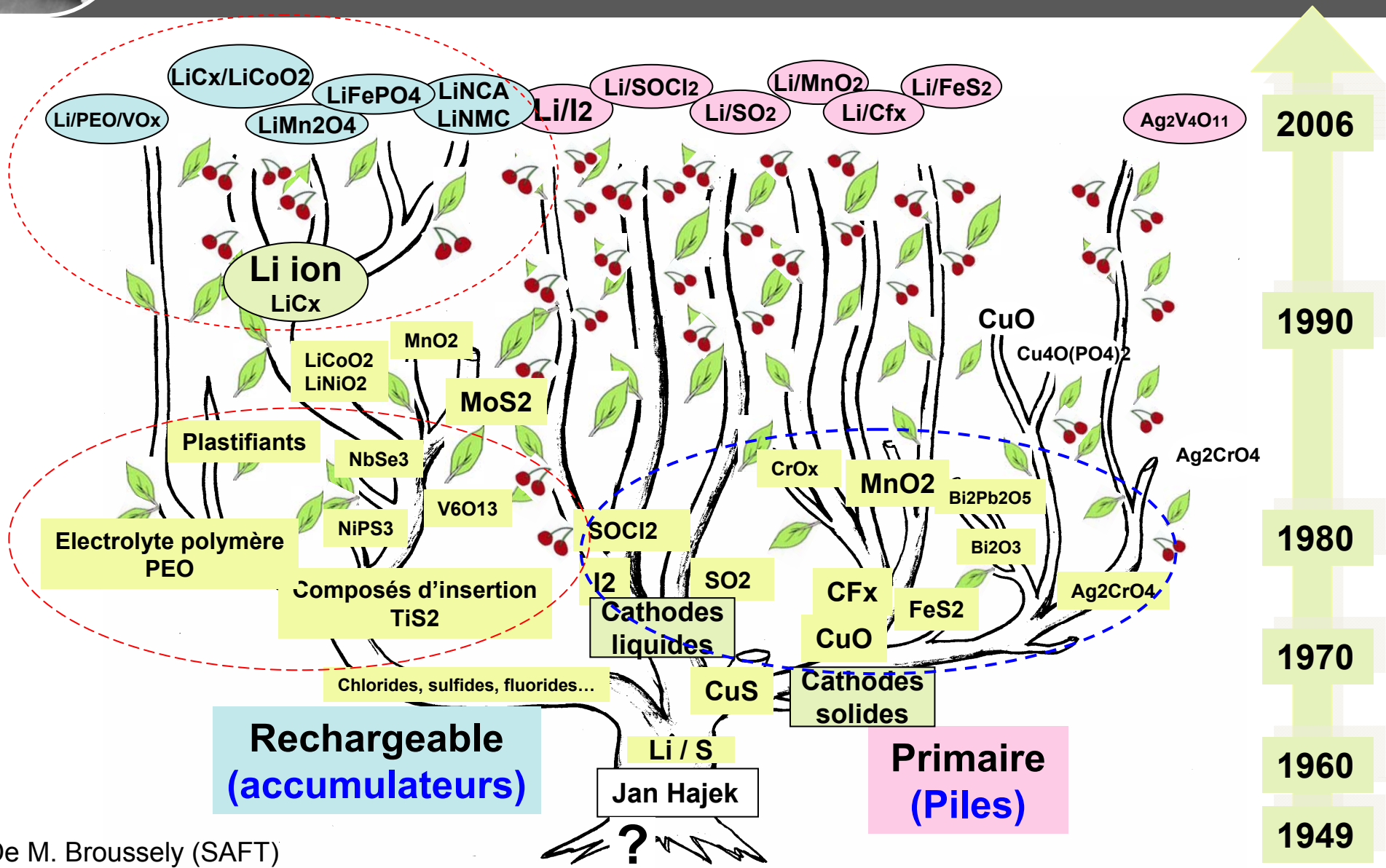
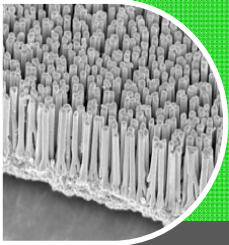
➤ Élément le plus électropositif => ΔE de 3 à 4 V

➤ Forte réactivité chimique (eau)

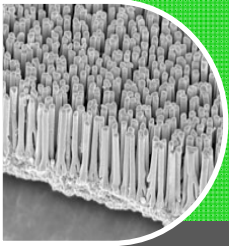
↳ Electrolytes non-aqueux : Organiques

Meilleure densité d'énergie massique

L'arbre généalogique des batteries au lithium

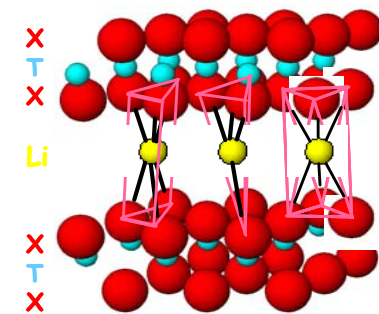
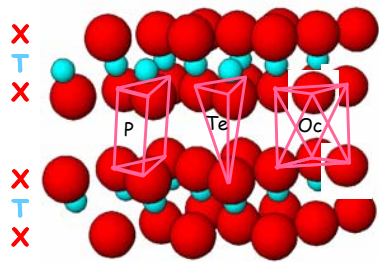


De M. Broussely (SAFT)



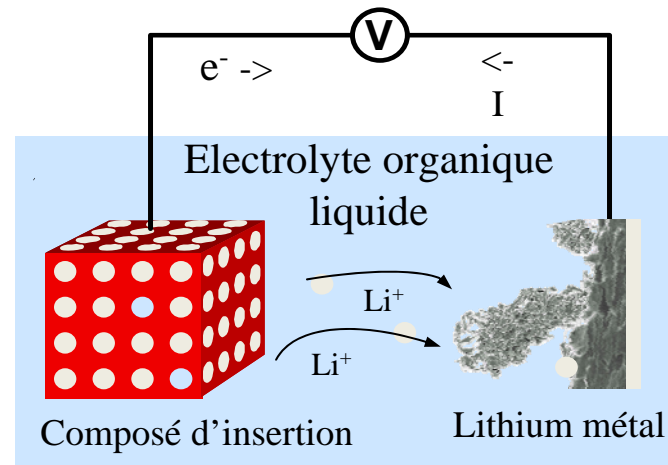
Batteries rechargeables au lithium métal: une histoire qui se termine mal

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



TiS₂, MoS₂,

Li-Métal (1975 ->



dendrites de Li
à la recharge

Court-circuit
à travers le séparateur

Explosion

1980-1989

Commercialisation
des batteries
Li/MoS₂
par Moli Energy

Incidents sur des
téléphones portables

Fin des batteries
rechargeables au Li
métal et électrolytes
liquides



Solutions proposées pour résoudre l'aspect sécurité

~~Rechargeable
Li métal~~

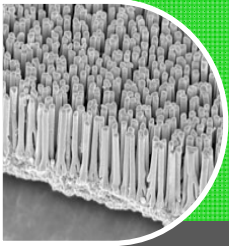
Années 1980

Technologie
Li-Polymère

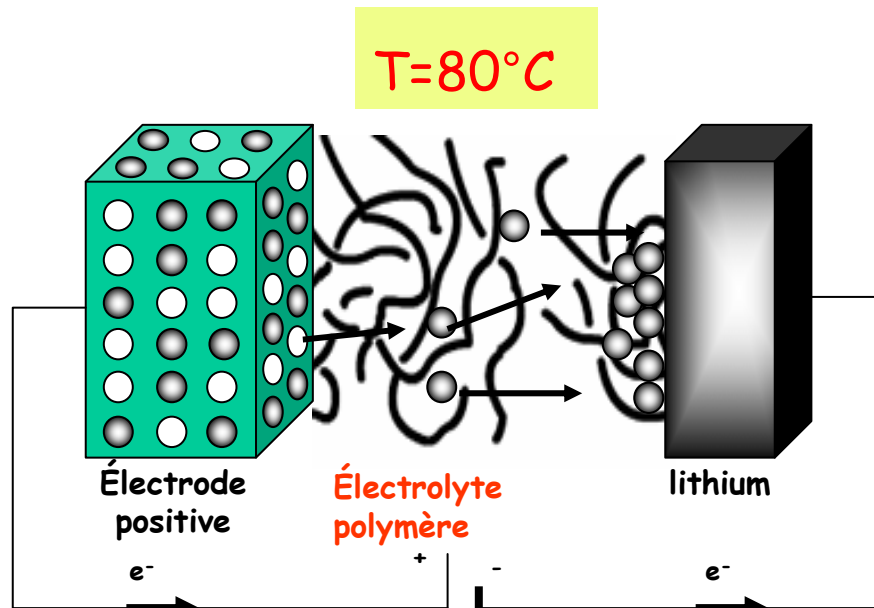
M. Armand

Technologie
Li-ion

D.W. Murphy, B. Scroati
et autres ...

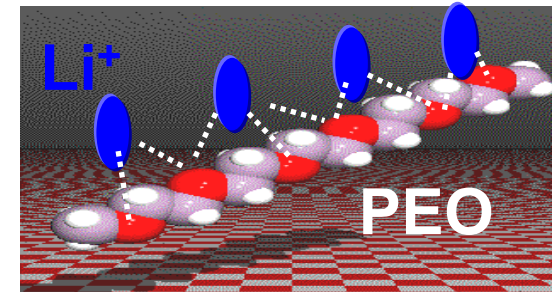


Batterie Li métal à électrolyte polymère:

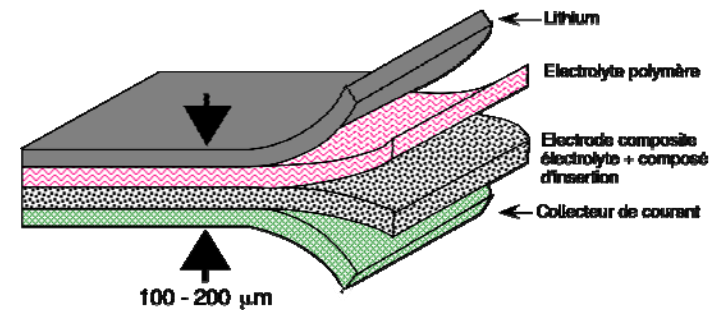


- ⊕ - limitation de la formation de dendrites
- absence de solvant organique
- ⊖ - faible conductivité ionique
- bon fonctionnement à 80°C

• L'électrolyte PEO



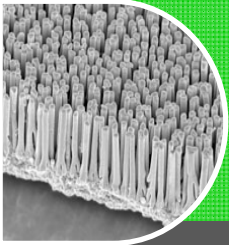
• L'assemblage



• Commercialisation 2011???

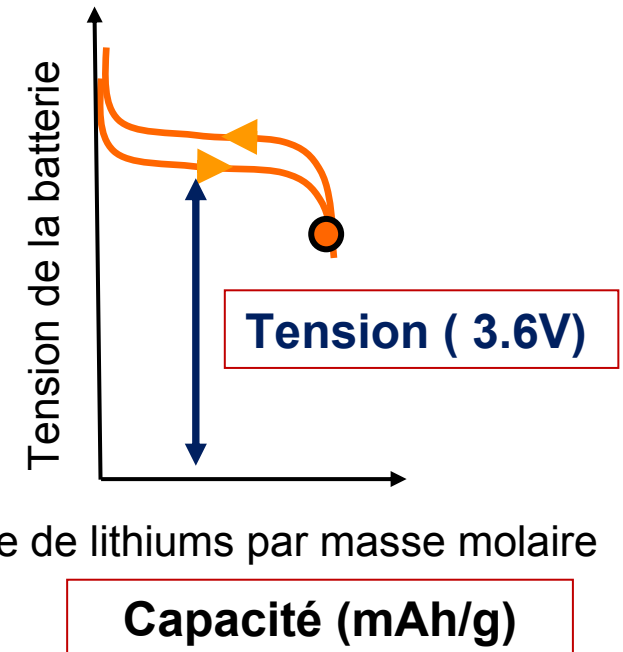
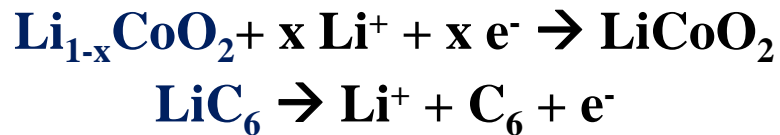
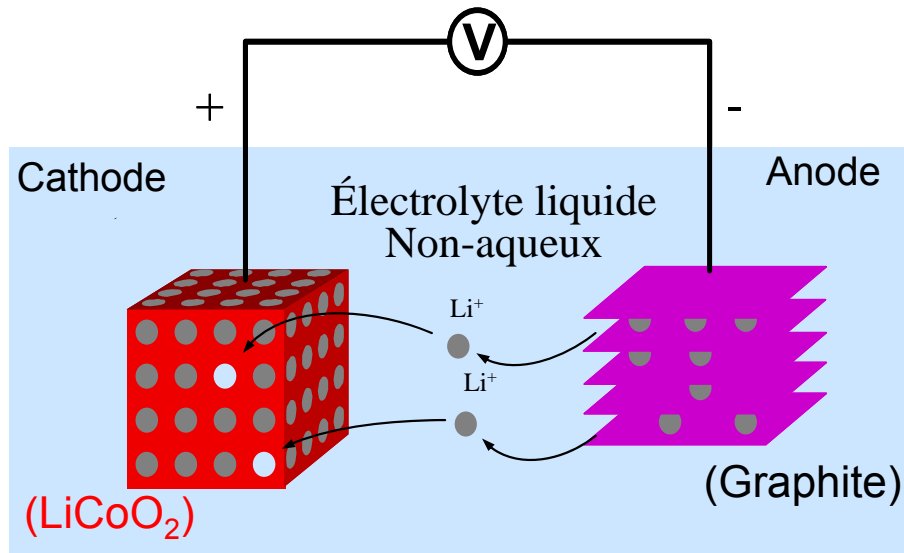


Bolloré
BLue Car



Batterie à ion Li rechargeable suppression des dendrites

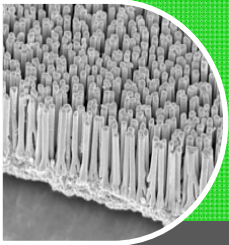
Concept (1980) ↔ Commercialisation: Sony (1990)



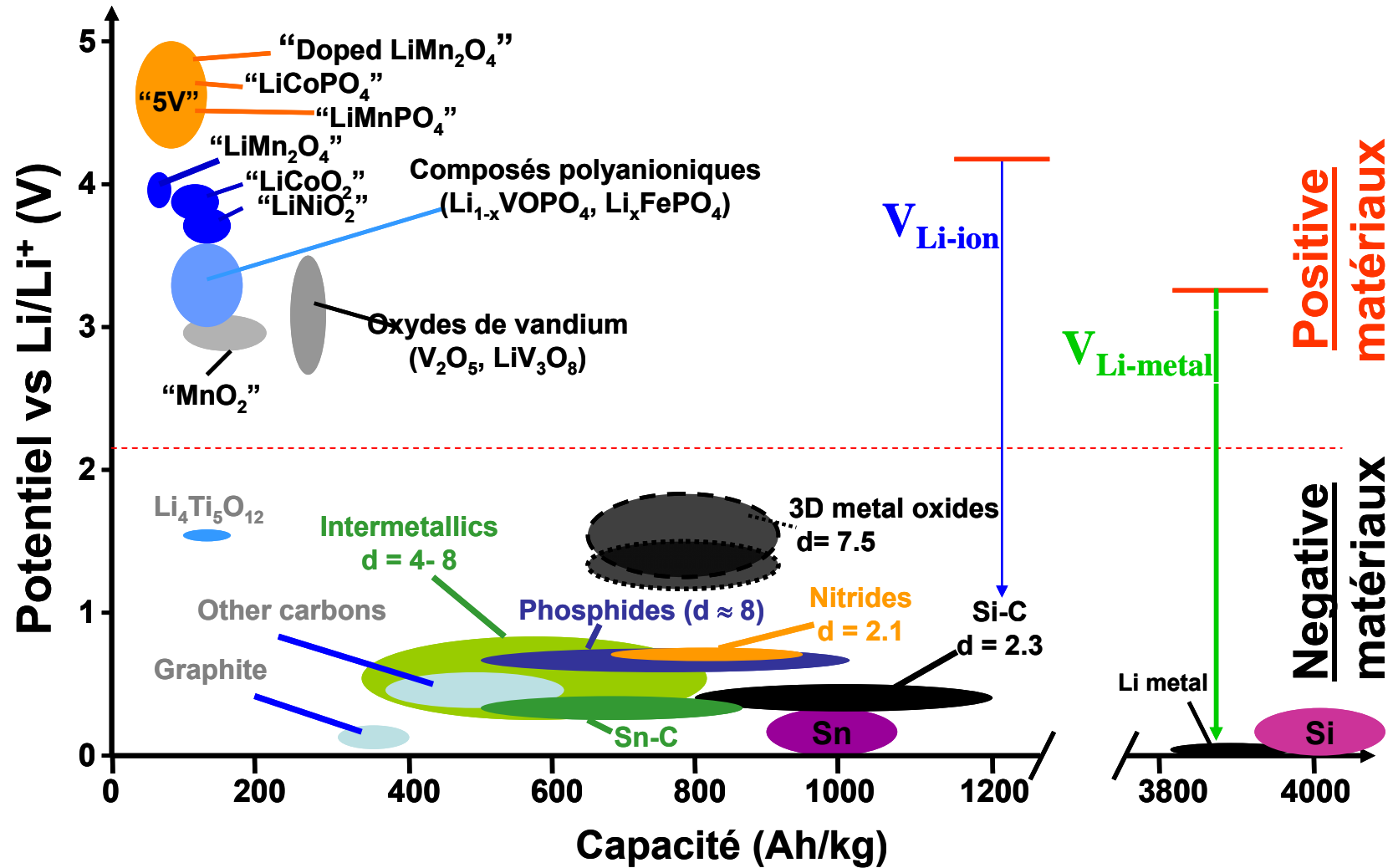
Capacité Spécifique : $\text{Ah/kg} = \frac{26,8 \times \Delta x}{M}$

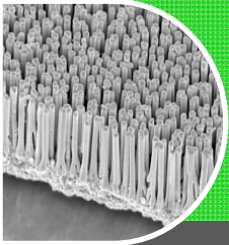
Nbr d' e⁻ ou Li⁺ (pointing to Δx)

Masse Molaire (kg) (pointing to M)

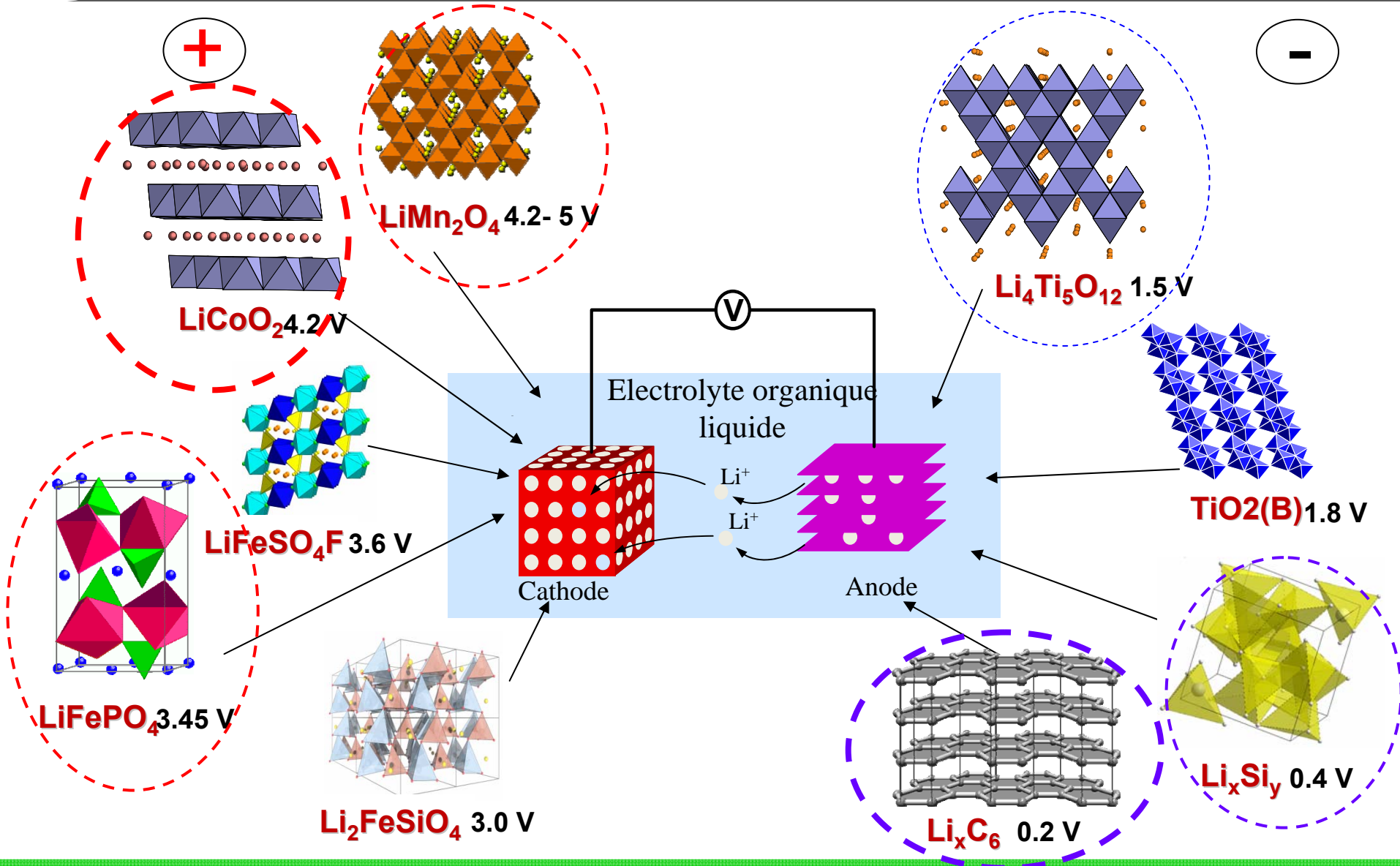


Recherche de nouveaux matériaux

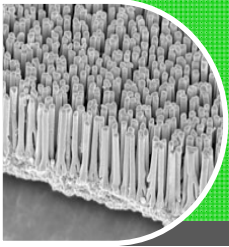




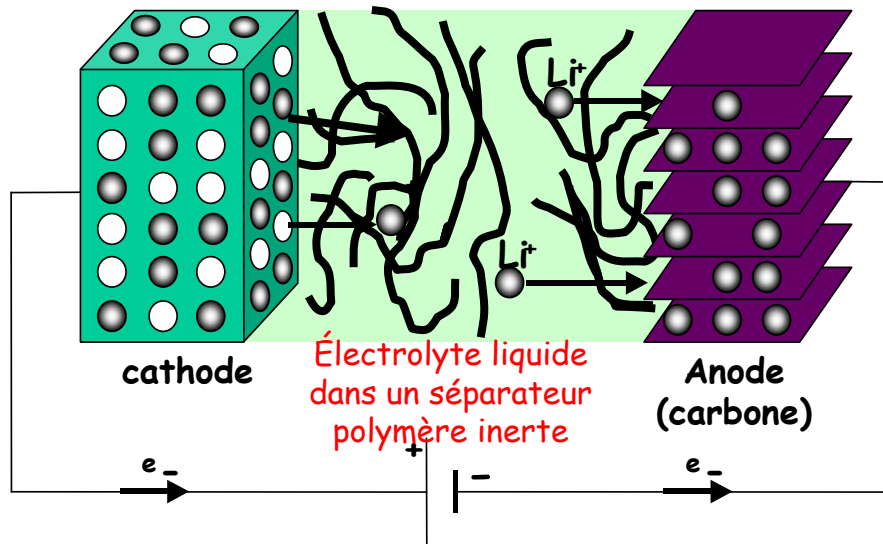
La technologie Li-ion: Une technologie versatile



La technologie plastique Li-ion développée en 1994

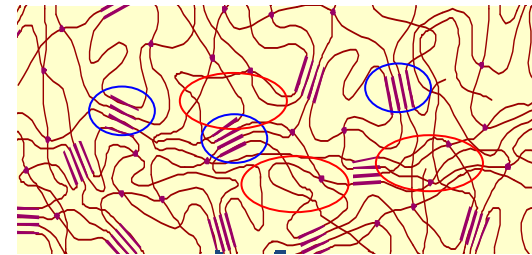


➤ Li-ion plastique (1994- Tarascon et al.)

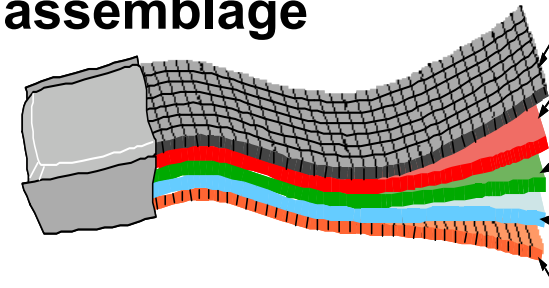


- ⊕ - bonne conductivité ionique
- fonctionnement à température ambiante
- ⊖ - perte d'énergie liée à l'anode en carbone

• L'électrolyte PVDF-HFP

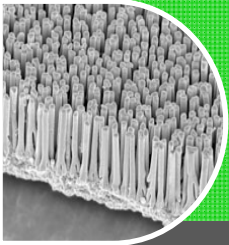


• L'assemblage

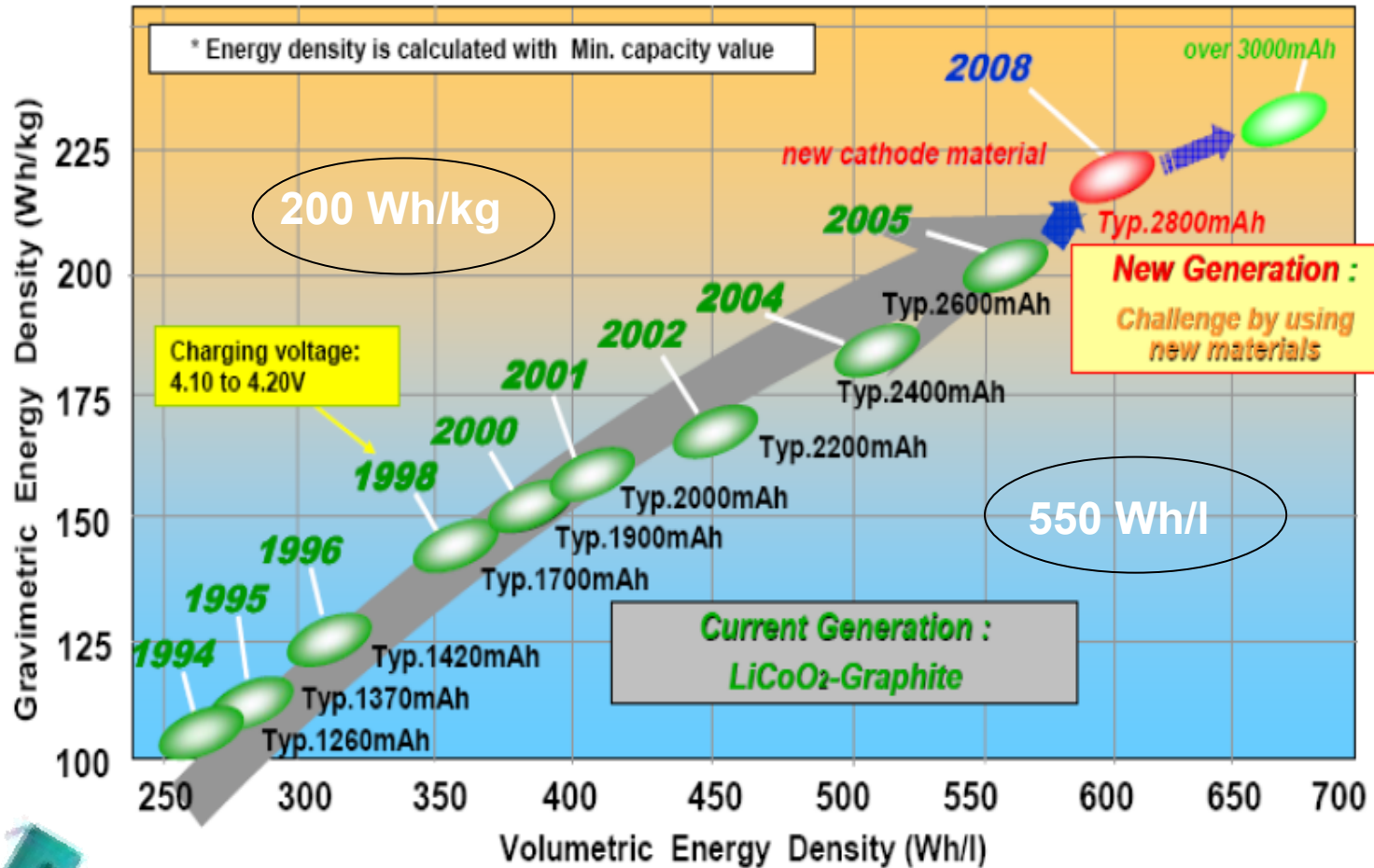


• Commercialisation 2007





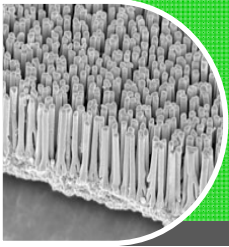
Performances actuelles de la technologie Li-ion



MWh batterie à ion Lithium

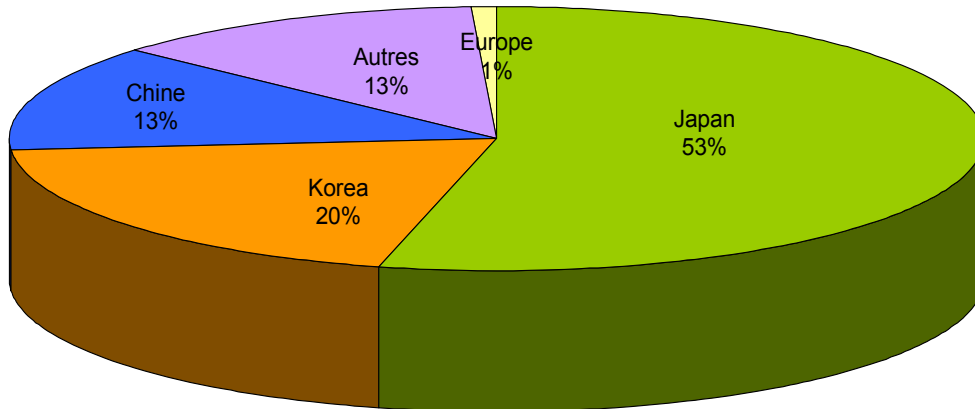


Batteries pour VE
30-100kWh

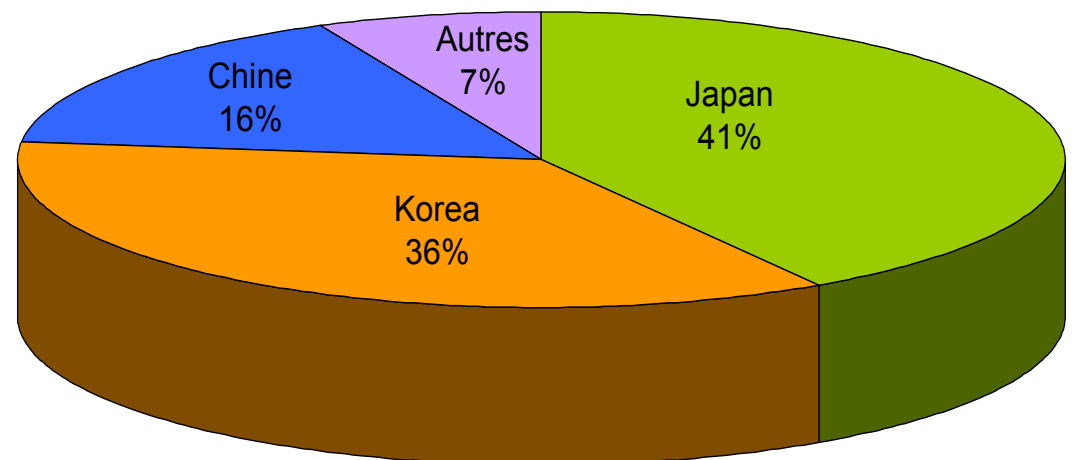


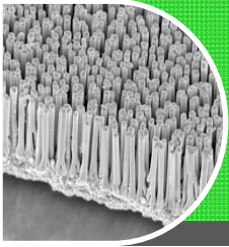
Un Marché dominé par l'Asie

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



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





Des batteries à ions Li dans les VEHs et EVs: à quand une large application?

➤ Largement médiatisé



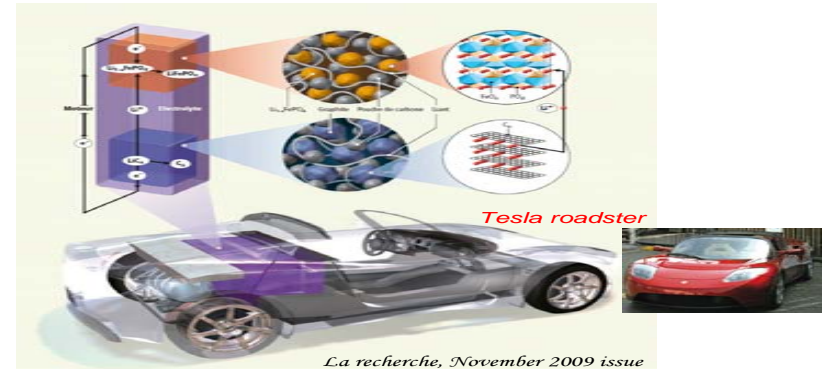
GM Volt



miEV / C0 / Lion



Bolloré Bluecar



➤ Nombreuses initiatives nationales et internationales

« Better
Place »



La Fluence

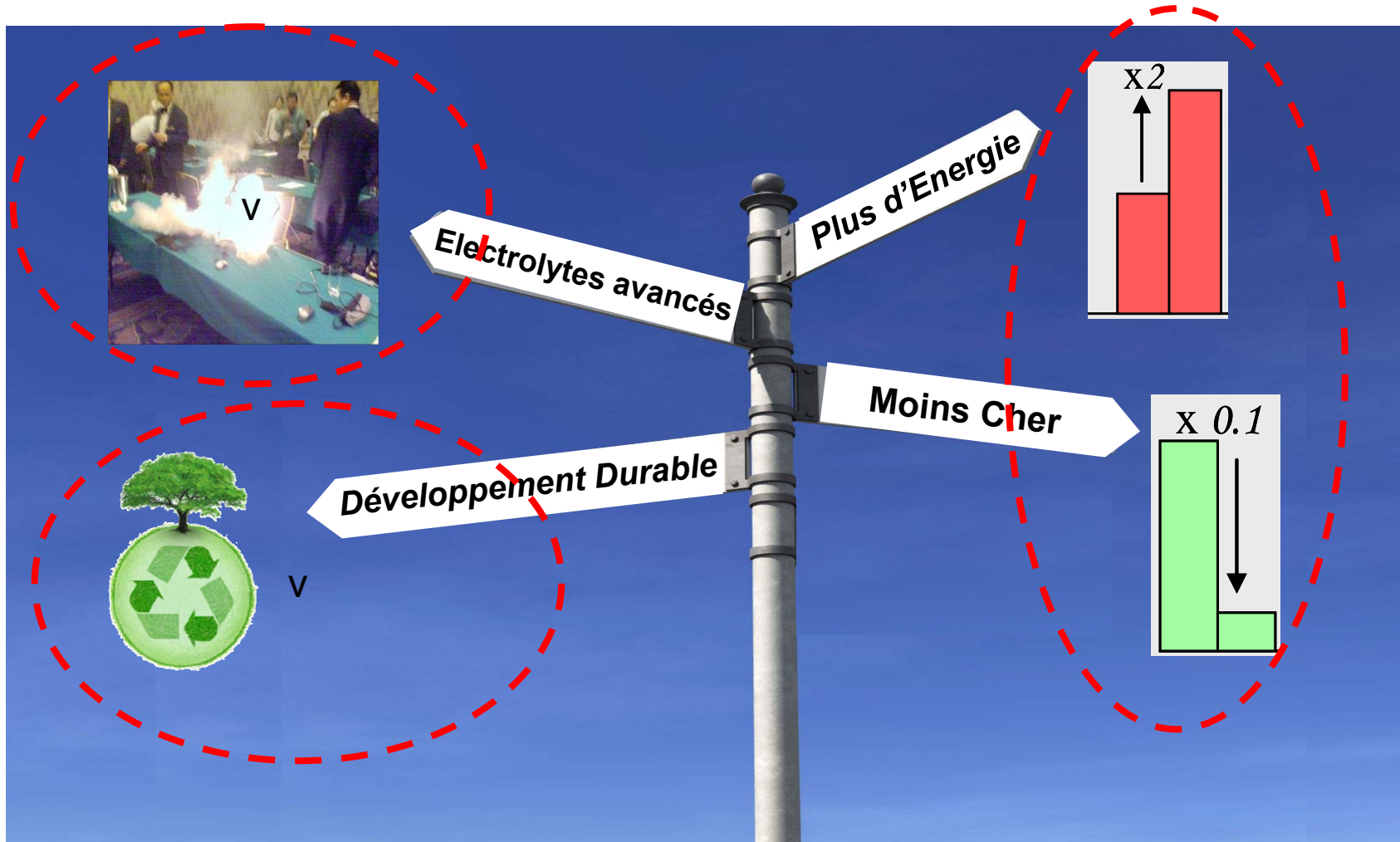
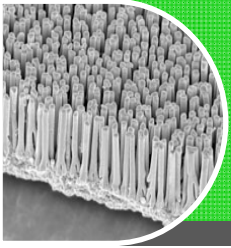


Leaf



➤ De nombreux fabricants de voitures sur les starting-blocks Déclarations fréquentes... mais constamment repoussées...

Quels sont les défis restants?



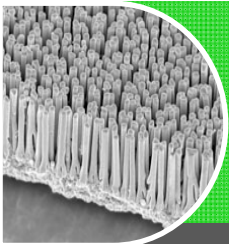
Li-ion technologie: Facteur sécurité

➤ Quelques incidents: Batteries "lance-flammes"

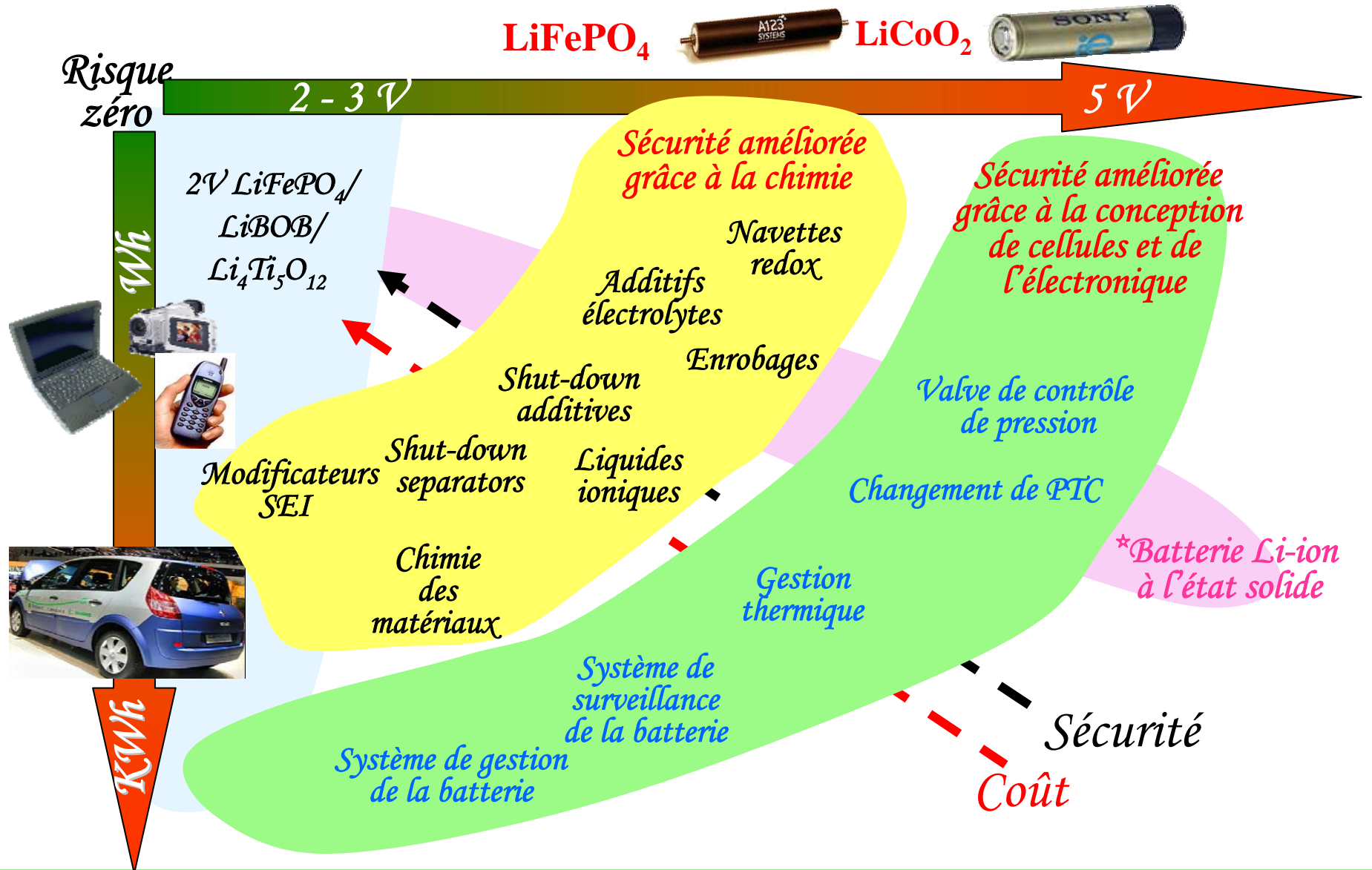
- Août 2006: Sony rappelle 6.5 millions de batteries

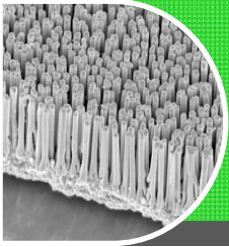


- Perte d'électrolyte
- Courts-circuits internes
- Incidents de fabrication
- Erreurs des utilisateurs



Approches pour augmenter la sécurité: Risque zéro n'existe pas





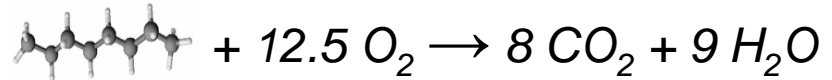
Véhicule thermique vs. véhicule électrique: Comment combler le gap Octane vs. Li-ion

➤ 500 Kms d'autonomie



500 km → ~ 100 kWh

6 L/100 km $\rho < 30\%$



(2010) 250 kg - 160 km

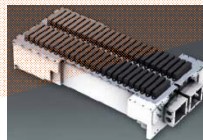
140 Wh/kg

700 kg

> 200 Wh/kg

500 kg

Accumulateurs
électrochimiques



Nouveaux systèmes
électrochimiques

> 500 Wh/kg

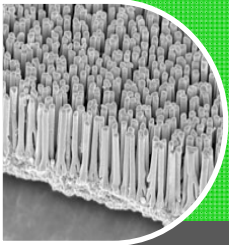
« Super-batterie »

< 200 kg

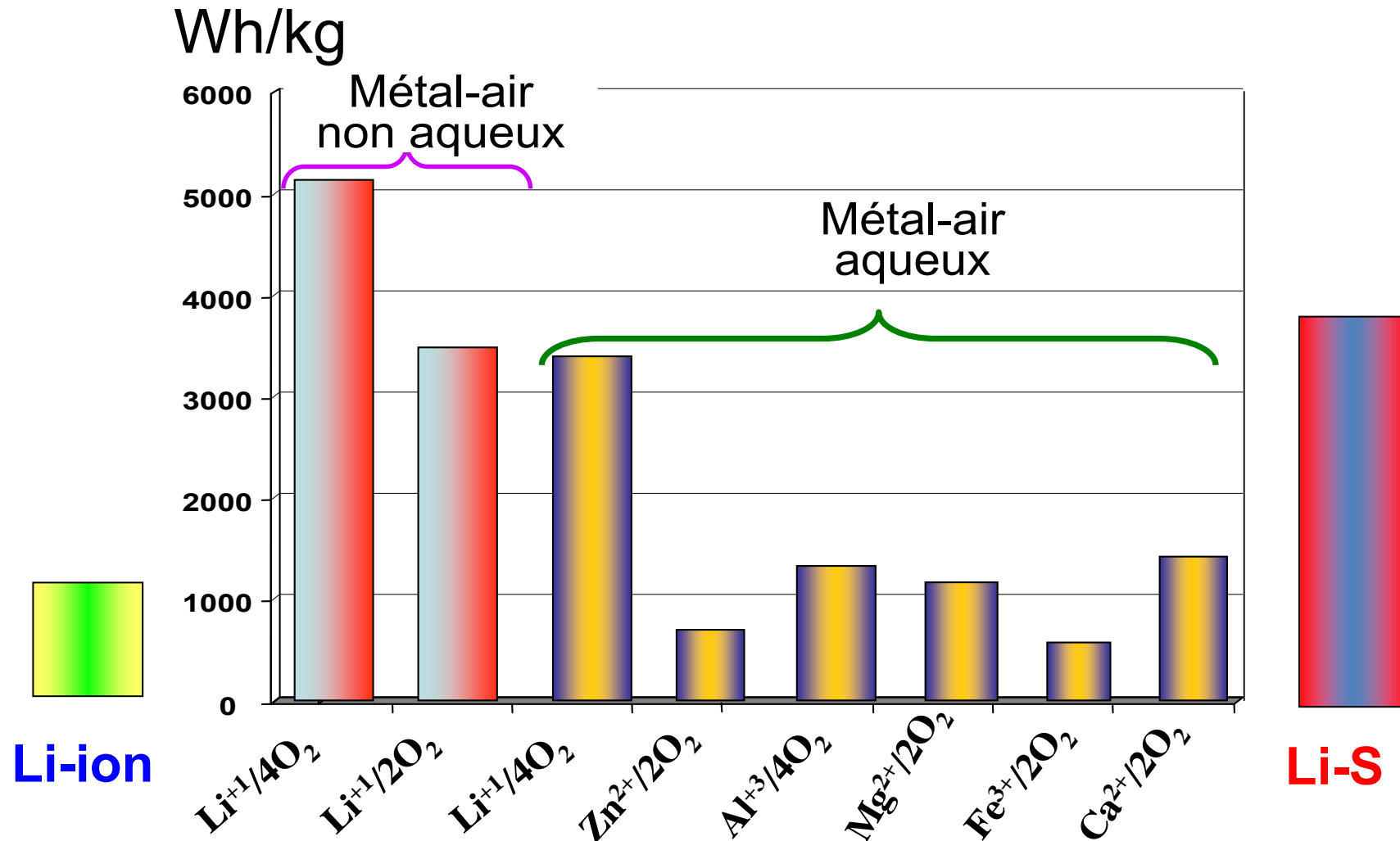
Quelles
Technologies
?????

Aujourd'hui

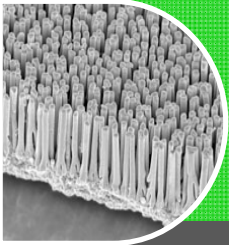
2020



Performances des systèmes métal-air vis-à-vis du Li-ion et Li-S

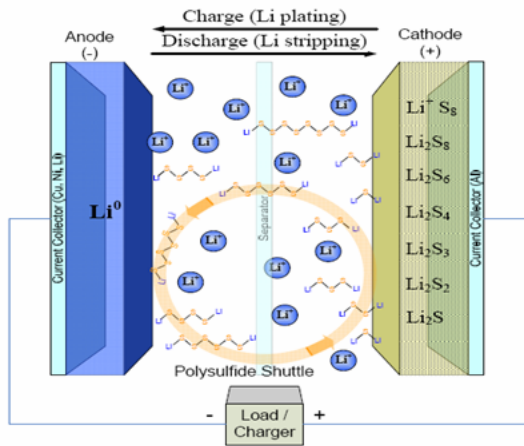


Les batteries Li-S (lithium-soufre) et Li-O₂ (lithium-air) ont le potentiel d'accroître les capacités de stockage des accumulateurs lithium-ion actuels.



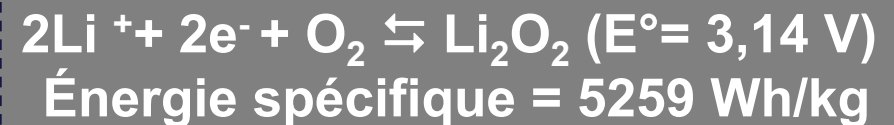
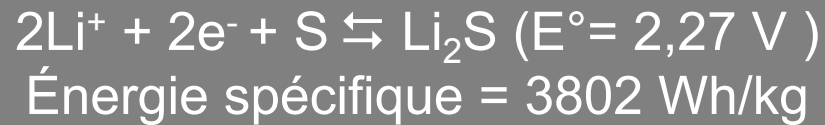
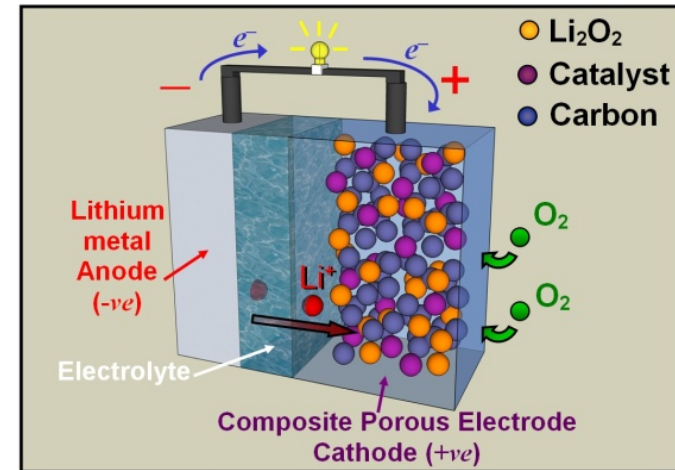
Comparaison des technologies Li-air et Li-S

Lithium-soufre



Matière première naturelle, abondante, peu coûteuse

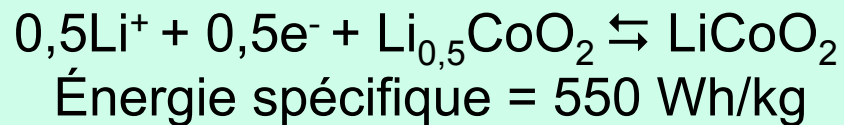
Lithium-oxygène



Facteur 10



≈ 380 Wh/kg



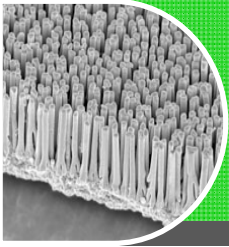
≈ 180 Wh/kg

x 3

Facteur 10

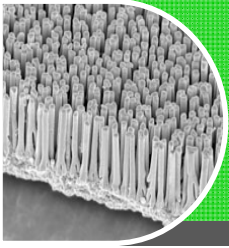


≈ 500 Wh/kg

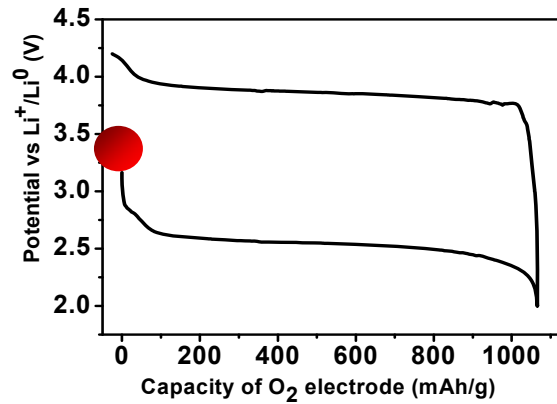
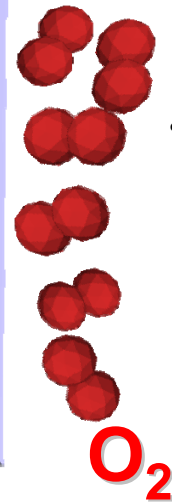
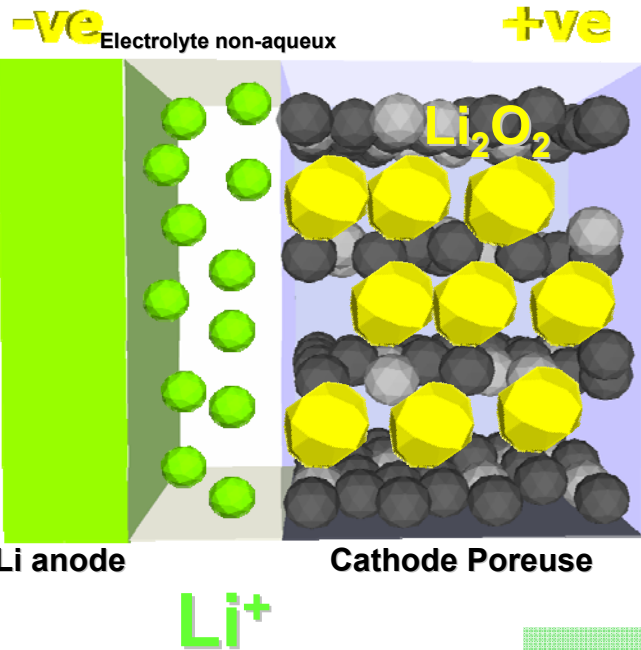


Comparaison des technologies Li-ion et Li-air

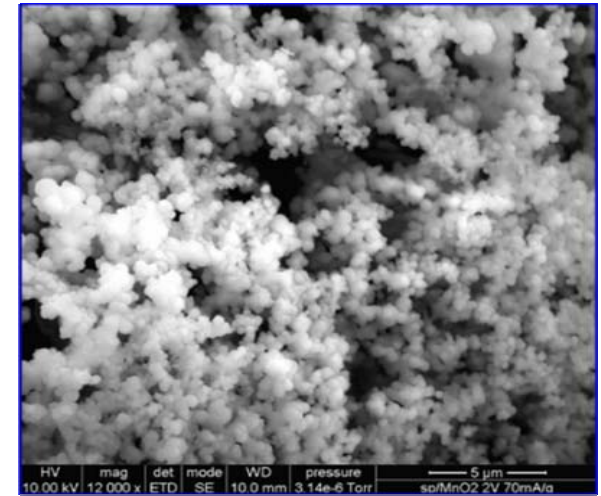
	Li-ion	vs.	Li-air
Cellule électrochimique			
Matière 1^{ère}	Embarquée dans la positive		Absorbée depuis l'environnement
Système	fermé		ouvert
État initial	« déchargé »		« chargé »
Réaction électrochimique	$\text{LiCoO}_2 \rightleftharpoons 0,5\text{Li}^+ + 0,5\text{e}^- + \text{Li}_{0,5}\text{CoO}_2$		$2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{O}_2 \downarrow$
Capacité	Limitée par la quantité de Li extraite du matériau cathodique		Limitée par la quantité de Li_2O_2 formée
Développement durable	non		oui



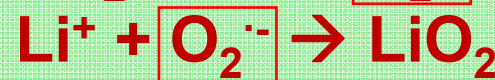
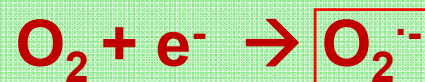
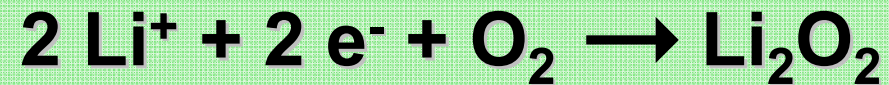
Décharge

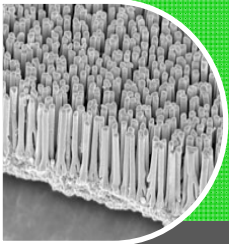


Positive = composite poreuse



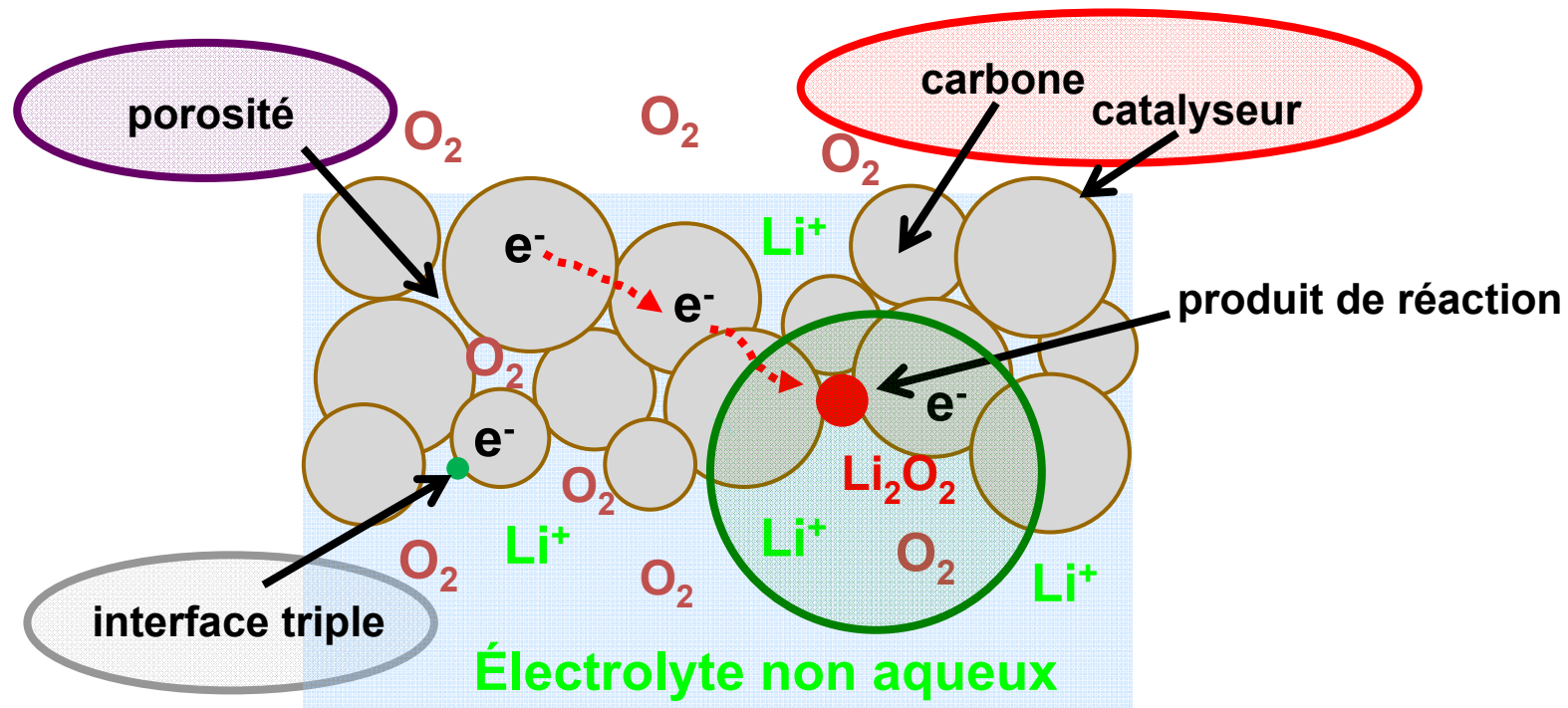
Réaction :



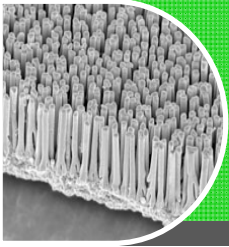


L'électrode à air

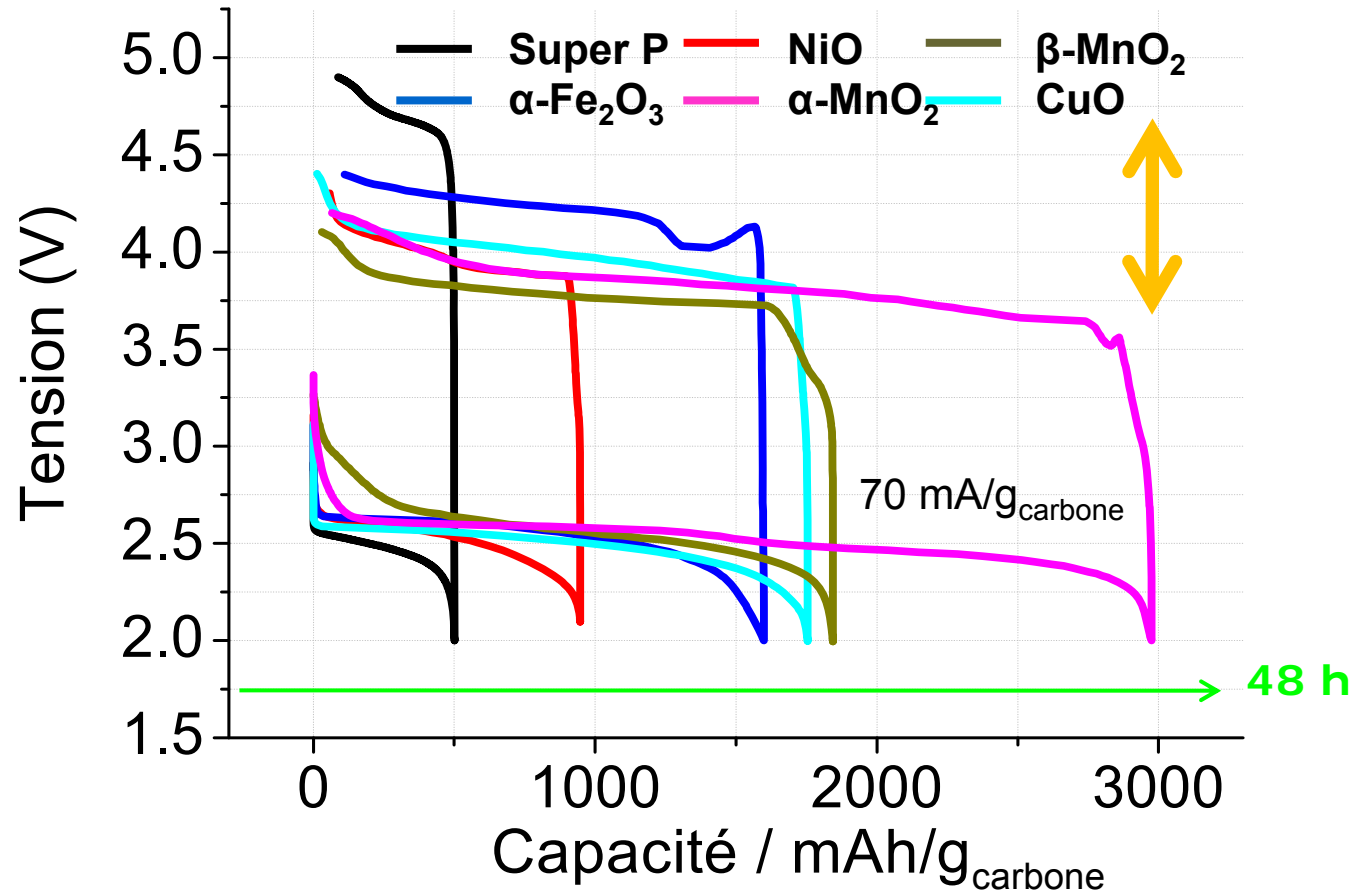
➤ Architecture de l'électrode à air



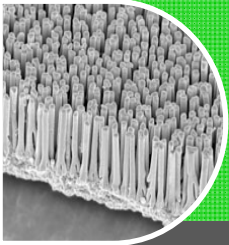
Améliorer la cinétique de la réaction: Rôle du catalyseur



Choix du Catalyseur

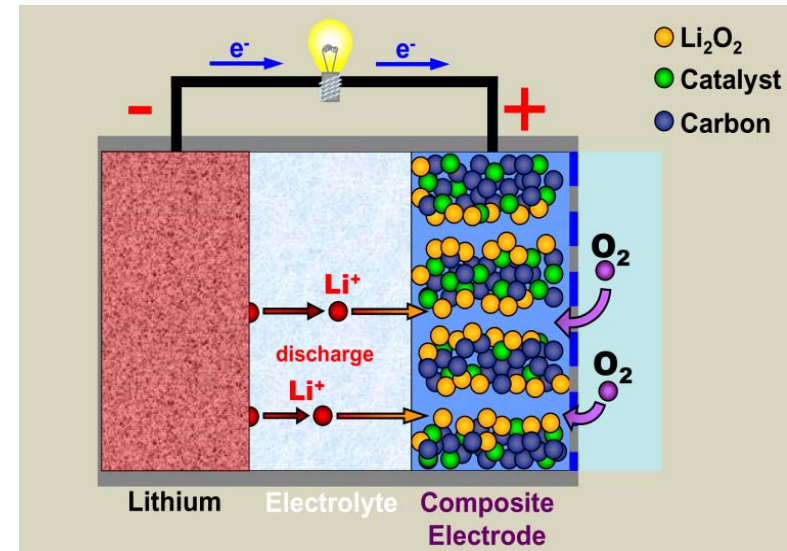
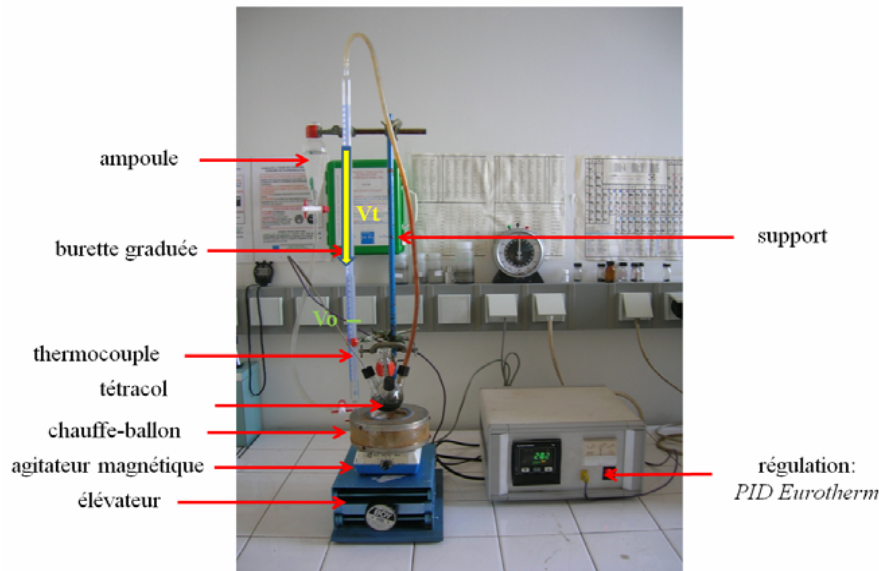
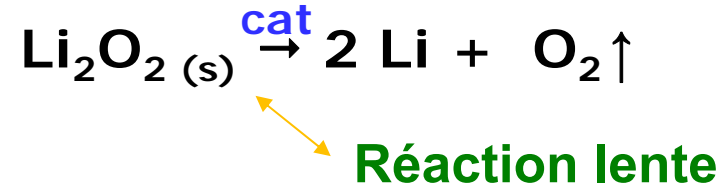
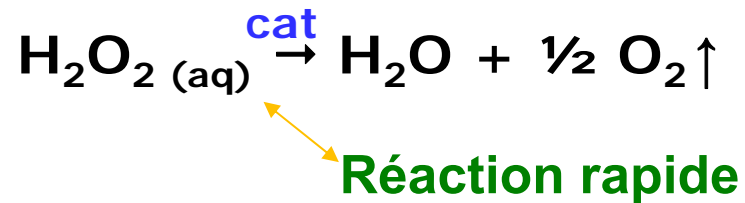


Peut-on mettre au point une méthode rapide de sélection du catalyseur?

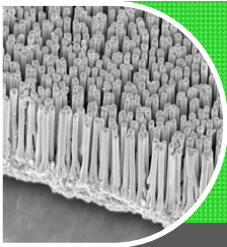


Méthode d'écrantage rapide de catalyseurs pour l'électrode Li-air: Rôle du catalyseur

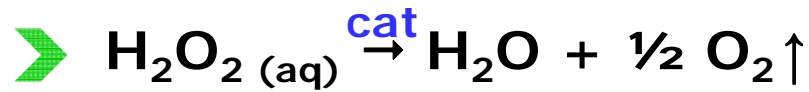
Interface triple solide-gaz-liquide



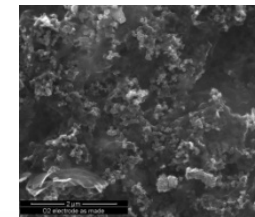
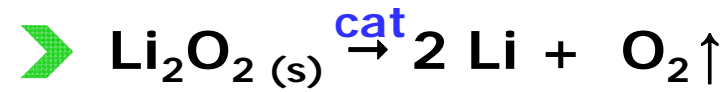
➤ **détermination rapide de l'activité catalytique d'un matériau vis-à-vis de la décomposition d'un peroxyde**



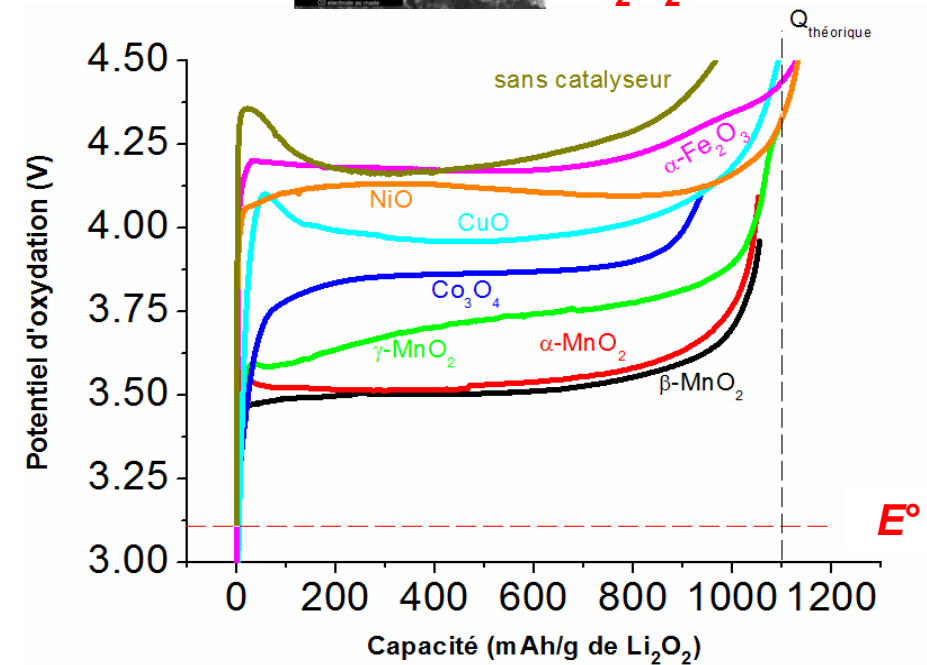
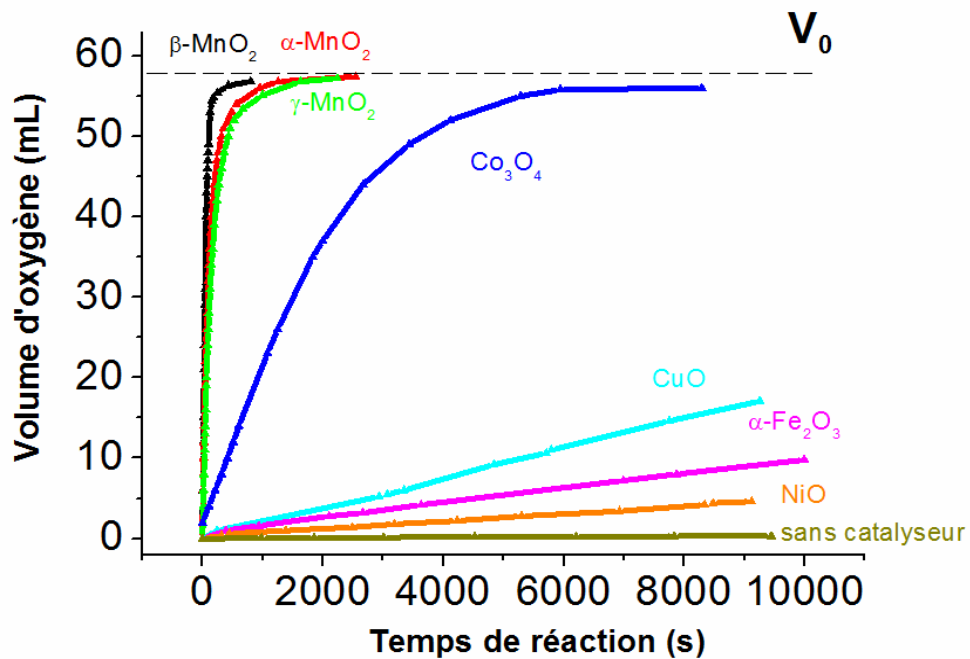
Étude de la cinétique de la réaction: Rôle du catalyseur

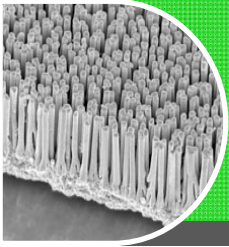


Catalyseur
H₂O₂

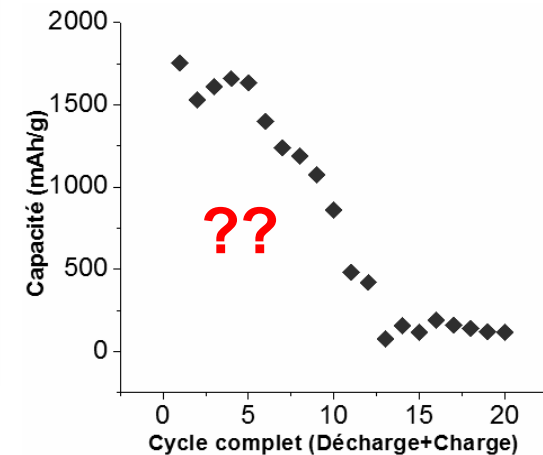
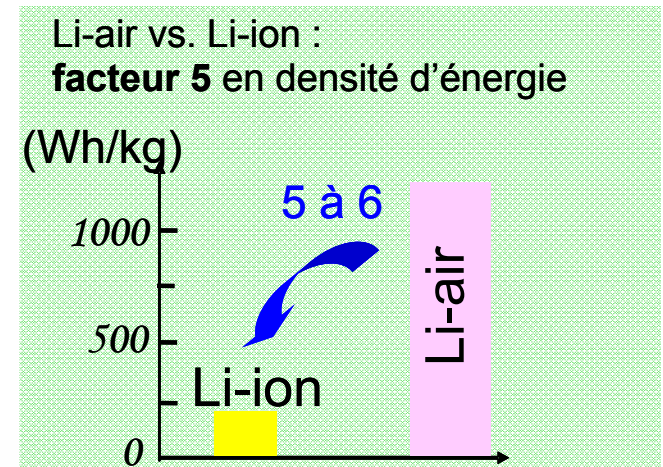
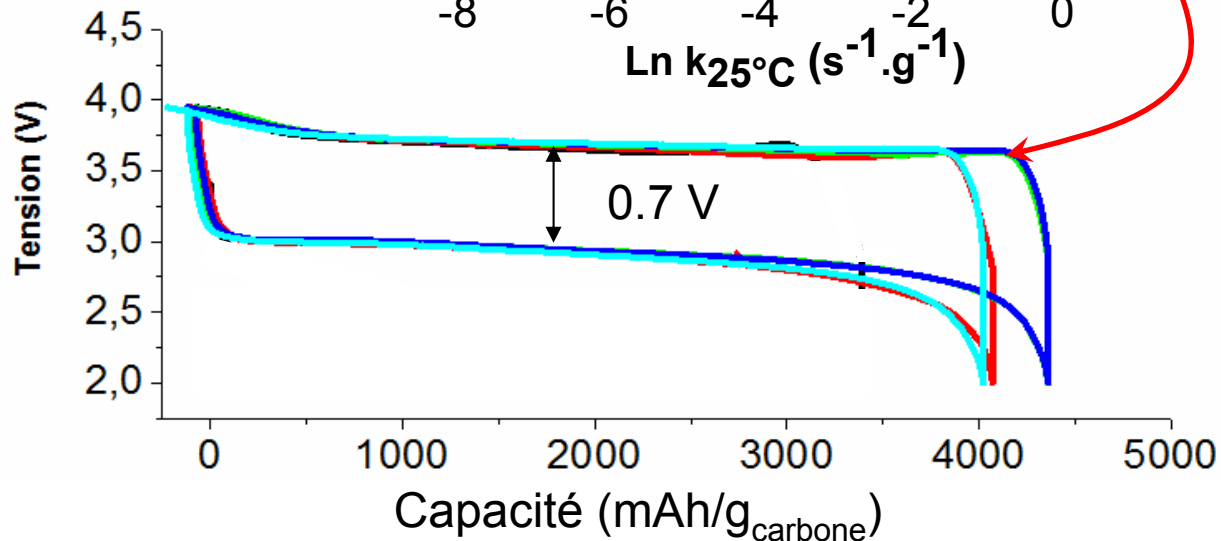
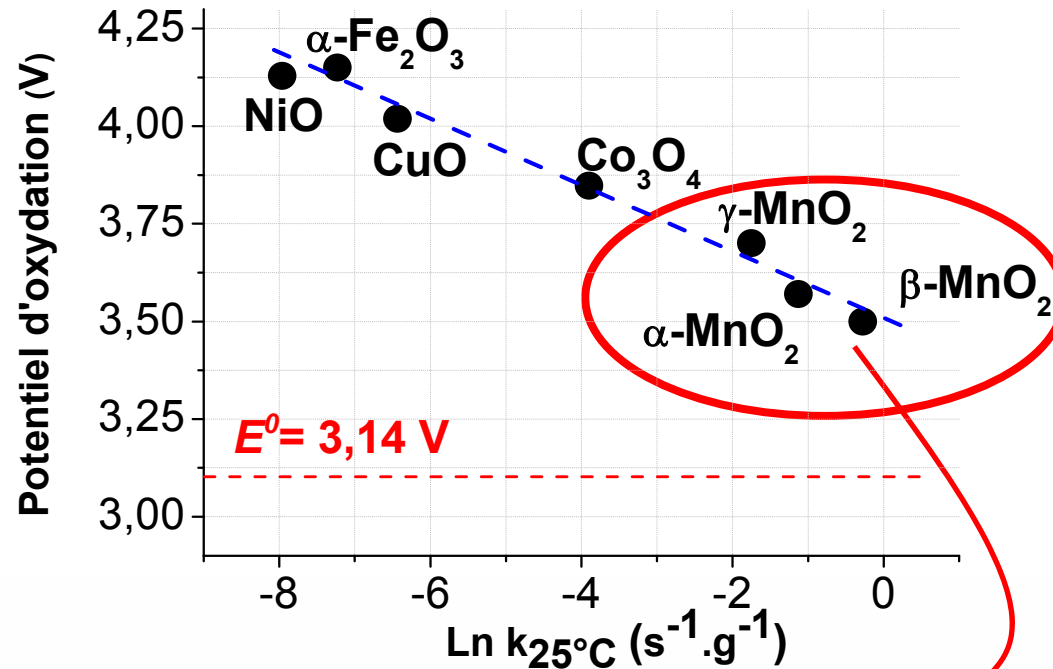


Catalyseur
Carbone SP
Liant
Li₂O₂

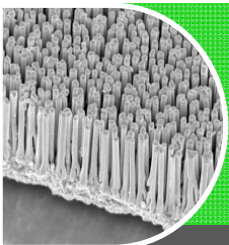




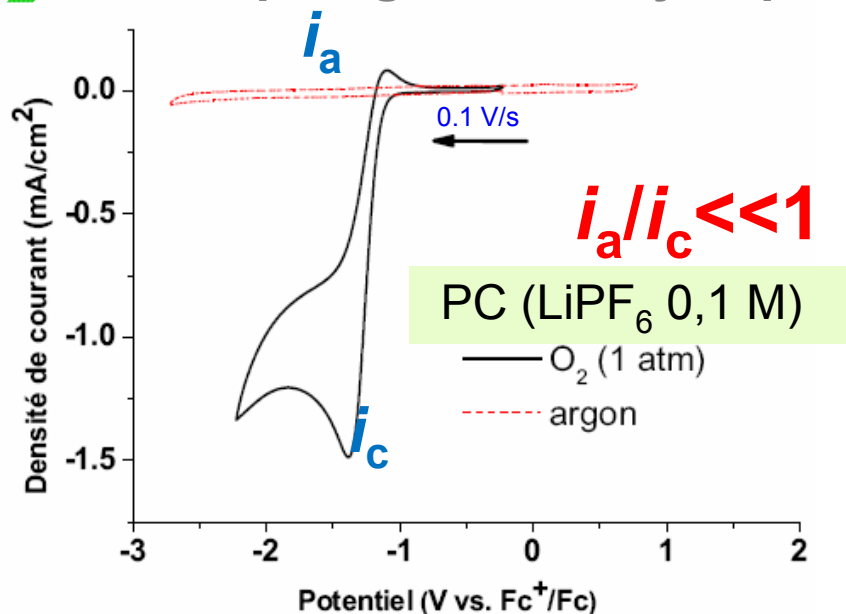
Effet du catalyseur α - MnO_2 sur la polarisation de l'électrode Li-air



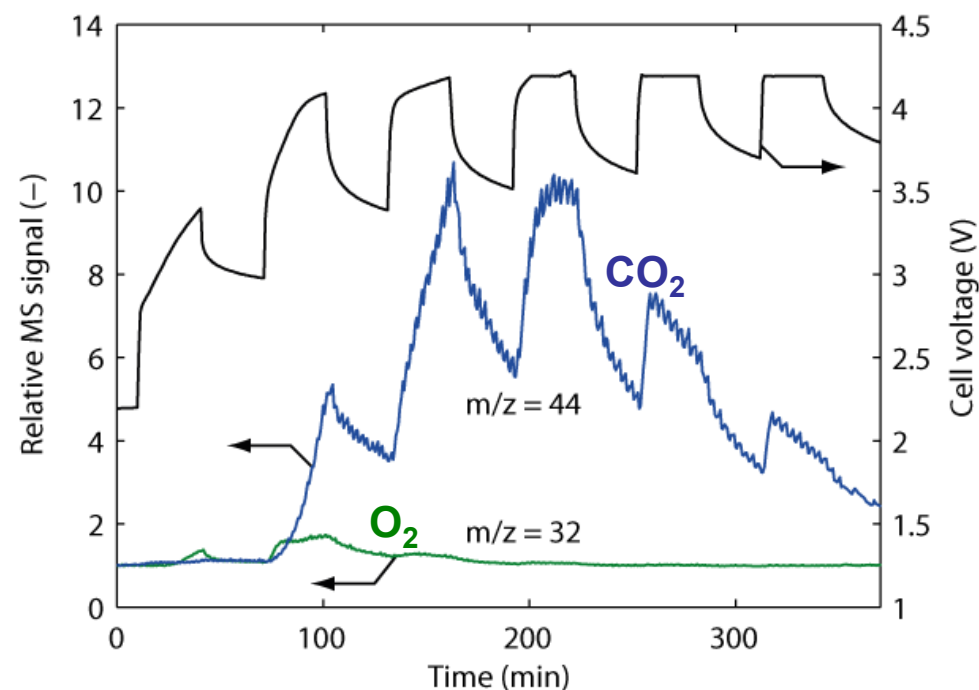
Tendon d'Achille de ces systèmes: L'électrolyte



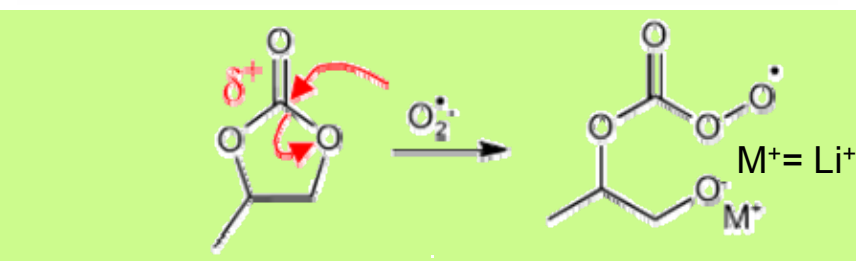
➤ Voltampérogrammes cycliques



➤ Suivi de la charge d'une électrode déchargée en présence de PC-LiPF₆ par Spectrométrie de masse

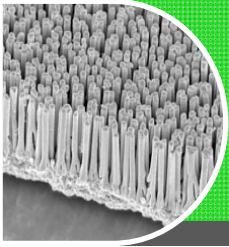


Électrolyte instable



Attaque nucléophile de O₂^{•-} → Ouverture du cycle PC → Formation de carbonates

Maîtriser l'ion superoxide O₂^{•-} = Approche enzymatique



Qu'en est-il du Lithium?

lepoint

20/08/2009

Le lithium, un métal que le monde va s'arracher

Libération.fr

01/06/2009

Bolivie: sur un baril de lithium

L'Expansion

vendredi 24 avril 2009

L'Amérique du Sud se veut l'«Arabie Saoudite du futur» !

THE WALL STREET JOURNAL.

February 3, 2009

Peak Lithium: Will Supply Fears Drive Alternative Batteries?

The Seattle Times

Tuesday, February 3, 2009

Bolivia: The Saudi Arabia of lithium?

➤ Ressources: locations



13 Millions de tonnes

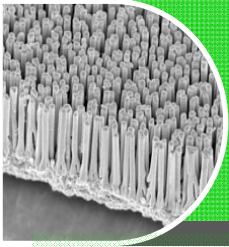
2 sources principales :

- ✓ dépôts salins
- ✓ Minerais

➤ Autres ressources

- ✓ Eau de mer (0.2 ppm)

➤ Recyclage?



Heritage de Jules Verne

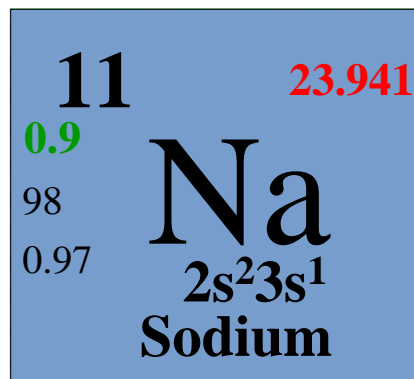
- Le Sodium ?
- Oui Monsieur. **Le sodium seul se consomme et la mer me le fournit elle-même.** Je vous dirai en outre que **les piles au sodium doivent être considérés comme les plus énergiques...**

"20 000 lieues sous les mers (1869)"



➤ Coût

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



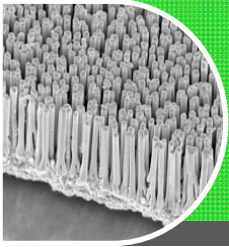
➤ Ressources

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

➤ Performances

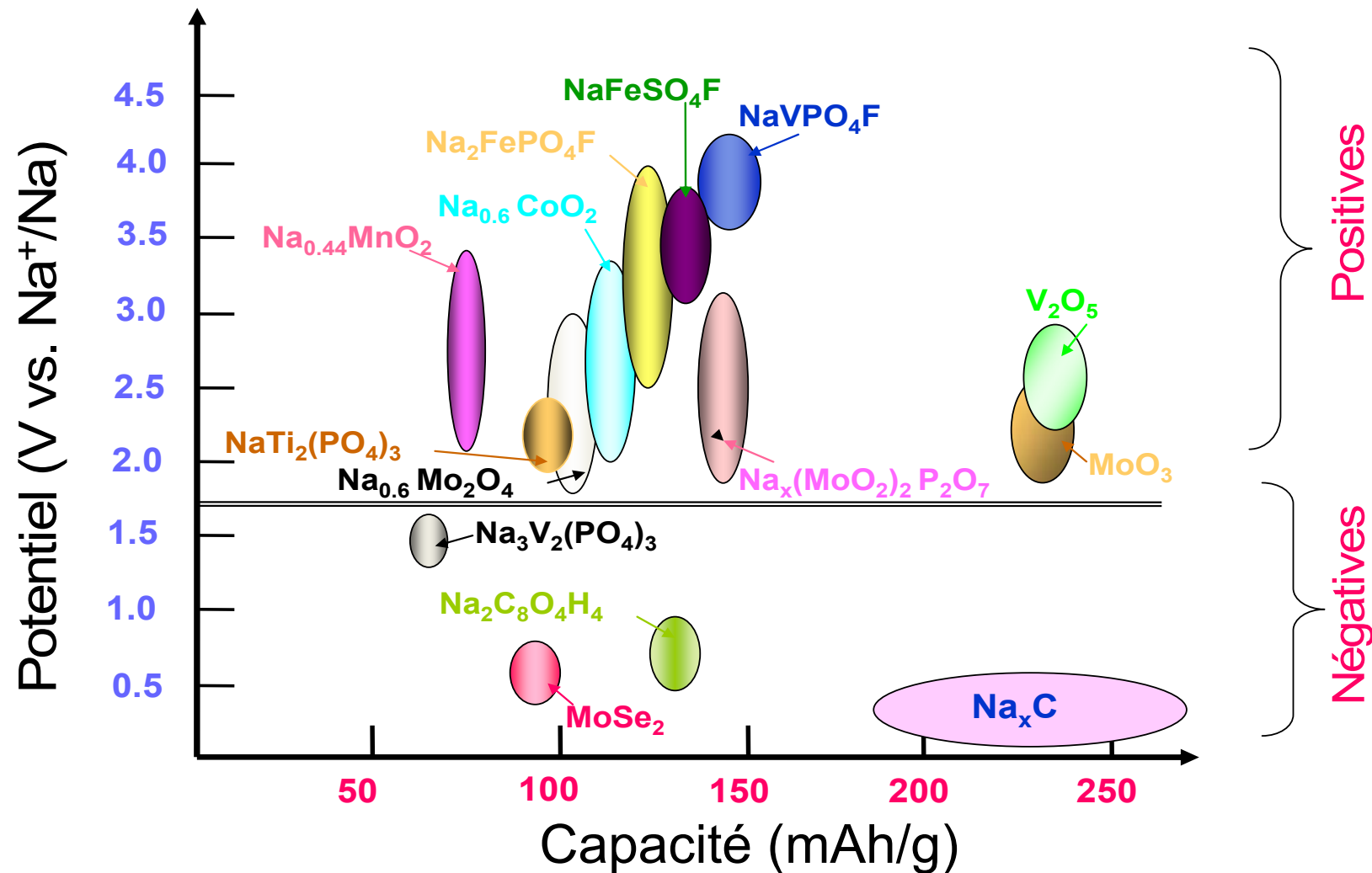
	Li	Na
Potentiel d'électrode (V) →	-3.04	-2.71
Capacité d'électrode mAh/g) →	3860	1166

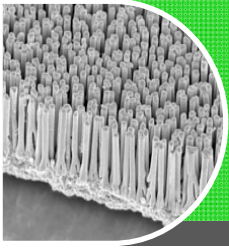
Performances < au lithium, mais répondent au développement durable



Des batteries Li-ion aux batteries Na-ion

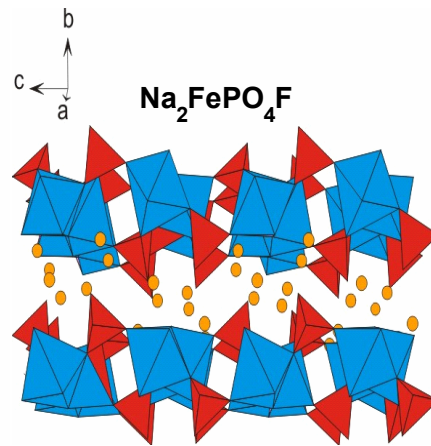
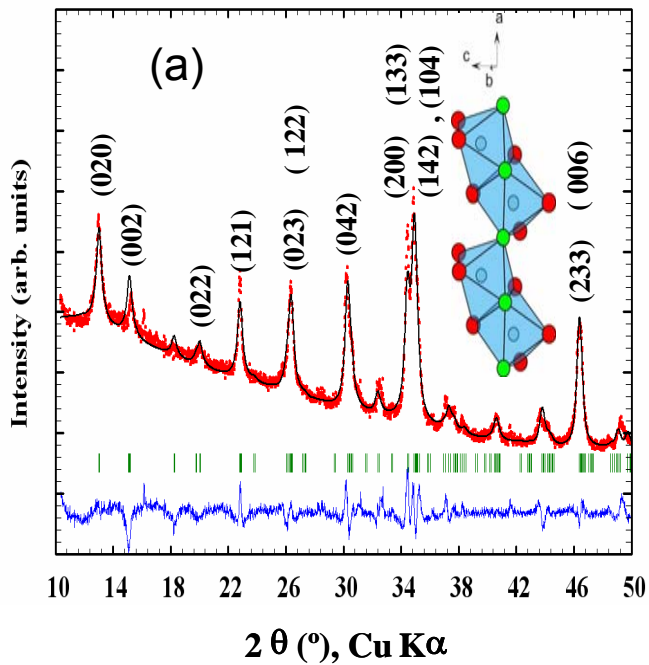
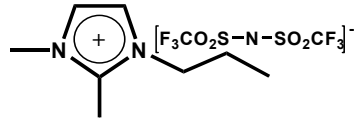
➤ Un problème de matériaux: Synthèse

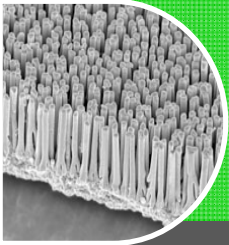




Des batteries Li-ion aux batteries Na-ion

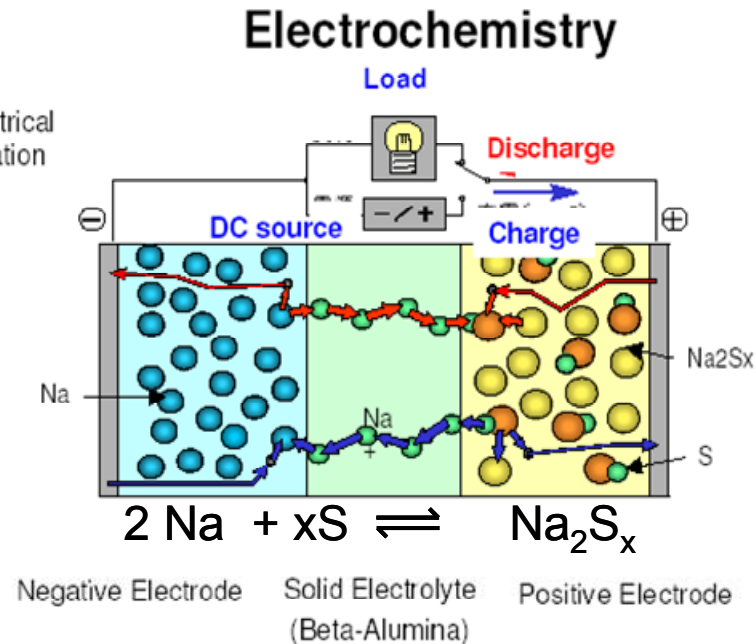
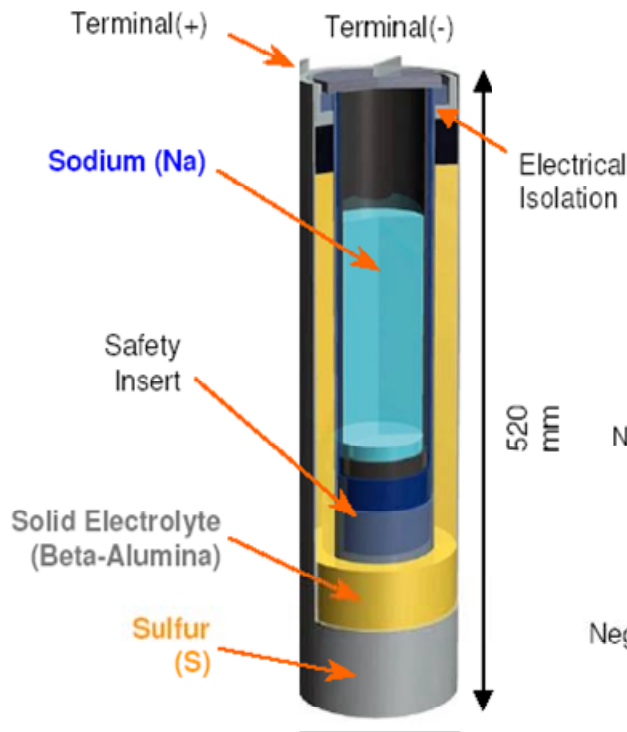
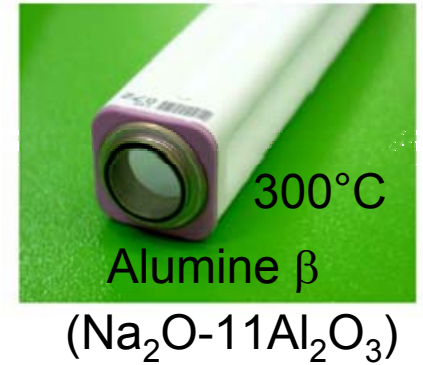
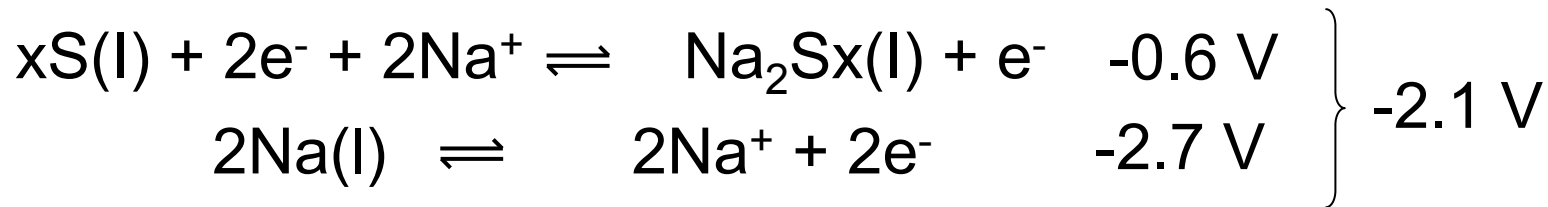
➤ Matériaux d'insertion de Sodium





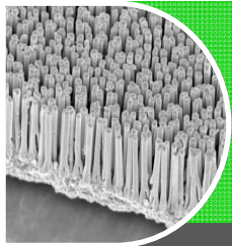
La technologie Na-S: un système haute température

➤ La batterie Na/S: Réactions



Performances (Na/S)

- 90-110 Wh/kg
- 400 Wh/l
- 600 cycles
- Temp: 300°C
- Matériaux de faible coût



La batterie Na-S haute température

La plus convoitée pour applications réseaux

Leader Mondial: NGK

- Systèmes de 4.2 MW et 8 MW installés à Hitachi et Tokyo
 - 58 MWh d'énergie



- Lissage d'énergies photovoltaïques ou éoliennes



2 MW



34 MW

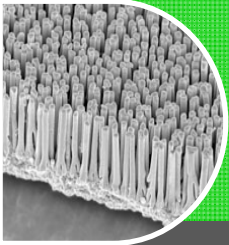
1.2 MW, 7.2 MWh Distributed Energy Storage System in Chemical Station, North Charleston

12kV / 480V Transformer PCS NAS Battery

Started Operation on June 25th, 2006

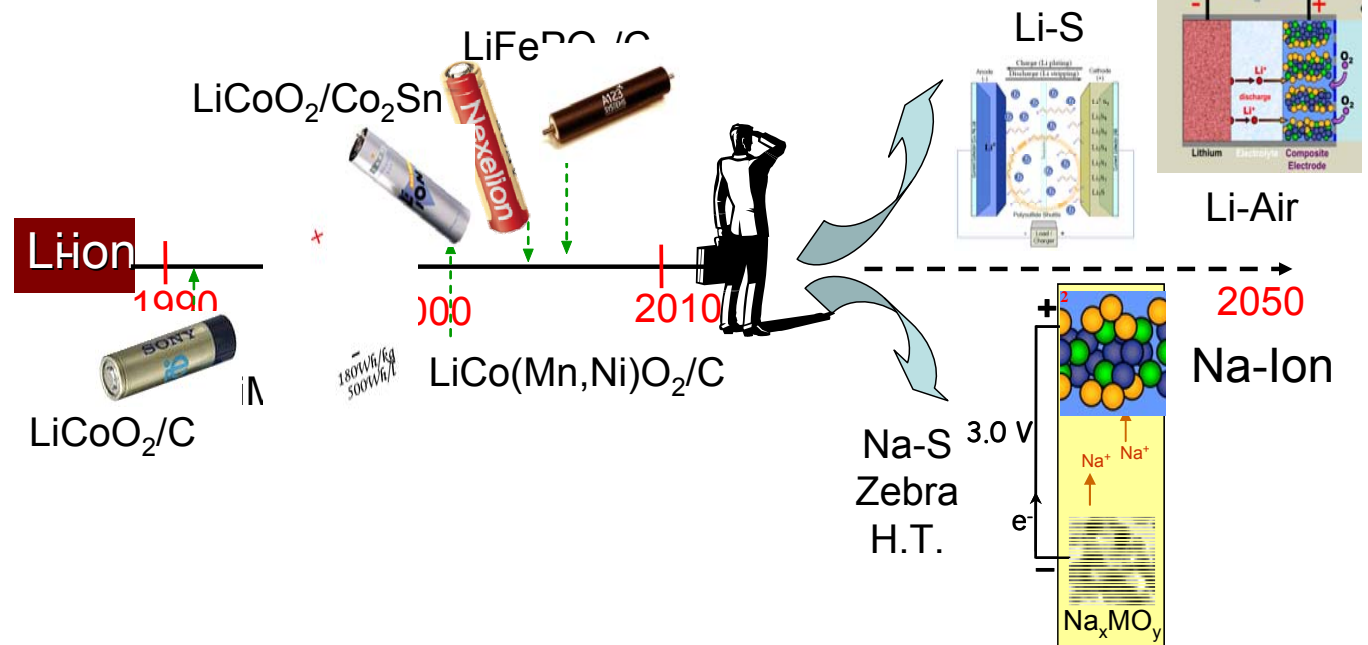
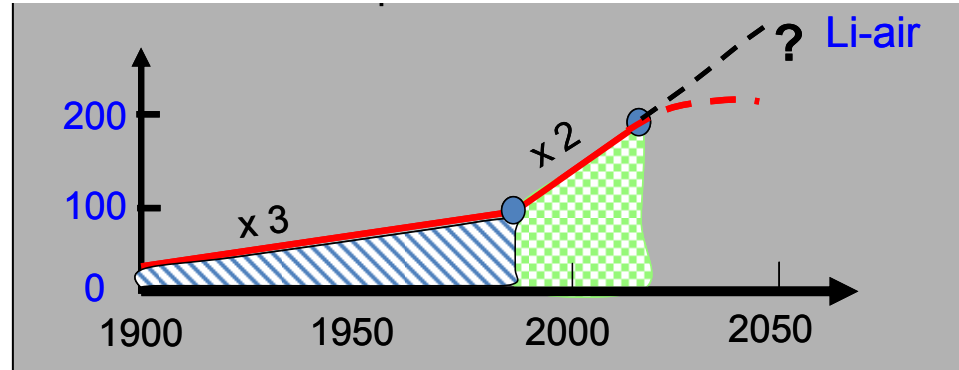
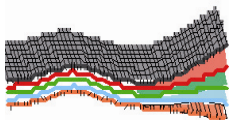
AEP APPALACHIAN POWER
A unit of American Electric Power

NGK Insulators Ltd
S&C Electric Co.
DOE / SANDIA

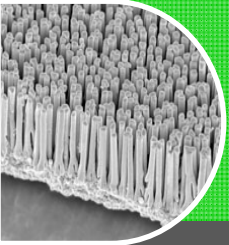


Conclusions

- 1801 Alessandro Volta (Cu/Zn)
- 1859 Batteries au Pb
- 1899 Ni-Cd
- 1973 Li-métal
- 1975 Ni-MH
- 1978 Li-ion concept
- 1979 Li-metal Polymère
- 1990 Li-ion → Sony (commercialisation)
- 2000 Li-ion plastique → Telcordia



Progrès lents mais conséquents



Aujourd'hui

Technologie à ions Li
(liquide ou plastique)



Conversation
radiotéléphonique

Changement

