



DINER-DEBAT du 17 Novembre



Enjeux et défis du stockage électrochimique de l'énergie

J.M. Tarascon



COLLÈGE
DE FRANCE
— 1530 —



ENERGIE
RS₂E

Contexte énergétique actuel

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

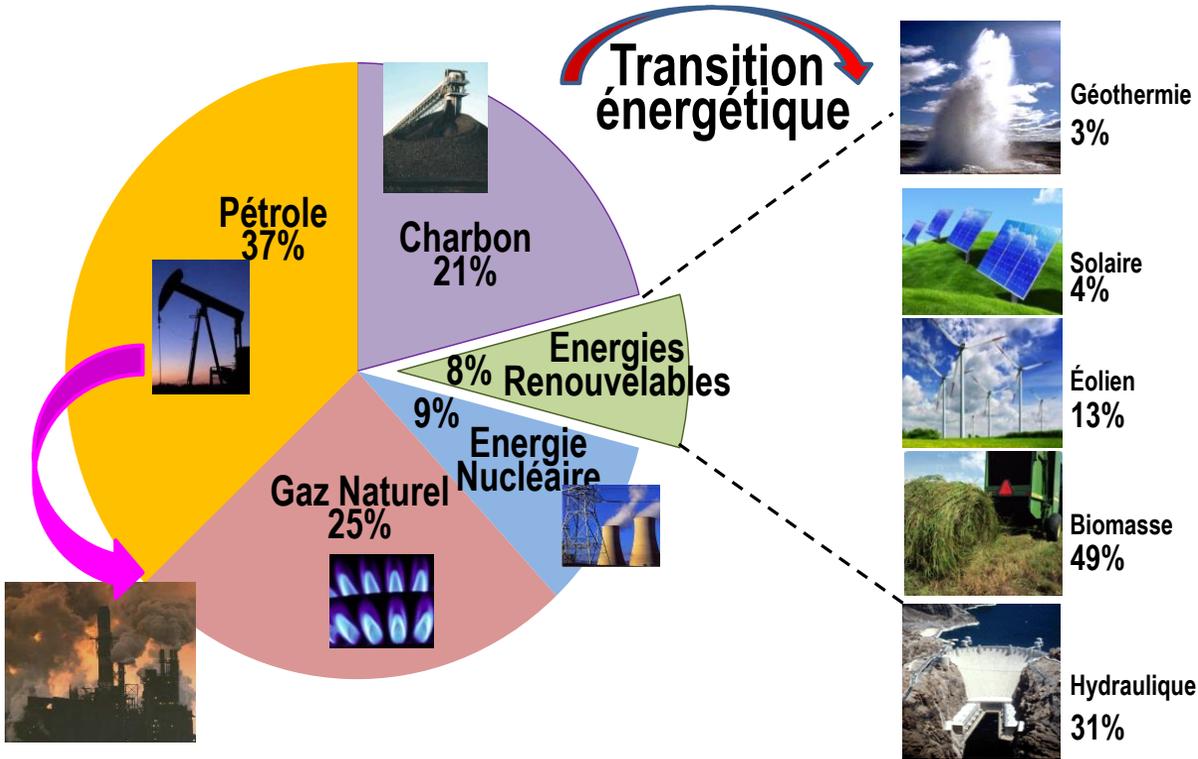
1. ENERGIE
2. EAU
3. NOURRITURE
4. ENVIRONNEMENT
5. PAUVRETE
6. TERRORISME & GUERRE
7. MALADIES
8. EDUCATION
9. DEMOCRATIE
10. POPULATION



2003	6.3	milliards d'habitants
2050	10	milliards d'habitants

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

(14 TW) → (28 TW)



Utilisation des énergies renouvelables



Gestion, transport, stockage et conversion



Stockage de l'énergie: un autre défi du 21^{ème} siècle

Améliorer-inventer de nouvelles technologies de stockage

Applications
réseau

Pour mieux gérer
les ressources en énergies
renouvelables de notre planète



Vent Soleil Marées

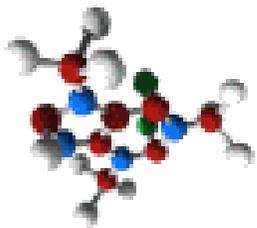
MWh

Applications
transport

Pour favoriser le
développement
de véhicules électriques



Électrique



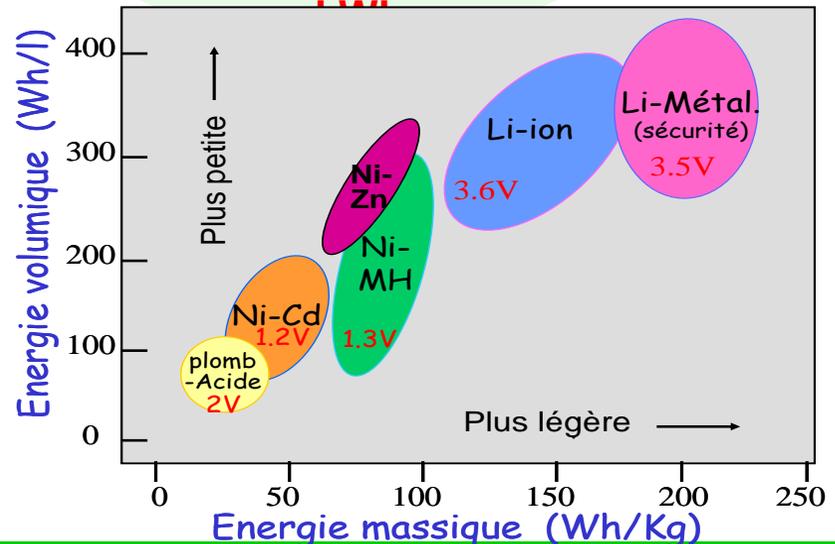
Chimique



Batteries

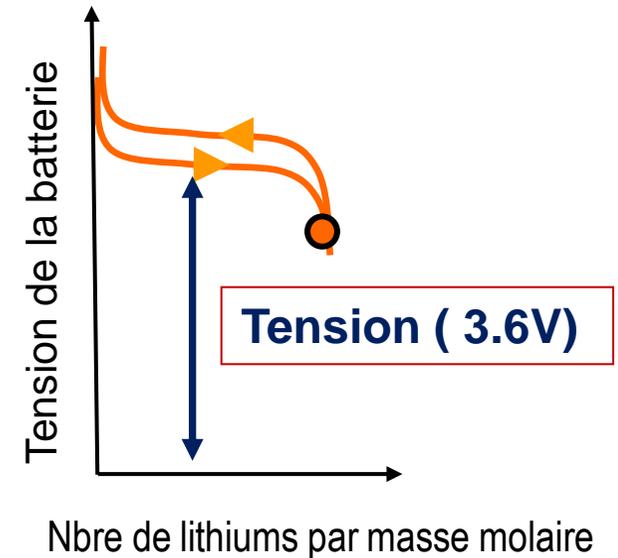
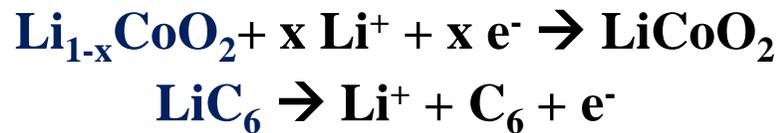
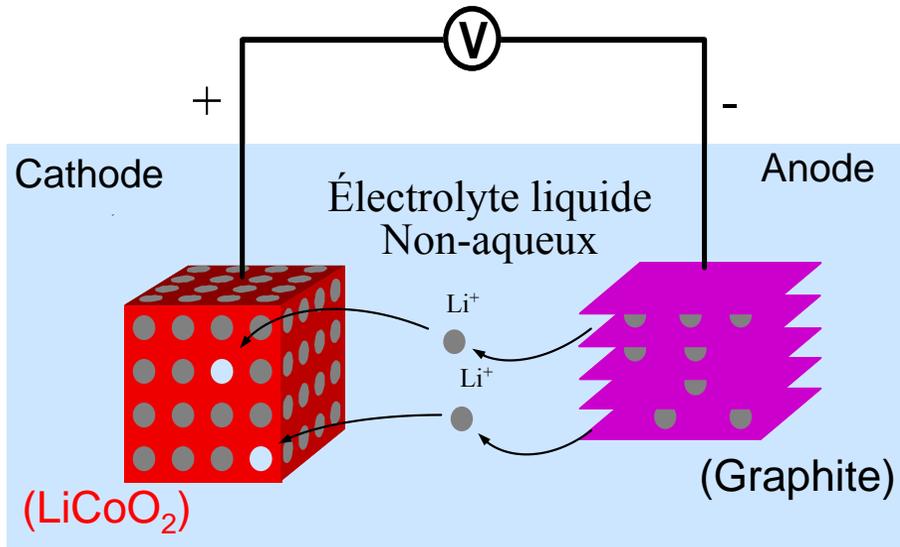


Électrique



Principe de fonctionnement de la technologie à ions

Concept (1980) ↔ Commercialisation: Sony (1990)



Capacité (mAh/g)

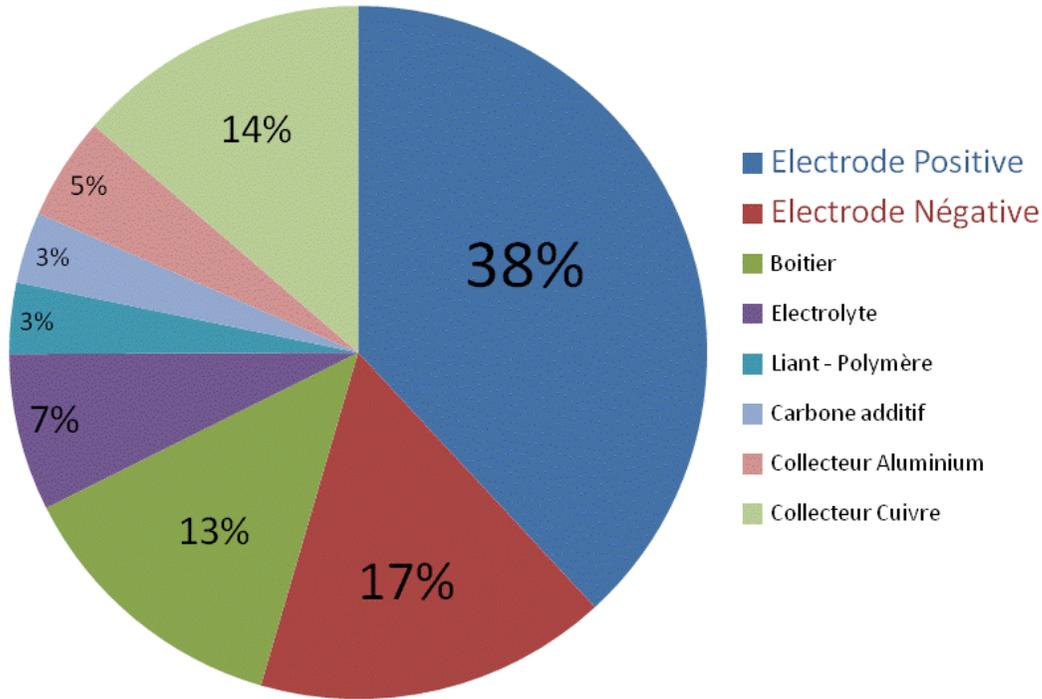
Capacité spécifique : $\text{Ah/kg} = \frac{26,8 \times \Delta x}{M}$

Nbr d' e⁻ ou Li⁺ (pointing to Δx)

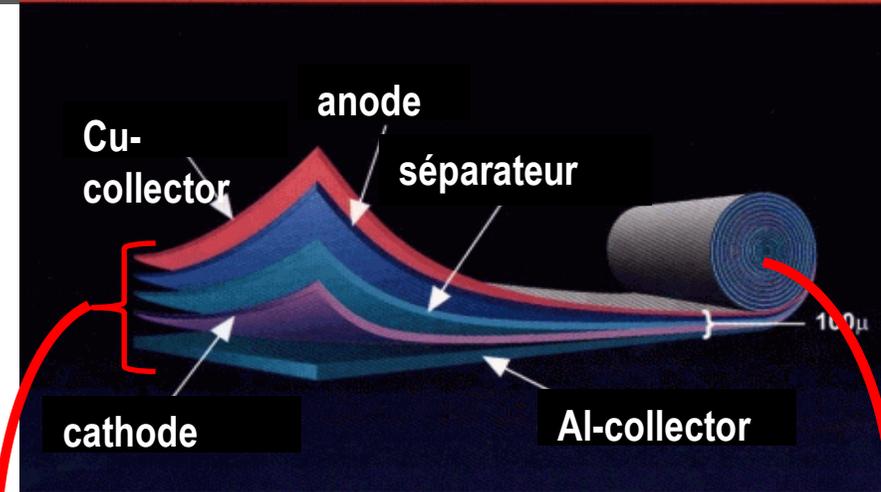
Masse Molaire (kg) (pointing to M)



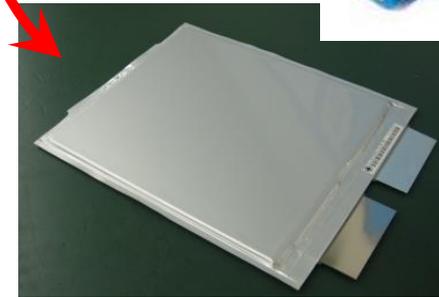
Un accumulateur Li-ion "actuel" : ~50 % de matériaux actifs



Proportions massiques des constituants
d'une cellule LiFePO_4 / Graphite



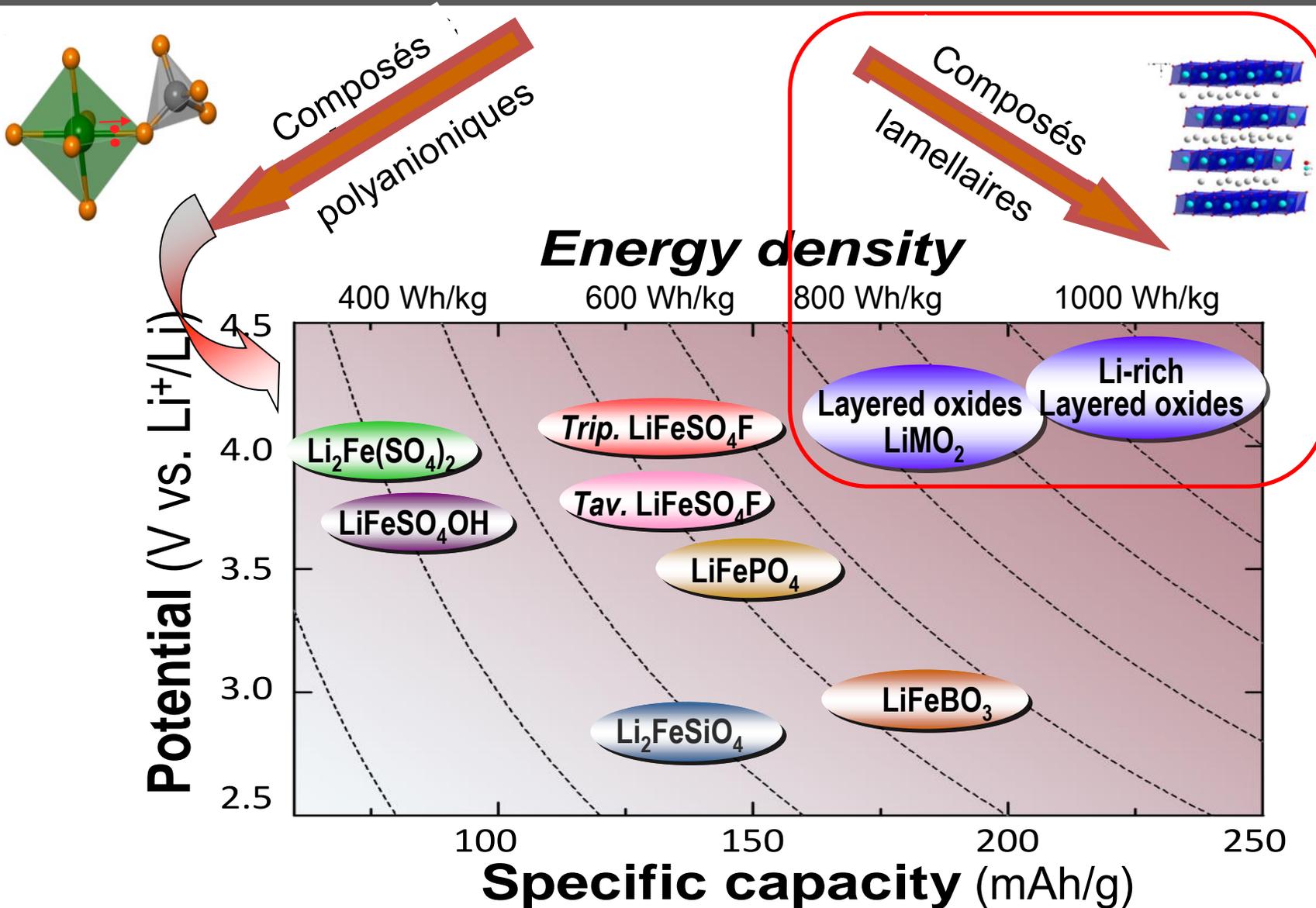
Cylindriques



Prismatiques



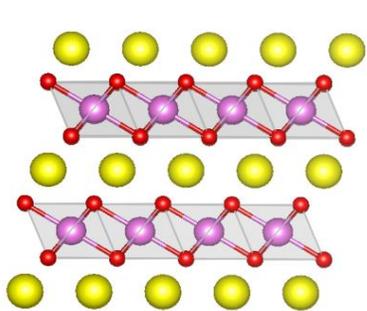
Tendances actuelles de la recherche de matériaux d'électrodes pour la technologie à ions Li





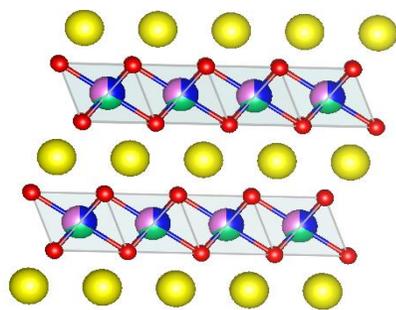
Le système Li-ion: Son évolution durant les 20 dernières années

➤ Amélioration via les substitution chimiques



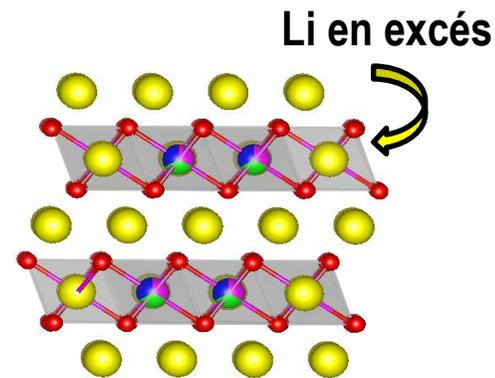
150 mAh/g

Remplacement
partiel du
Co par le
Mn et Ni



180 mAh/g

Remplacement
des métaux 3d
par le Li
dans le feuillet
du métal



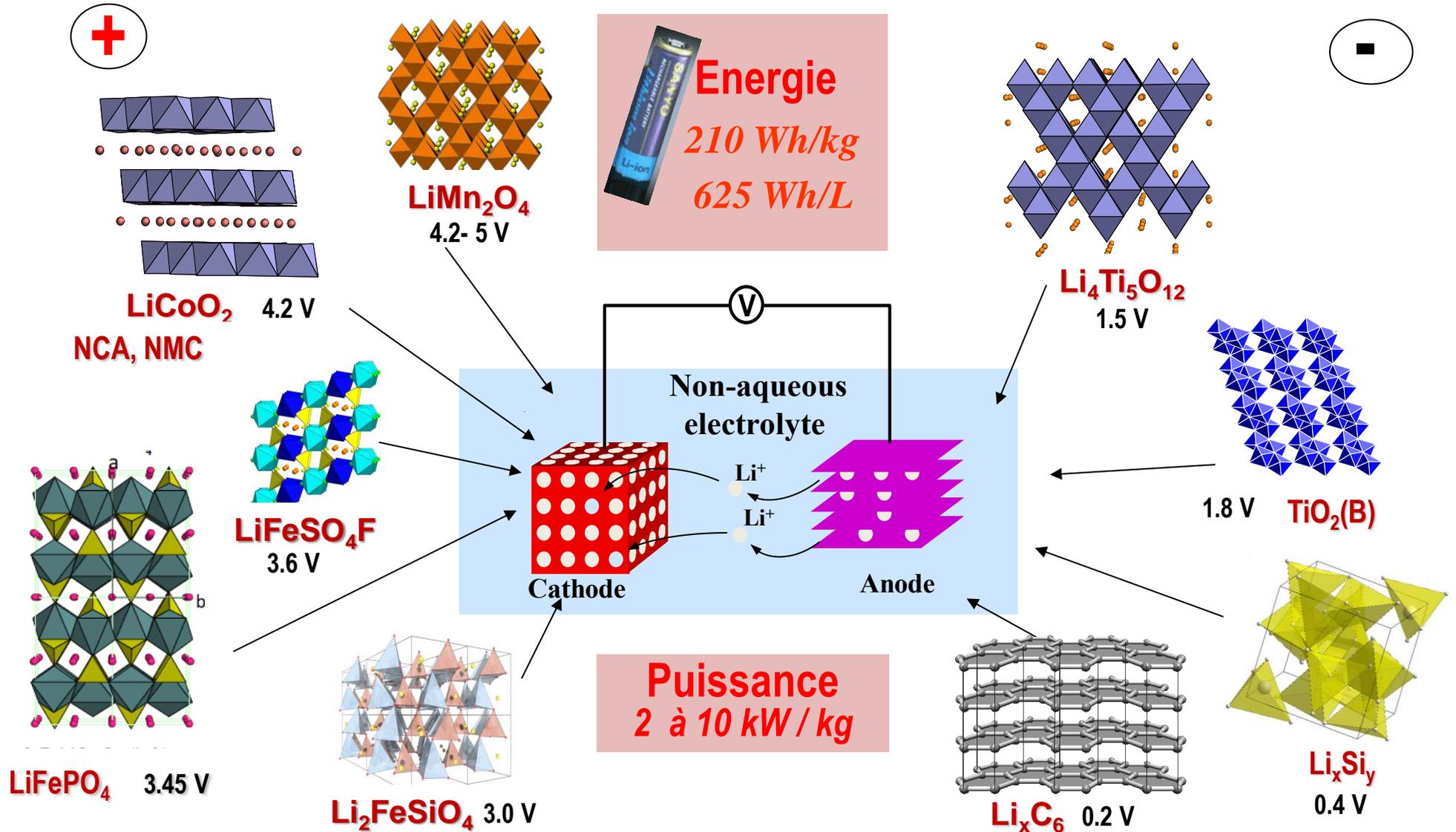
270 mAh/g

Phases **NMC**

Phases **NMC** riches en Li



La Technologie Li-ion : de nombreux matériaux



La technologie à ions Lithium: un marché très diversifié

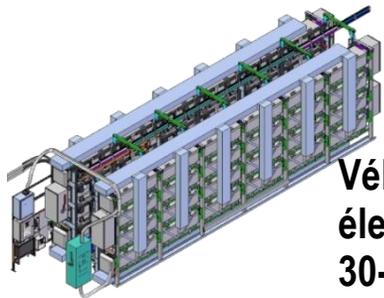
La technologie à ions lithium a conquis le marché du portable



18650
5-10 Wh



Qu'en est-il des applications véhicules électriques et réseaux ???



**Véhicules
électriques**
30-100kWh



**Applications
réseaux**
30-100kWh



✓ Plus bas coût (/2)

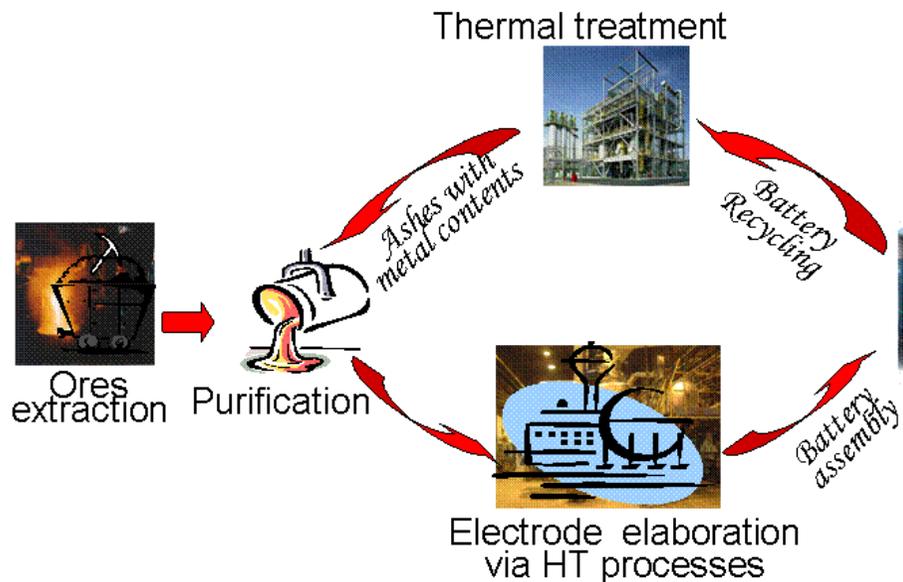
✓ Augmenter l'énergie (x2)

✓ Développement durable



Les besoins et les défis de demain: Développer des batteries Li-ion viables

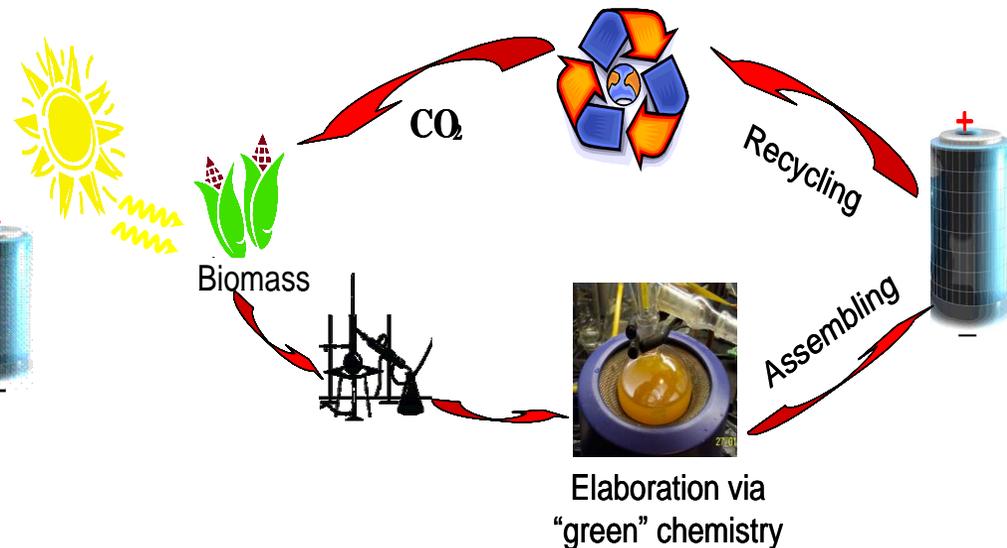
➤ Assemblage des batteries aujourd'hui



● Fabrication d'une batterie de 1kWh

- ✓ Energie nécessaire \approx 287 kWh
- ✓ CO₂ rejeté \approx 110 kg

➤ Approche idéale



● Comment l'atteindre???

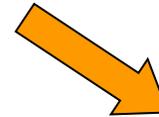
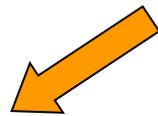
- ✓ Travailler au niveau de la synthèse du matériau
- ✓ Explorer les électrodes organiques
- ✓ Explorer la chimie post-Li



Nouveaux matériaux dans le cadre du Développement durable

➤ Matériaux d'électrodes

$$\Sigma \left(\text{Composition chimique} \right) + \left(\text{Procédé d'élaboration} \right)$$

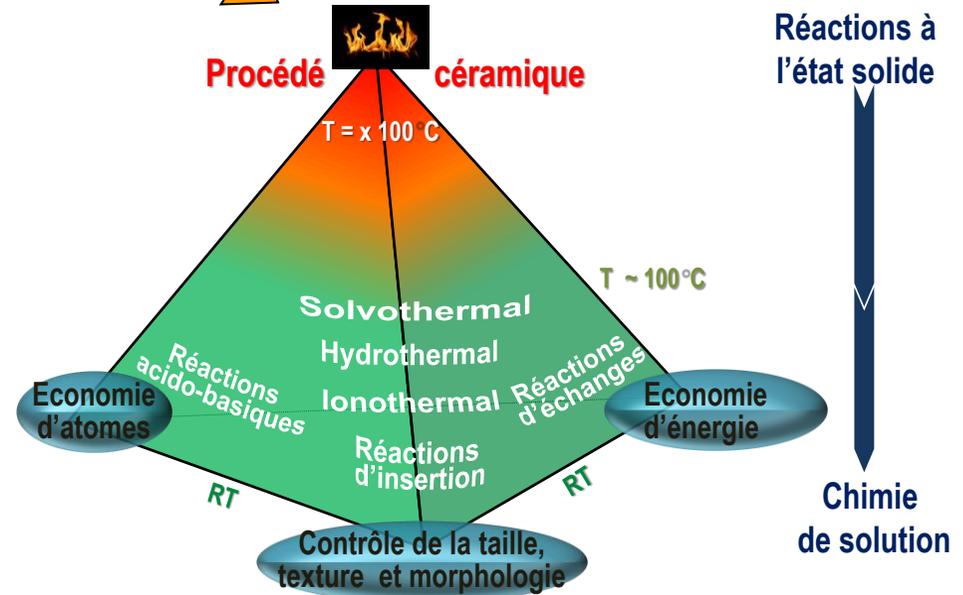


1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
H																		He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	

A intercalant
M redox center
X anion

Li Na Mg Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn Ga Ge As Se Br Kr

Favoriser l'utilisation d'éléments abondants et peu coûteux (Fe, Mn, Ti, S, P, C, B, Na, Mg)



Développer des procédés de synthèse plus viables et plus écologiques..



Tendance vers le développement éco-efficace de matériaux d'électrodes: la **synthèse ionothermale**

➤ Liquides ioniques

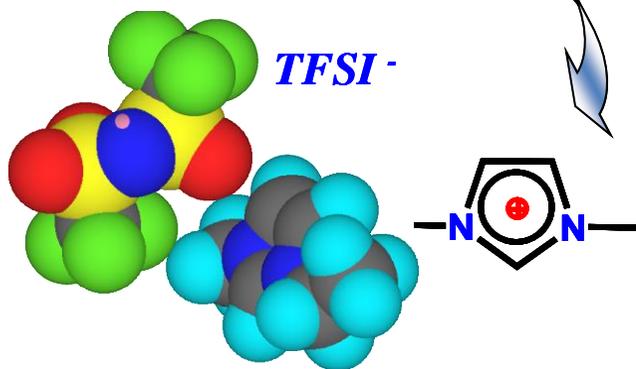
➤ Abaisser la température de synthèse (200°C au lieu de 700°C)



Sels fondus
at $T_{amb.}$

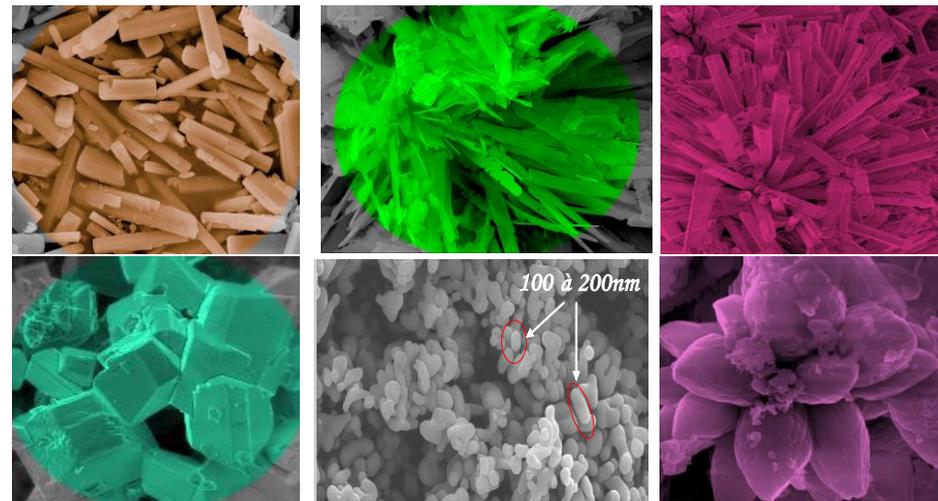
NaCl

[EMI]⁺[TFSI]⁻



Synthèse
Ionothermale inorganique ???

➤ Ajuster la morphologie



➤ Préparer de nouvelles phases à partir d'éléments abondants





Tendance vers le développement éco-efficace de matériaux d'électrodes: **approches bio-inspirées**

➤ Développer des méthodes de synthèse bio-inspirées/bio-assistées



Diatomées

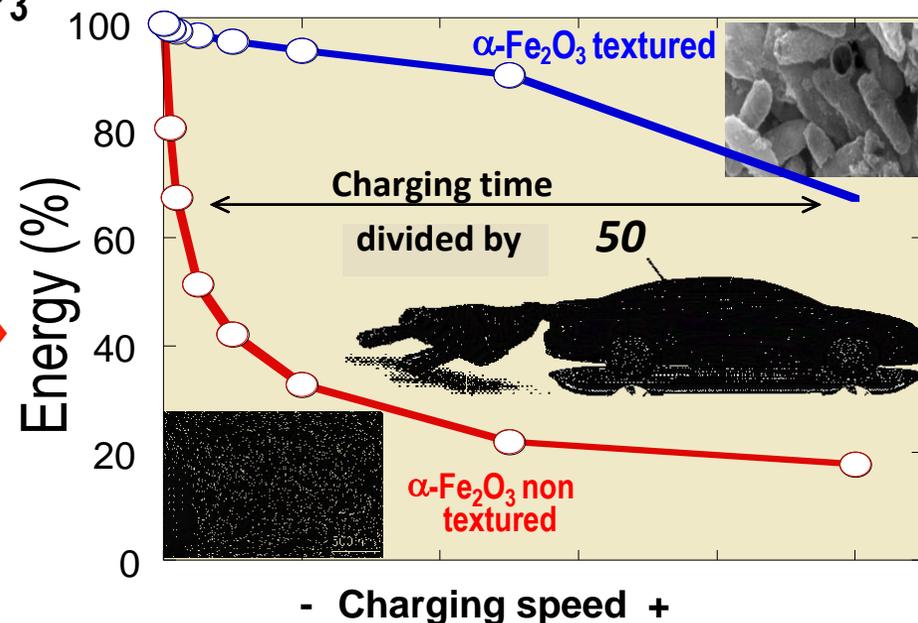
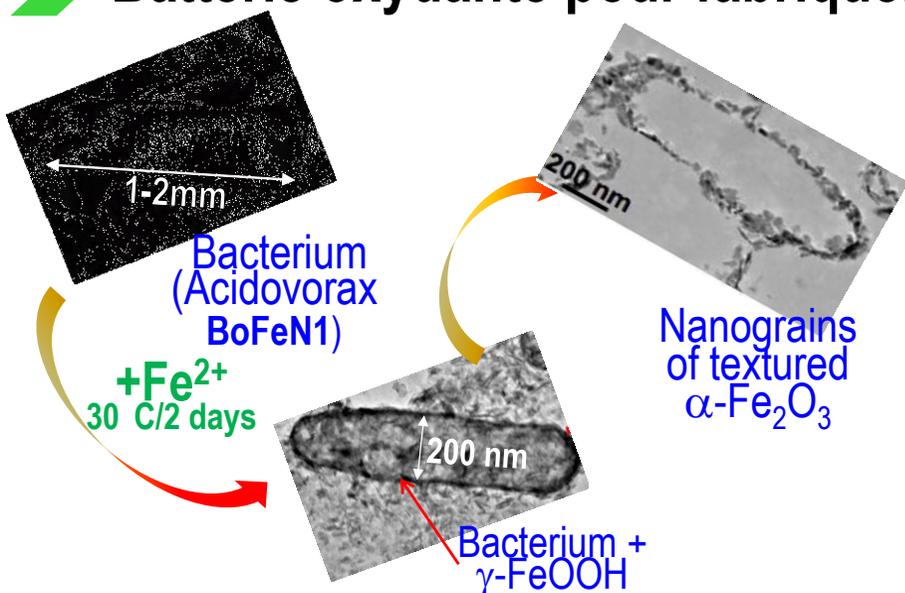


Bacteries/Viruses

Bactéries pour synthétiser

- ✓ Nouveaux matériaux à T_{amb} .
- ✓ Contrôler texture et morphologie

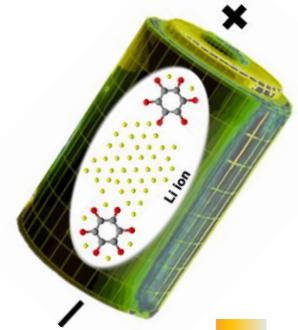
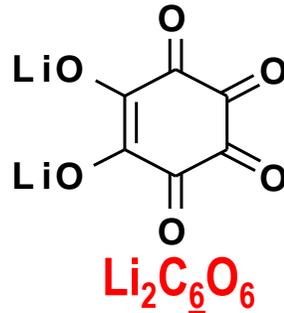
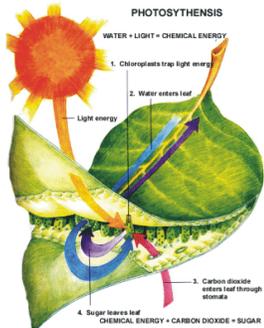
➤ Batterie oxydante pour fabriquer $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$





Tendance vers le développement éco-efficace de matériaux d'électrodes: l'approche végétale

The organic alternative to the mineral approach

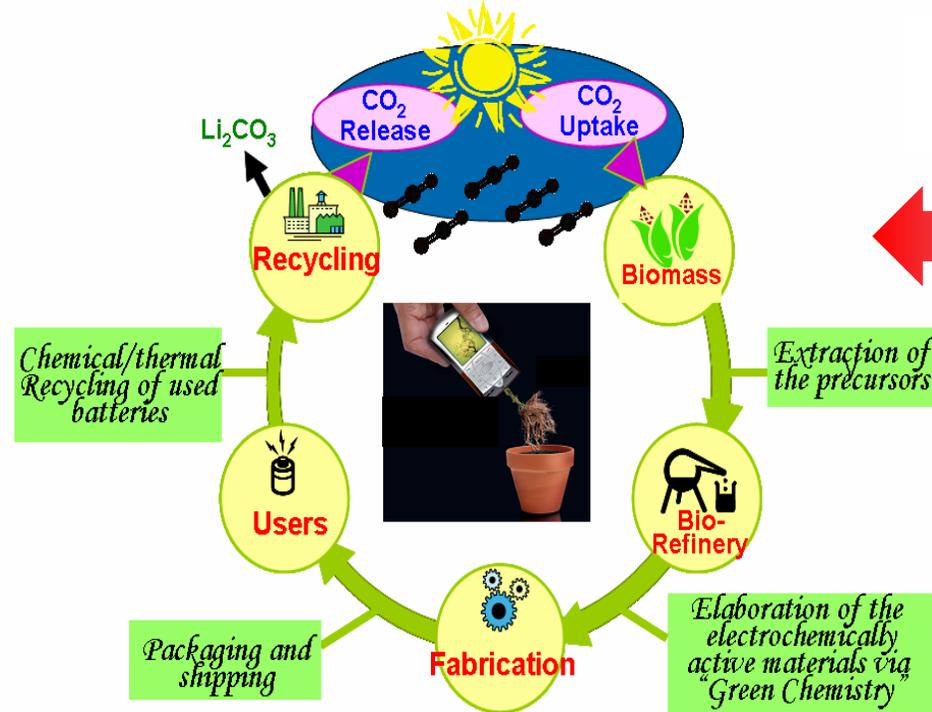


PERFORMANCES

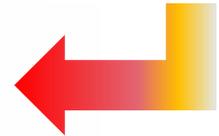
✓ Approche celles des batteries à ions-Li d'aujourd'hui



Obéit aux concepts du développement durable



Nouveau concept





ENERGIE

Comment augmenter la densité d'énergie à long terme???

Comment réduire le gap entre essence et batterie

???

A factor 15 gap



**Petrole + air
2500Wh/kg**



**Batterie
150Wh/kg**



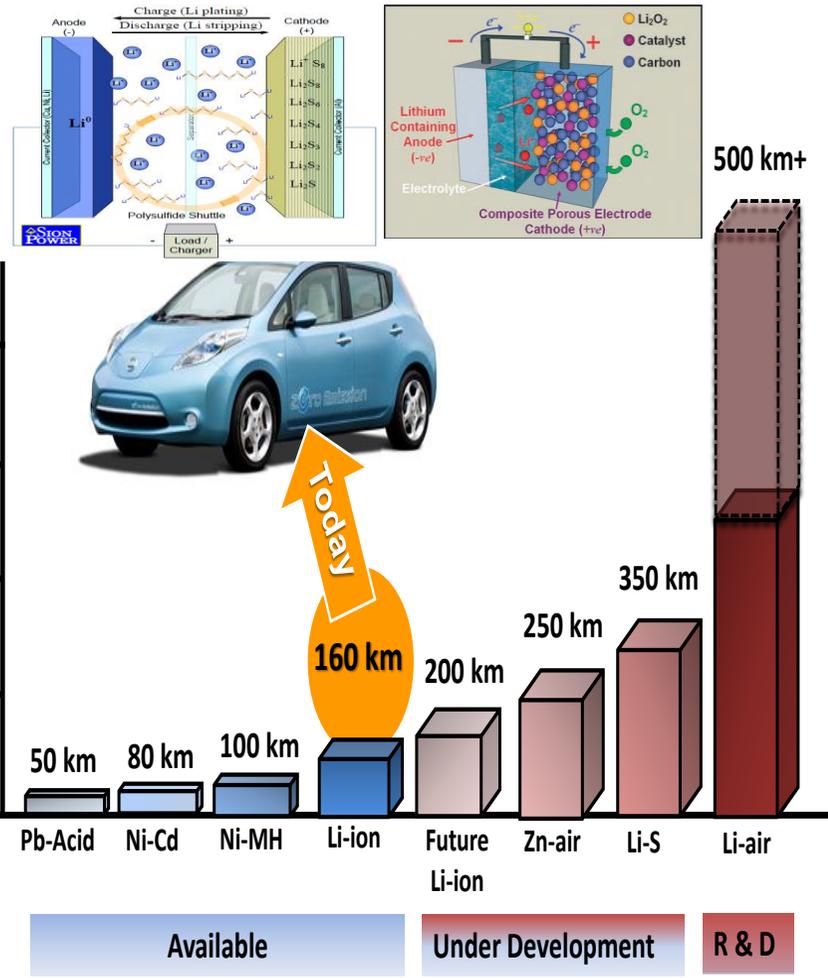
Quels sont les chimies adéquates ???



ENERGIE

Performances des systèmes Li-air et Li-S par rapport à Li-ion

Batterie	Cell Potentiel V (volts)	Energie densité théorique Wh kg ⁻¹
Today's Li-ion $\frac{1}{2}C_6Li + Li_{0.5}CoO_2 = 3C + LiCoO_2$	3.8	387
Zn/air $Zn + \frac{1}{2}O_2 = ZnO$	1.65	1086
Li/S $2Li + S = Li_2S$	2.2	2567
Li/air (non-aqueous) $2Li + O_2 = Li_2O_2$	3.0	3505
Li/air (aqueous) $2Li + \frac{1}{2}O_2 + H_2O = 2LiOH$	3.2	3582

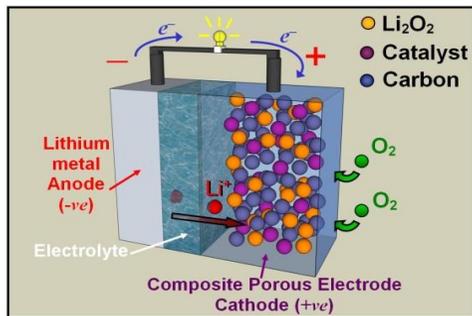




Batteries Li-O₂ : quelques Avantages et Beaucoup de Problèmes

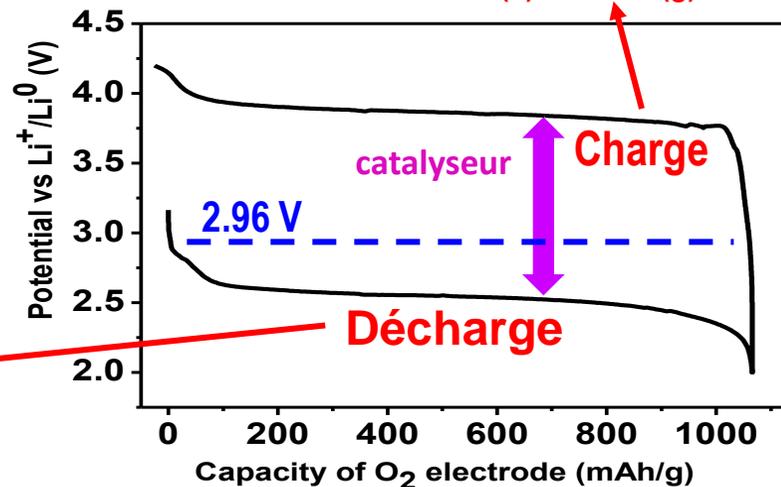


Théor : 2300 Wh/kg

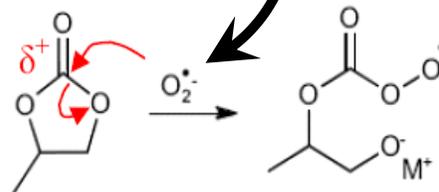
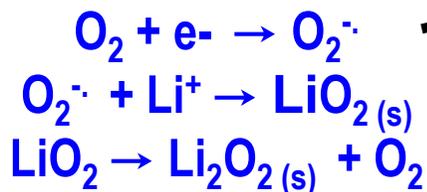


« **Gratuit** »

K. M. Abraham, Z. Jiang, *J. Electrochem. Soc.* 143 1 (1996)
T. Ogasawara et al. *J. Am. Chem. Soc.* 128 1390 (2006)



=



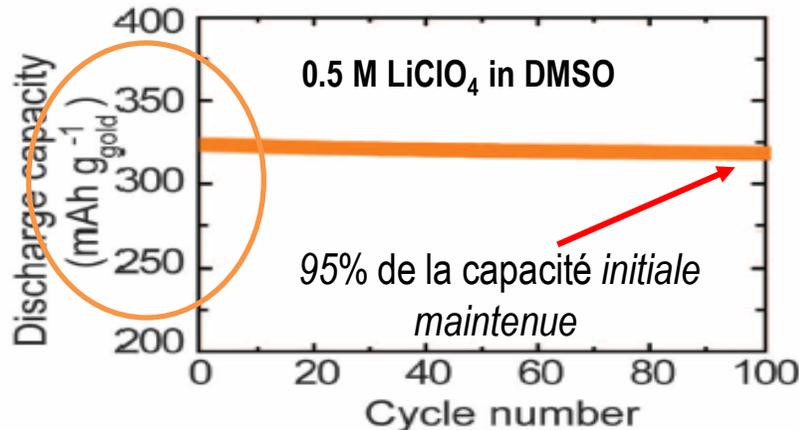
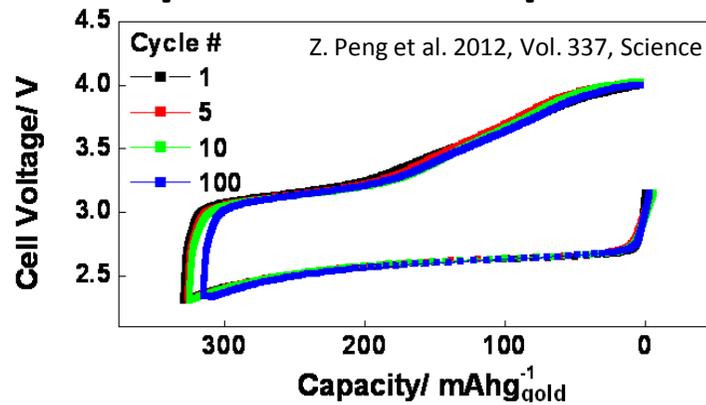
Systeme complet ≈ 500 Wh/kg

- ☞ Instabilité Li⁰
- ☞ Faible cinétique de la réaction
- ☞ Précipitation de Li₂O₂
- ☞ Large polarisation – Faible Puissance
- ☞ Faible tenue en cyclage
- ☞ Choix du catalyseur
- ☞

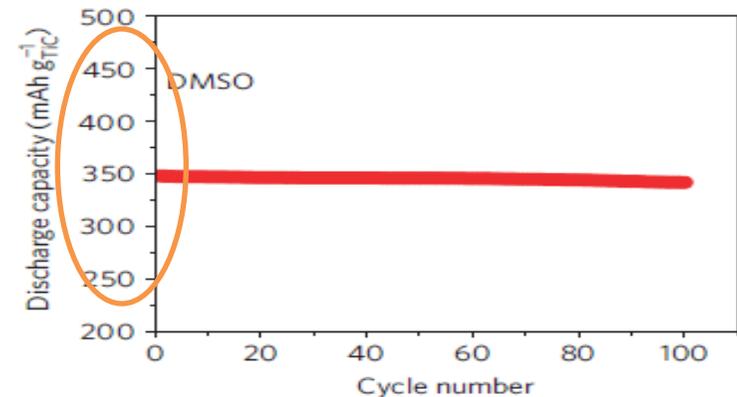
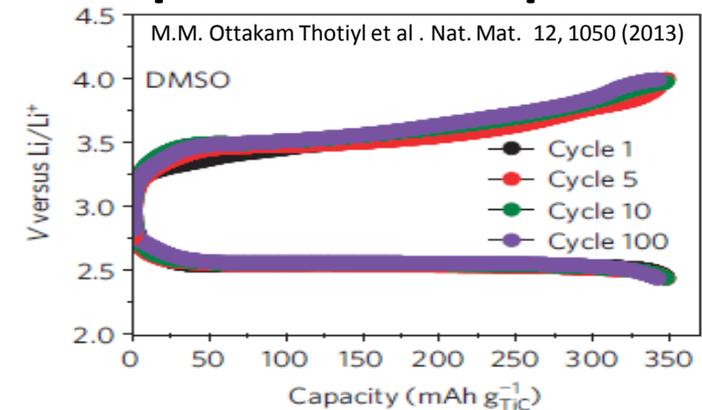


Quelques espoirs, mais

C poreux → Au poreux

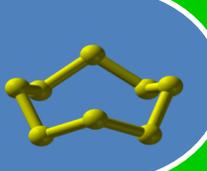


C poreux → TiC poreux



... aucune applicabilité. Cependant, ces résultats démontrent clairement la nécessité d'un retour aux idées et expériences simples et fondamentales.

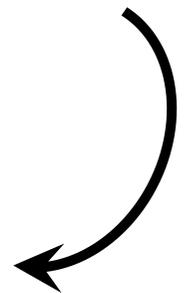
De nombreux verrous technologiques restent à lever : la route sera longue avant d'avoir des batteries Li-air commerciales ...



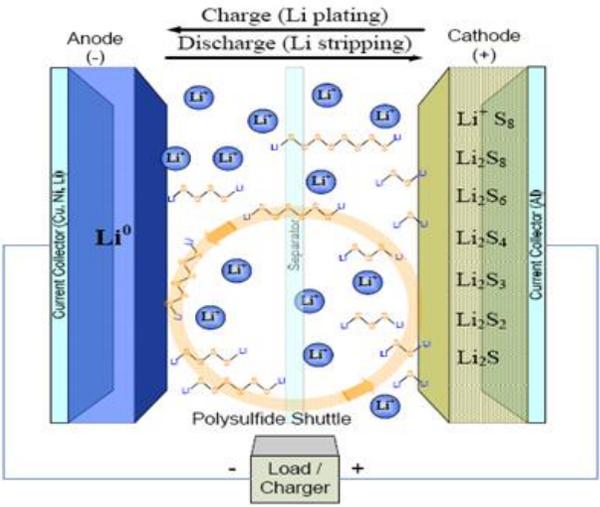
Batteries Li-S : Avantages et Problèmes



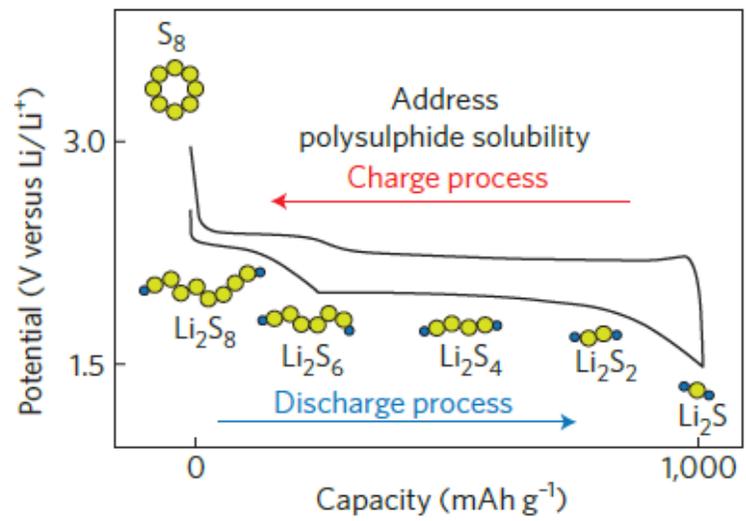
$\approx 380 \text{ Wh/kg}$



150-200 \$ / tonne



Dissolution du S partiellement réduit (S_x^{n-})
Perte de matière active
Perte de Capacité/Energie



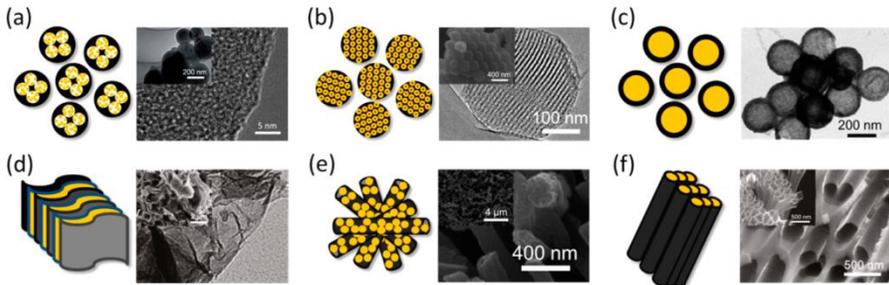
Instabilité du Li métal (dendrites)

Soufre = isolant électrique ($5 \times 10^{-30} \text{ S/cm@RT}$)

Limiter la dissolution en confinant la matière active (Silice, C, MOF, polymères)

➤ Confinement du S

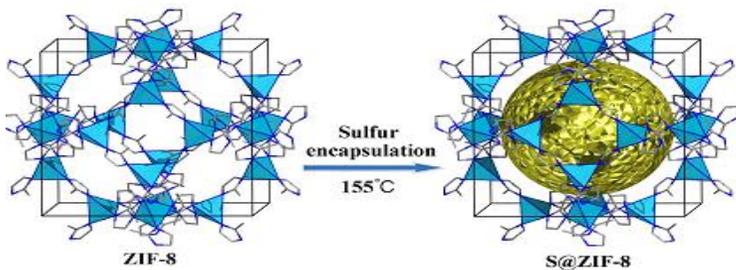
Carbones Poreux



A. Manthiram, *Acc. Chem. Res.* 46(5), 1125 (2013)

X. Ji, et al. *Nat. Mater.* 2009, 8, 500-506

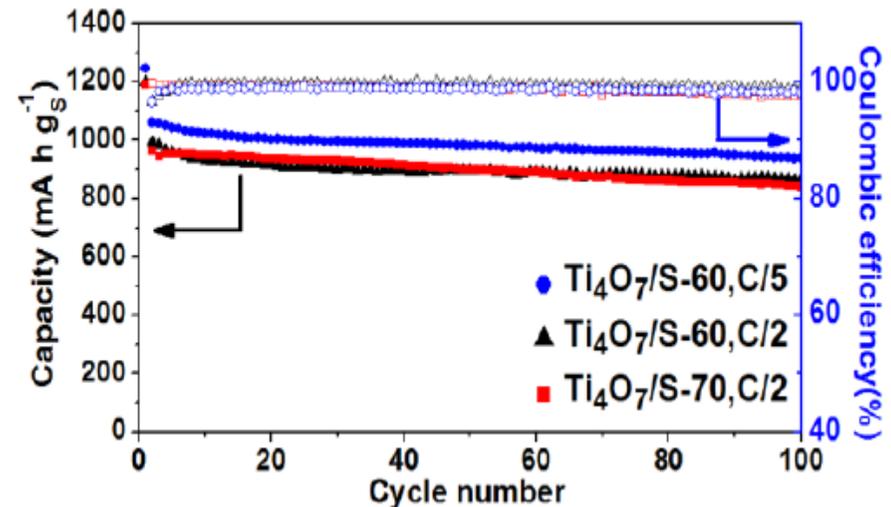
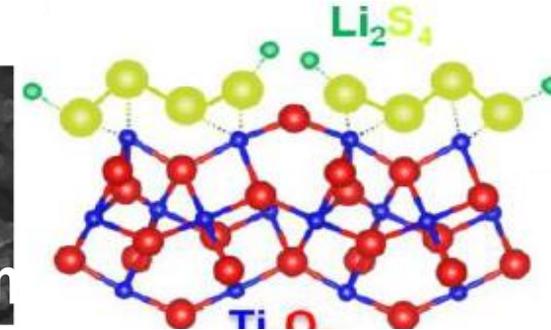
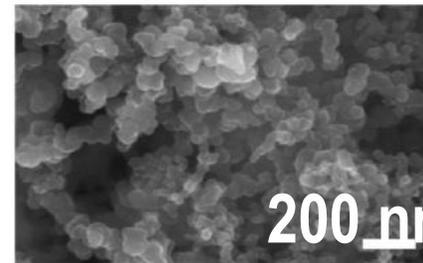
Metal organic framework (MOF)



R. Demir-Cakan et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133, 16154.

➤ Matériaux isolants à conducteurs

☞ Composites Ti_4O_7 -S

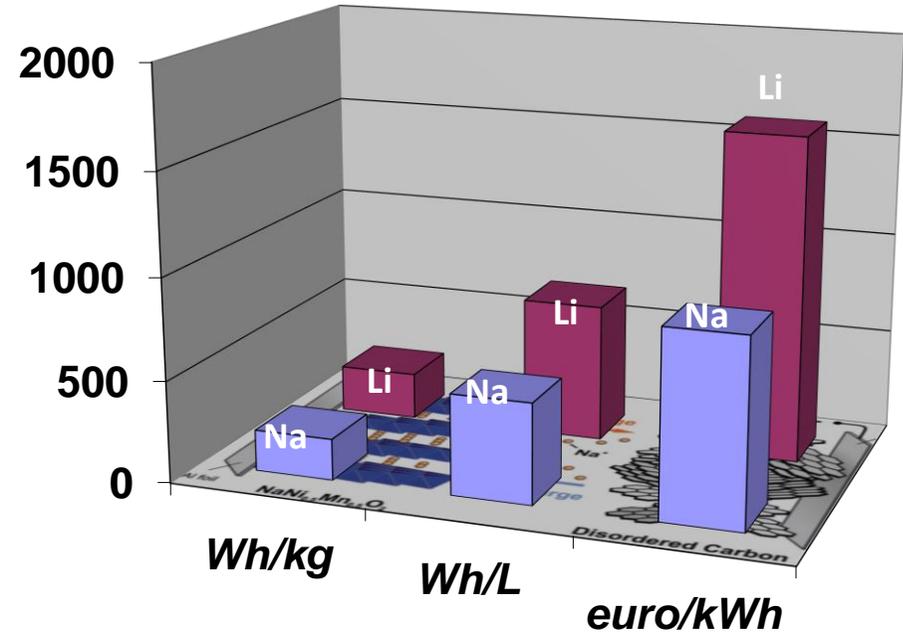


• Ces avancées récentes suggèrent une commercialisation rapide
... bien avant les systèmes Métal-Air

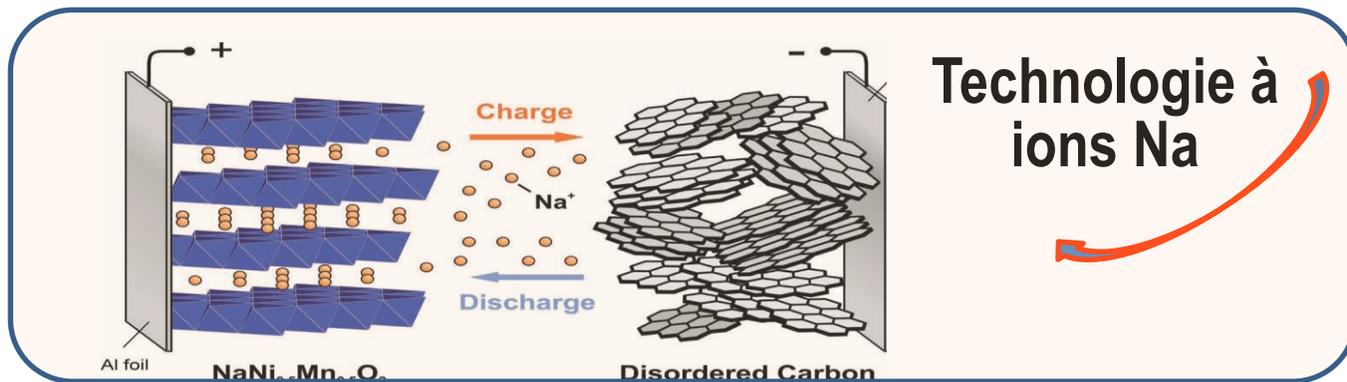


Li-ion → Na-ion

◆ Nom	◆ Abondance terrestre
Hydrogène	0.88 %
Hélium	0.00042 %
Lithium	0.006 %
Béryllium	0.00053 %
Bore	0.0016 %
Carbone	0.087 %
Azote	0.03 %
Oxygène	50 %
Fluor	0.028 %
Néon	-
Sodium	2.6 %



Pas de réaction d'alliage Na-Al (Li-Al) → Collecteurs de courant Al (coût)





Taskforce Na-ion : Prototyping Na-ion systems



Production d'électrodes à grande échelle sur lignes pilotes

Développement de prototypes Na-ion (pouch and 18650 cells)

Développement en progrès:

Cyclage électrochimique des systèmes Na-ion (cyclage à différents régimes et températures en vue d'améliorer les performances.



La technologie Na-ion devrait pénétrer le marché dans 5 à 10 ans (avantages en coûts + alternative au Na-S)

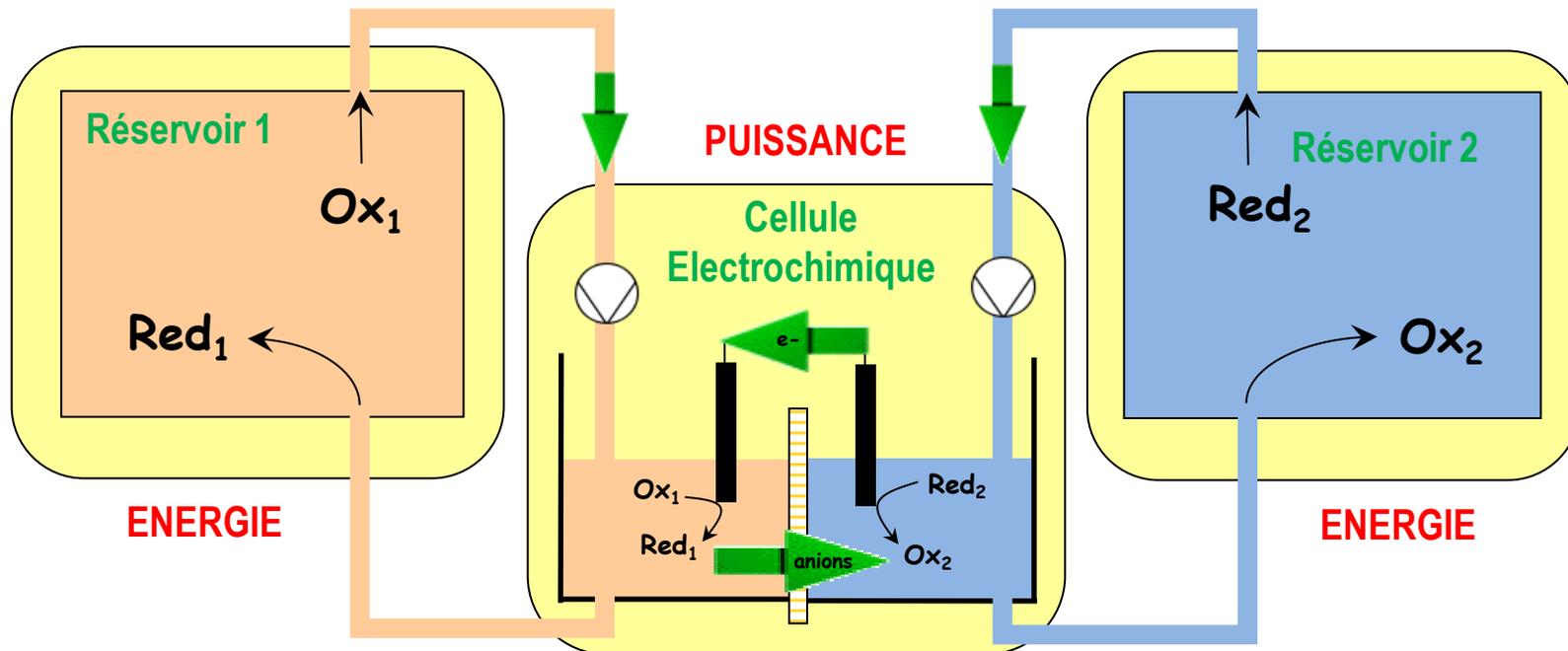


Redox-Flow : Principe, Avantages, Inconvénients

<http://www.youtube.com/watch?v=iBgENqVLJLs>



Maria Skyllas-Kazacos Group



Découplage entre PUISSANCE et ENERGIE

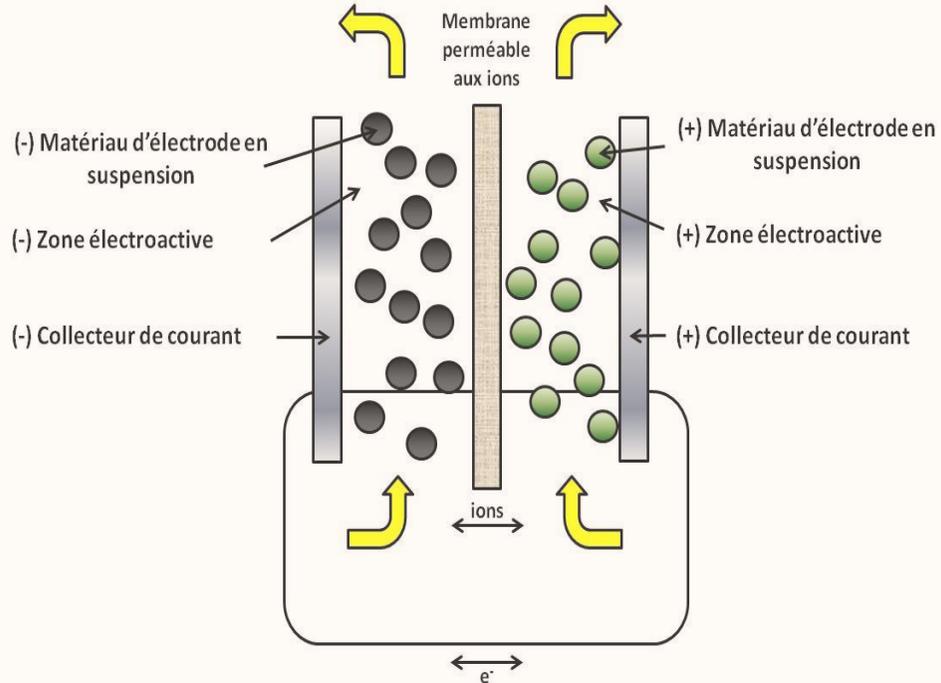
- Différents modes de Recharge
 - De nombreux choix possibles démontrés (VRB, Zn-Br, Fe-Cr, Br-polysulfures)
- Faibles densités d'Energie car :
 - solutions peu concentrées (1-2 mole/L) : 30 (VRB)-80 (Zn-Br) Wh/kg
 - solutions aqueuses ($V < 1.2$ Volts)
- Déjà commercialisées pour le stationnaire



Redox-Flow: Les dernières tendances

➤ Du liquide à des suspensions

Li-ion redox Flow : Circulation de Suspensions / Encres de Matériaux Redox



(19) United States

(12) Patent Application Publication (10) Pub. No.: US 2010/0047671 A1
Chiang et al. (43) Pub. Date: Feb. 25, 2010

➤ Réduction en coût est maintenant une priorité

➤ Suspensions aqueuses
↳ Membranes céramiques conductrices

➤ Se passer des membranes
↳ Micro-fluidique

➤ Design de réservoir multifonctionnels:
↳ Tri des espèces réduites/oxydées
↳ Recharge via Redox-shuttle/bactéries



Véhicule électrique : de l'Arlésienne au boom actuel

1884: Thomas Parker

1884



1899: La Jamais Contente

1899



1942

1942: L'oeuf électrique



1960

1960: Ford Comuta



1997

1997: Toyota "Prius"



(Peugeot "iON")



(GM "Volt")



(Bolloré "Bluecar")



Renault "Fluence"



(Nissan "Leaf")

2013

Multitude de modèles

Meilleurs matériaux-Batteries pour le stockage de l'énergie: contrainte de temps

➤ Doubler notre production énergétique ➤ Développement de N^{elles} technologies

(14 TW)



(28 TW)

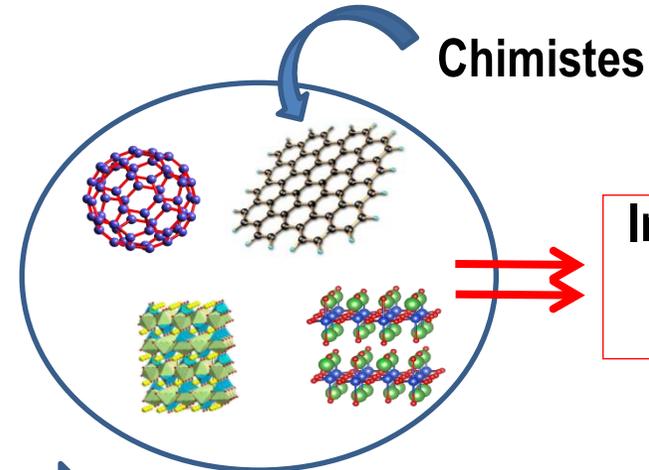
(2050)

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

1. ENERGIE
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



↔
↓
Contraintes

☞ On n'a plus des millénaires..., mais une échelle de temps limitée

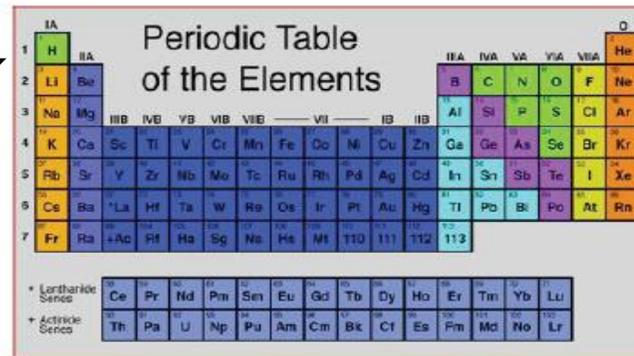
➔ 2050 (35 ans)



☞ Contrainte du développement durable

Comment combattre cette échelle de temps : Expérience-Théorie-Instrumentation

Chimie du Solide



Periodic Table of the Elements

IA																	0						
1	H																	He					
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne					
3	Na	Mg	IIIB		IVB	VB	VIB	VIB	VII		IIB		III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr					
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe					
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn					
7	Fr	Ra	Ac	Rf	Ha	Sg	Bh	Hl	Tl	Fl	Mc	Lv	Cn	Uu	Uu	Uu	Uu	Uu	Uu	Uu	Uu	Uu	Uu

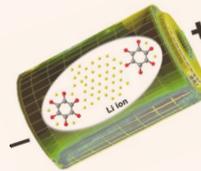
* Lanthanoid Series
† Actinoid Series

Chimie théorique
combinatoire raisonnée

Concevoir des nouveaux matériaux via des approches éco-compatibles

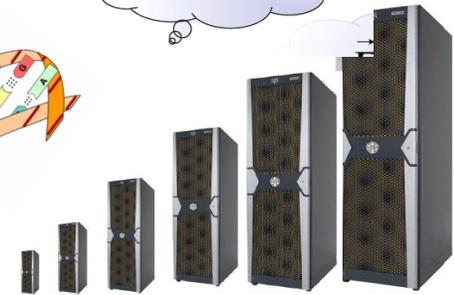
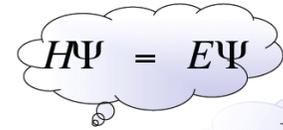
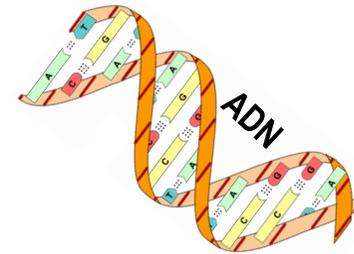


Meilleures technologies de batteries



Filière batterie en France

Mimer au niveau des matériaux ce qui s'est fait en génomique



Établir un "génomome des matériaux"

Trouver la combinaison gagnante: Un cauchemar



Merci pour votre attention