

Le CEA-liten, Grenoble, France
Le laboratoire LMCN, FST-Marrakech

Co-Organisent

1^{er} édition

École d'été internationale

M-CARAC 2019

Caractérisation Multi-échelle des Matériaux

Du 28 Octobre au 1^{er} Novembre 2019

AVEC LE SOUTIEN DE :

- IDEX, Université Grenoble Alpes Grenoble, France
- Université Cadi Ayyad, Marrakech, Maroc
- Association Puya international

Le stockage
électrochimique

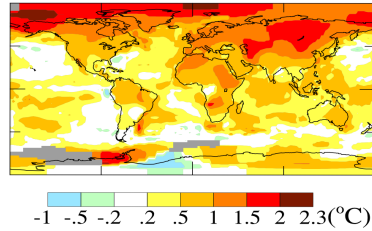
Renaud Bouchet

LEPMI, G-INP, Grenoble, France

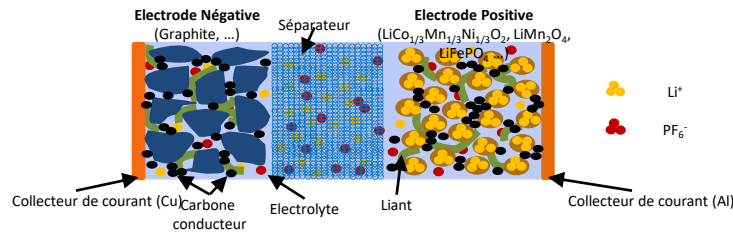
Renaud.bouchet@lepmi.grenoble-inp.fr

Pour plus d'informations : www.fstg-marrakech.ac.ma
carac.m19@gmail.com

➤ Contexte et enjeux du stockage électrochimique

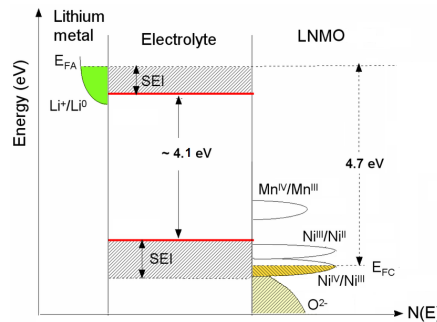


➤ Les batteries et l'électrochimie

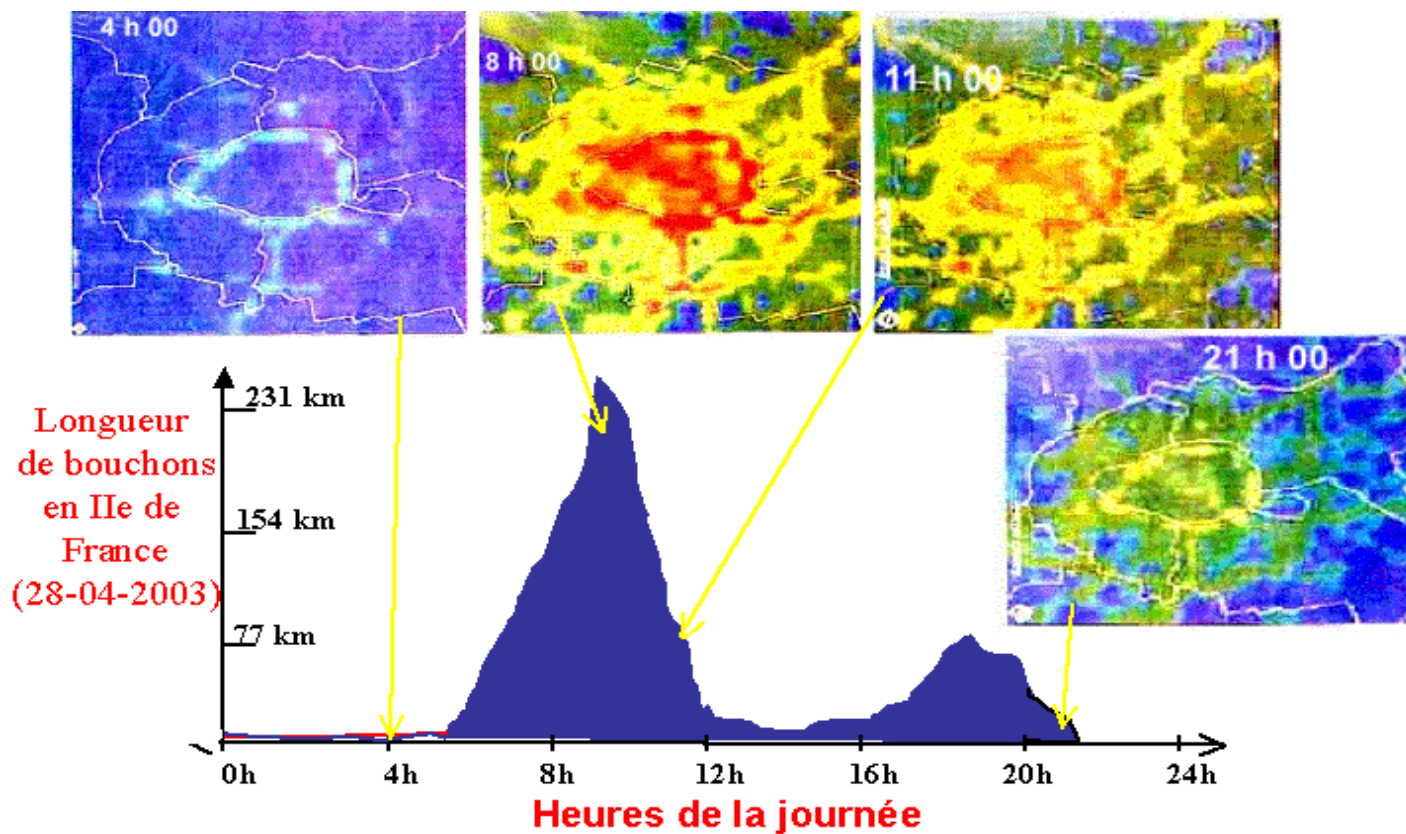


➤ Deux exemples :

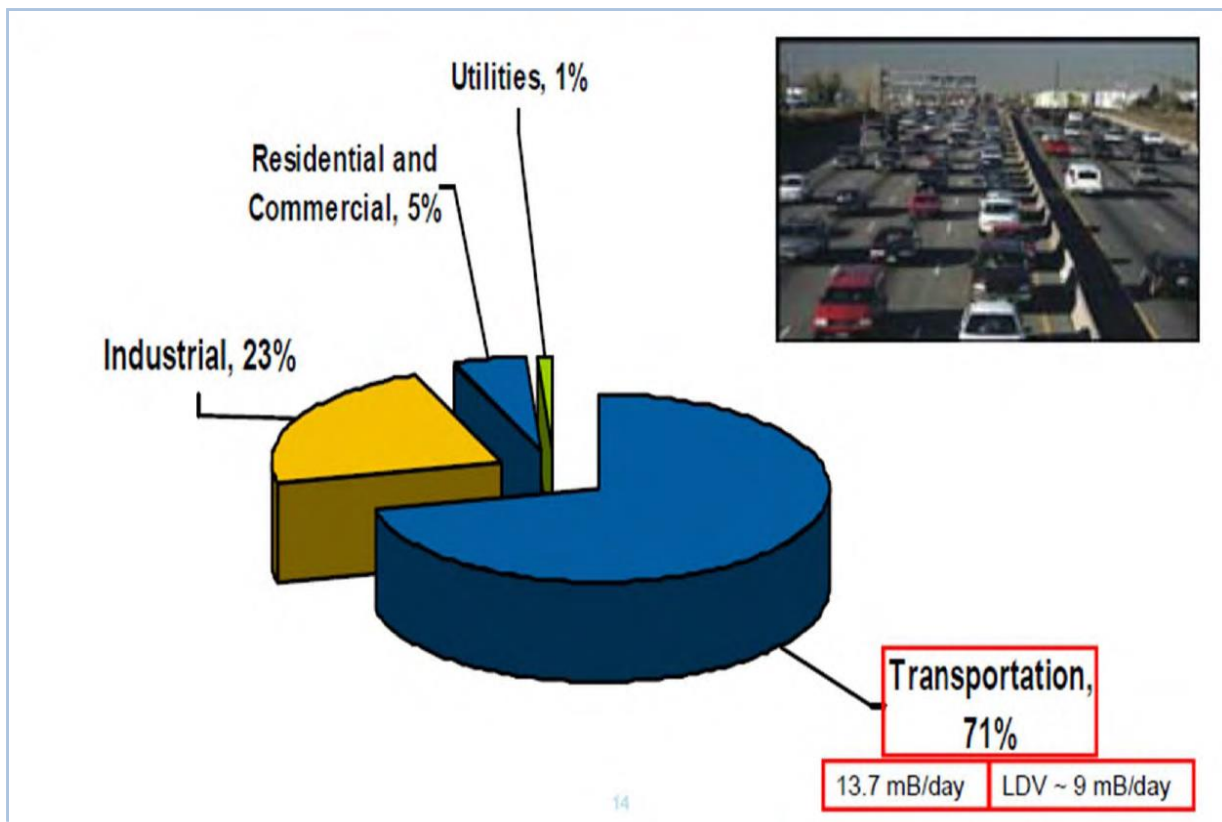
- le lithium métal
- les batteries tout solides



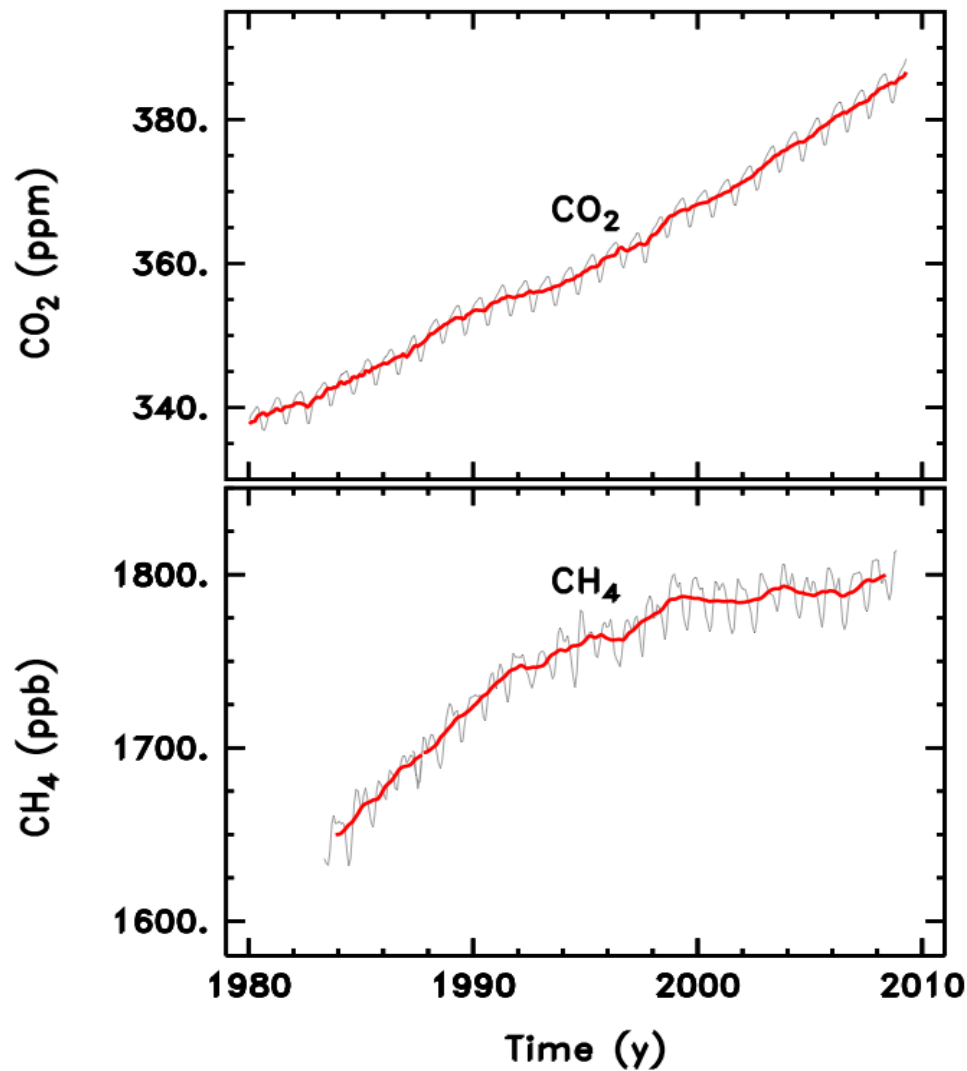
➤ Un exemple: La pollution au quotidien!



➤ Consommation des énergies fossiles par secteur



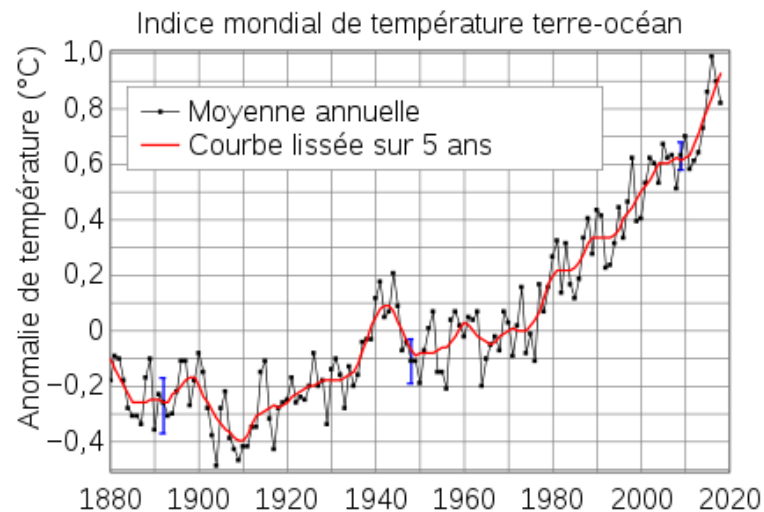
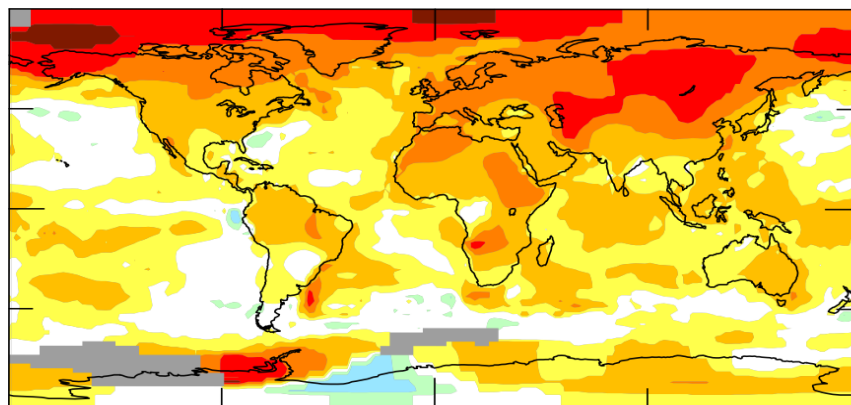
➤ Augmentation dans l'atmosphère des gaz a effet de serre...



Concentration atmosphérique du dioxyde de carbone (CO₂) et du méthane (CH₄)

Rôle des troupeaux (vaches, moutons...)

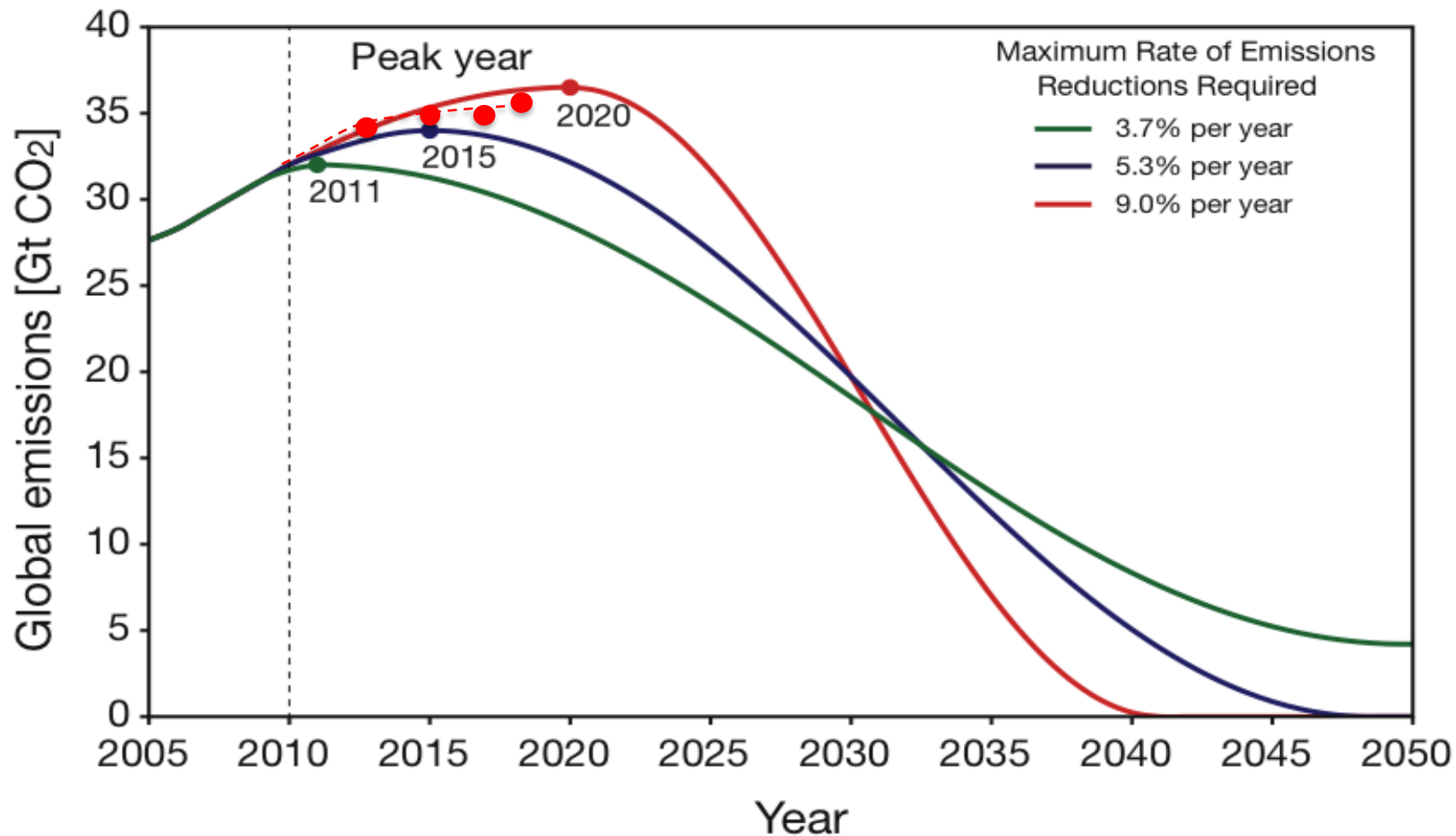
➤ Conséquence : réchauffement global!



Variation de la température locale entre 1950 et 2000:

Augmentation de la température moyenne depuis 1850

➤ Quels scenarii pour demain^{1,2?}



Emission pathways to give 67% chance of limiting global warming to 2°C

1 IEA, World Energy Outlook 2009, 2 www.globalcarbonproject.org

Comment?

- **Développement des énergies renouvelables** : vers une énergie décarbonnée.

Energie fossile



solaire & éolien
et marémoteur

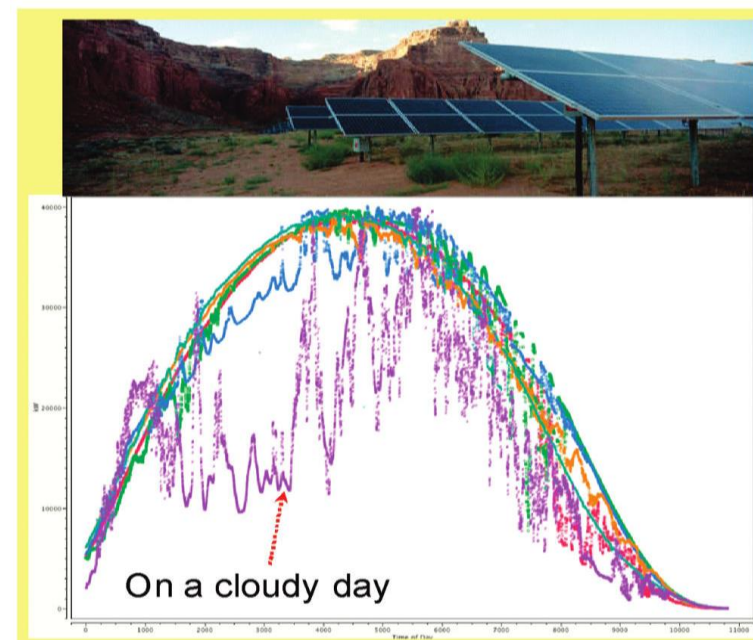
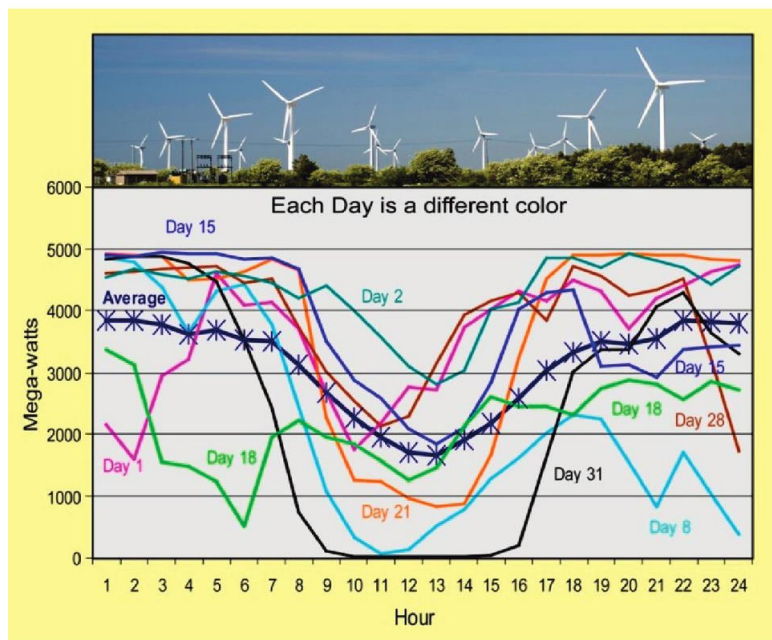
- **Développement du Transport électrifié**

Thermique



Electrique

➤ Développement des énergies renouvelables?



Ces sources sont intermittentes!!

Stockage électrochimique (de grande taille, MWh) sont nécessaire pour lisser leur production avant de les réinjecter dans le réseau!

➤ Transport électrifié (kWh) (vélo, voiture, bus, train bateau et même... avion (projet EADS))

Ford Escape Hybrid (2011)



Chevy Volt
Extended Range Electric Vehicle (2010)



TESLA Roadster
Electric Vehicle (2010)

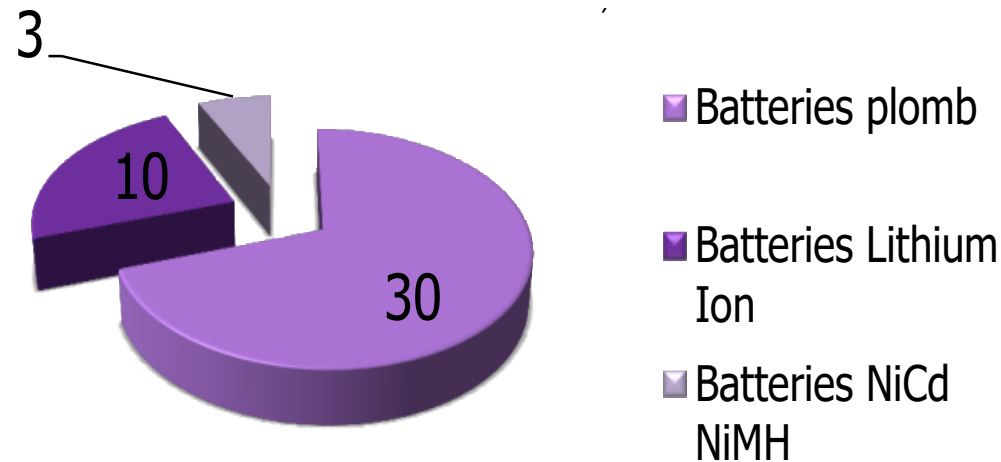


Norfolk Southern
Hybrid Locomotive
(2009)

- Parmi les différents verrous : **autonomie, sécurité, coût**
 - Technologie Li-ion : 1000\$/kWh (2010) → 200 \$/kWh (2019) : Quel coût pour le réservoir? 30-40% du prix!!

- **Le marché des batteries représentait +40milliard de \$ en 2015!**

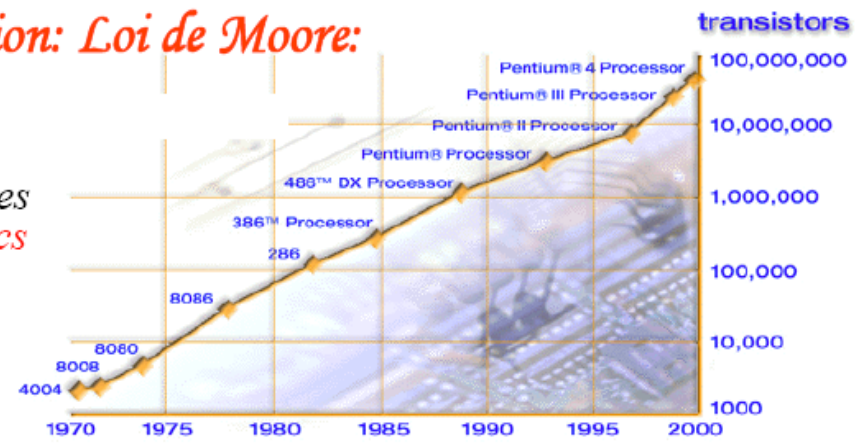
Marché mondial des batteries (en milliard de \$)



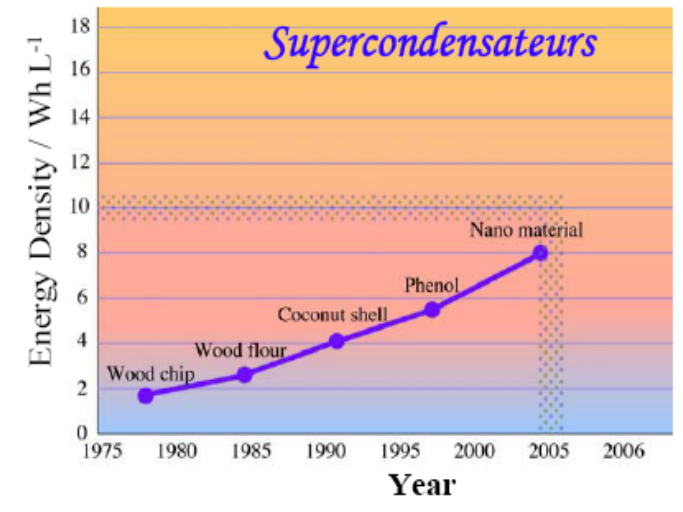
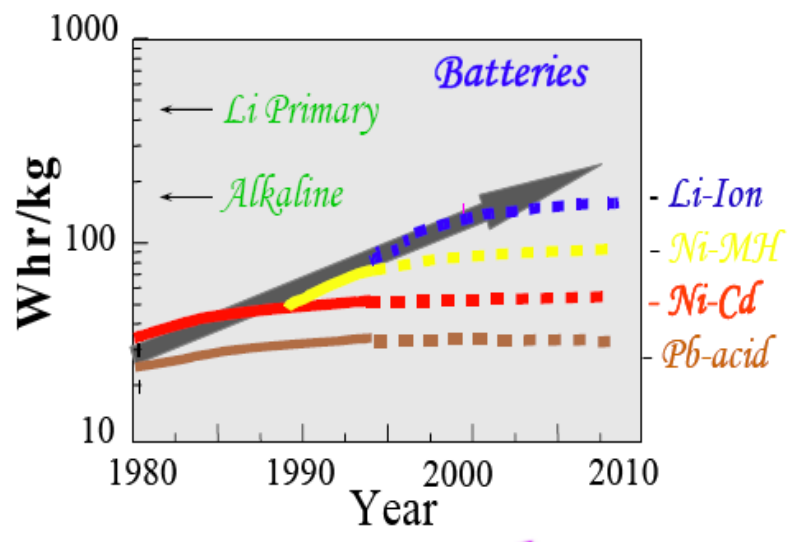
- La technologie **Lithium-ion représente la part majeure de la croissance >10%/an**
 - Le développement en masse des applications ENR et transport électrifié font exploser le volume de batteries produites!!

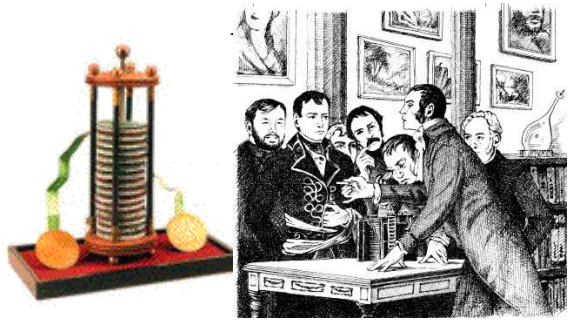
☞ **Stockage de l'information: Loi de Moore:**
Doublement de la capacité
tous les 18 mois

☞ Nouveaux phénomènes physiques: *Spintronics*



☞ **Stockage de l'énergie: Facteur 2 tous Les 20 ans**





Alessandro Volta, 1801
(Cu/Zn)

- 1839 Fuell cell
- 1859 Pb Batteries
- 1899 Ni-Cd
- 1973 Li metal
- 1975 Ni-MH
- 1979 Li^o-Polymere



La jamais contente atteint 105km /h en 1899
(inventeur Jenatzy) !!

Autonomie 45 km à 90km/h!

Après un siècle de progrès...



Li-ion , 1990, Sony



Plastic Li-ion, 2000,

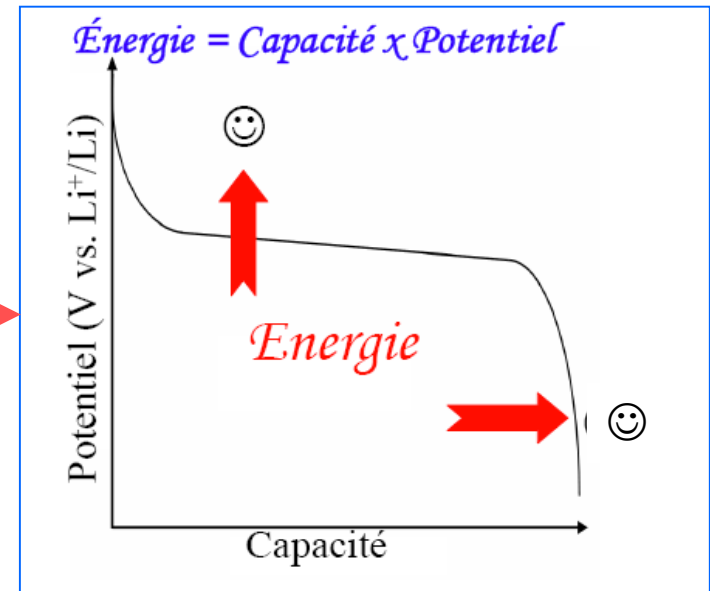
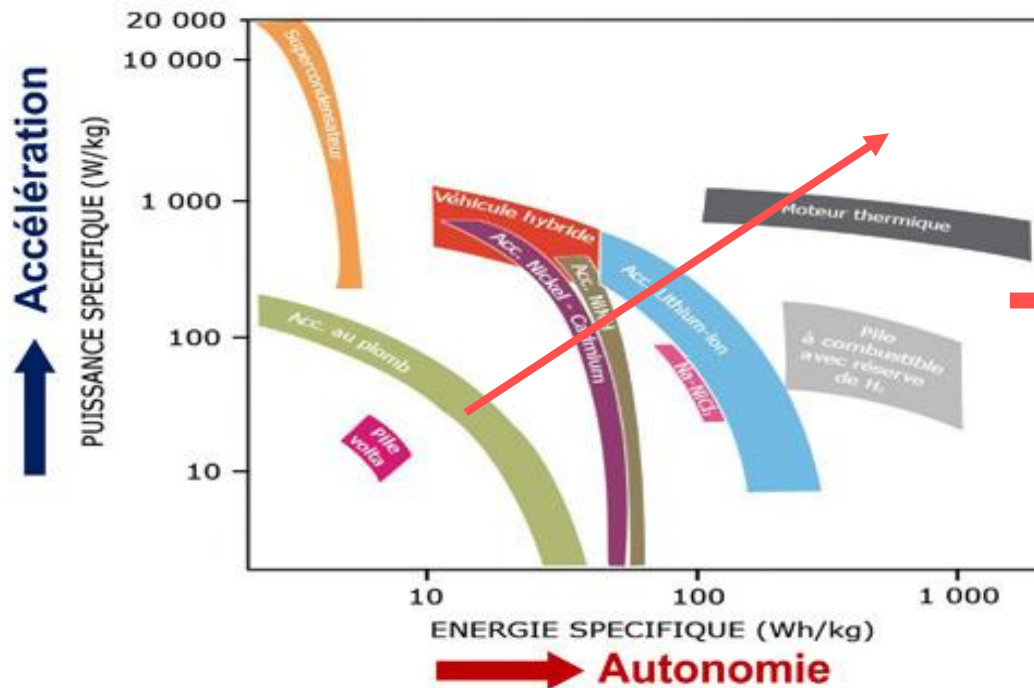


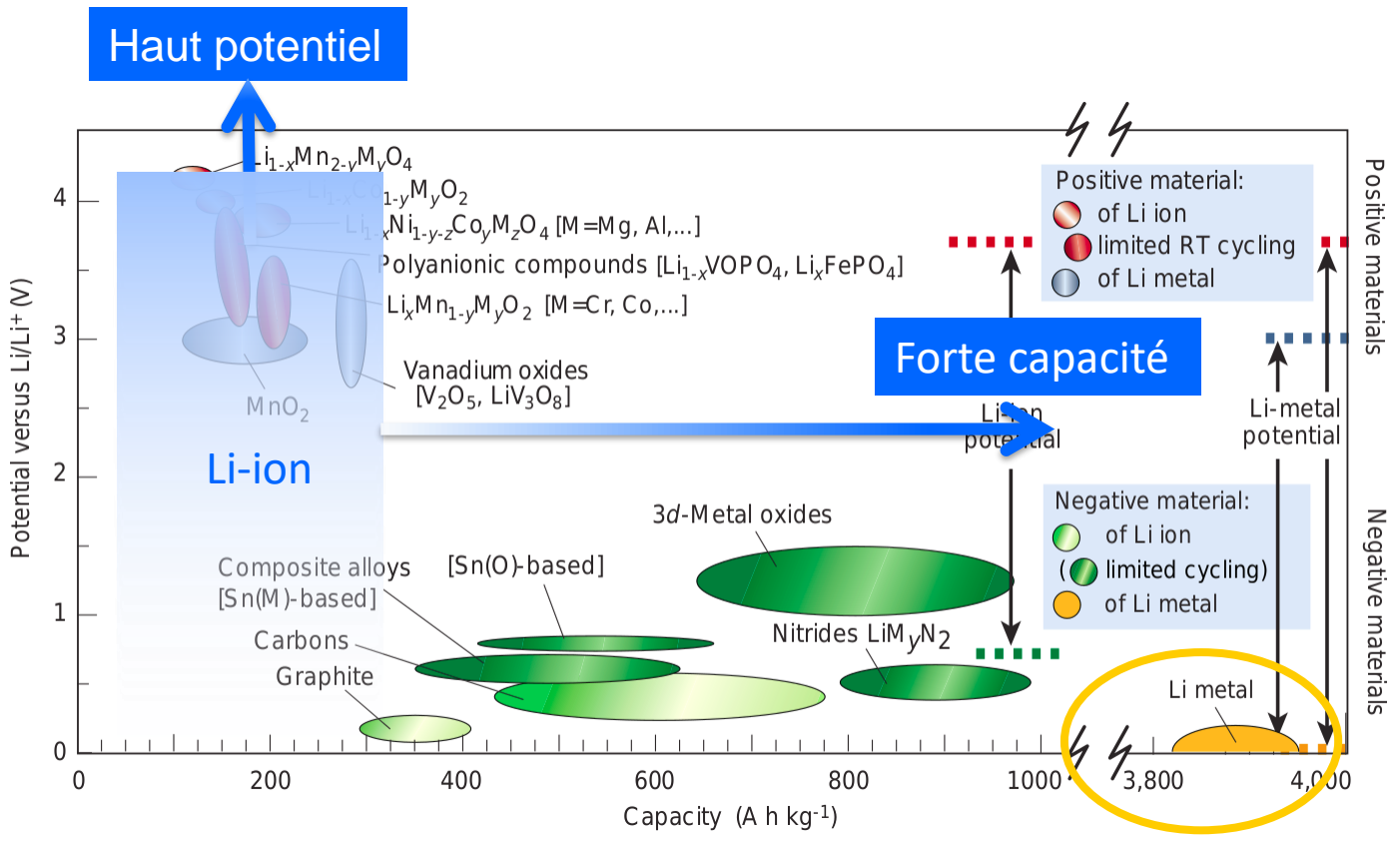
250 km à 120km/h, mais...

2019 => Prix Nobel pour les batteries Li-ion : J. Goodenough, S. Wittingham, A. Yoshino

1 M. Armand, J.-M. Tarascon, Nature, 457, 2008, p.652

- Augmenter la densité d'énergie
- Augmenter la puissance
- Améliorer la sécurité (?) => **Tout solide!**
- Diminuer le coût (?)
- Développement éco-compatible (choix des matériaux et des procédés) (?)





Avantages Li métal

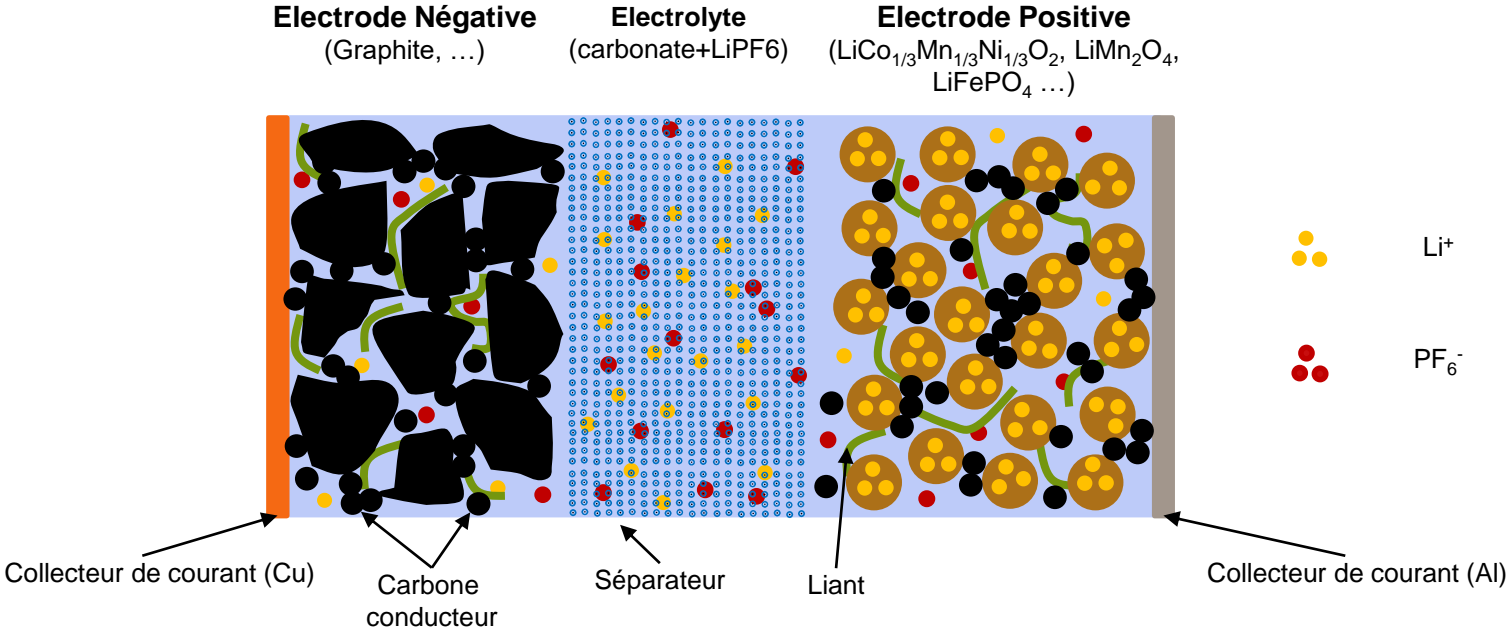
- Haute capacité théorique : 3860 mAh/g
- Plus bas potentiel : -3.04 V vs ESH

Inconvénient Li métal

- Oxydation/réduction hétérogènes
- → faibles efficacités coulombiques
 - → dendrites
 - → problème de sécurités

¹ J.-M. Tarascon et M. Armand, *Nature* 414, no 6861 (2001): 359-67

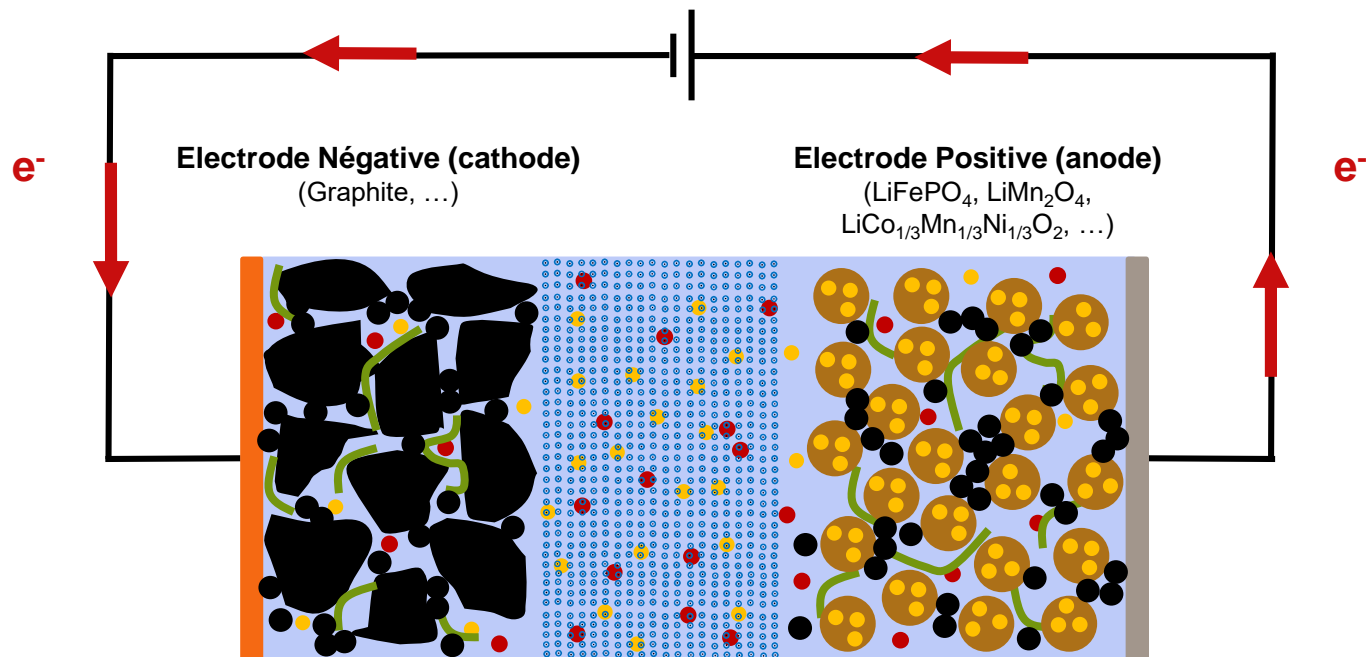
Composition d'une batterie Li-ion :



c'est une cellule électrochimique composée de 2 électrodes et d'un électrolyte

Charge

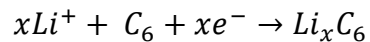
Réaction Forcée



Interfaces :

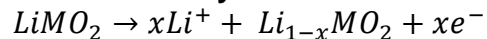
Électrode/électrolyte

Réduction

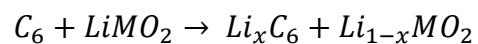


Li⁺

Oxydation



Bilan Redox :

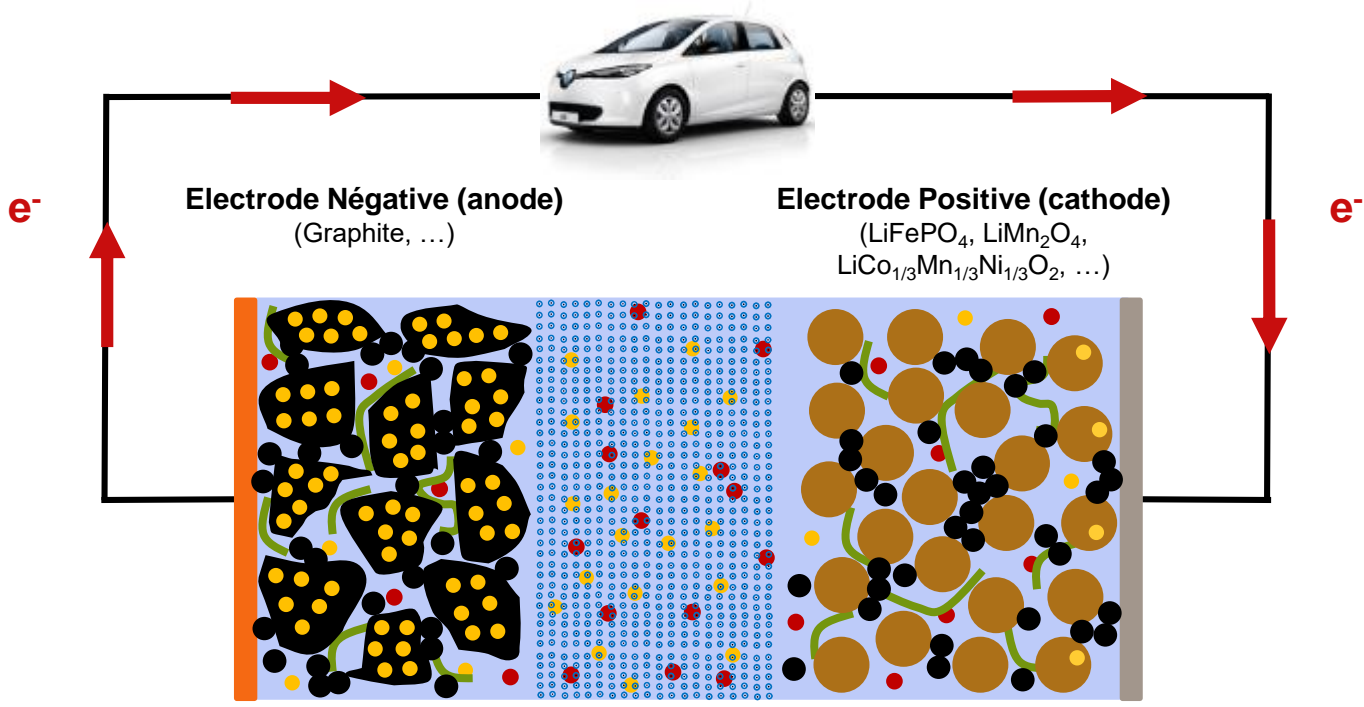


$\Delta G > 0$

A la charge, on convertit de l'énergie électrique en énergie chimique

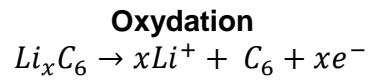
Décharge

Réaction Spontanée

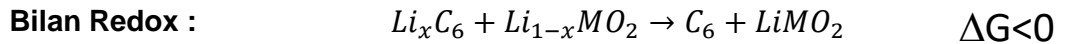
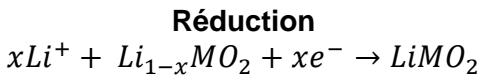


Interfaces :

Électrode/électrolyte



Li⁺



A la décharge on convertit l'énergie chimique stockée (ΔG) en énergie électrique ($Q\Delta E$),
 pour une mole de réactif : $\Delta G = - Q\Delta E = -xF\Delta E$

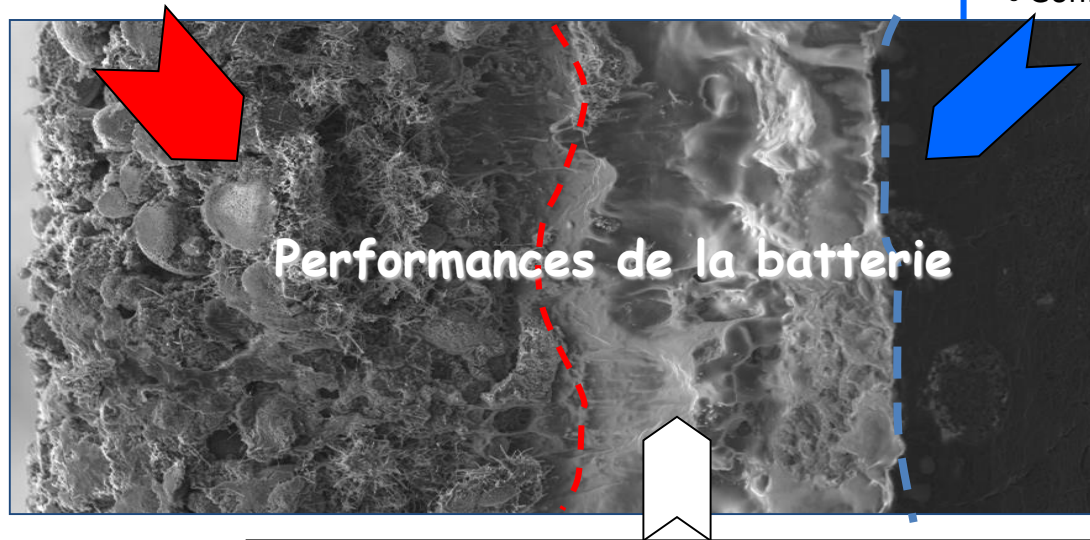
Un problème à plusieurs entrées...

③ « Cathode » composite : Matériaux actif/carbone/liant/électrolyte

- Matériaux Actifs: Potentiel, Structure, Morphologie, mécanisme réactionnel
- Composites : Formulation ➤ architecture ➤ performances

② Anode (composite)

- Passivation
- Croissance dendritique
- Gonflement



Anodes possibles :
 LiC_6 , Li, Li_4Si , $\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$...

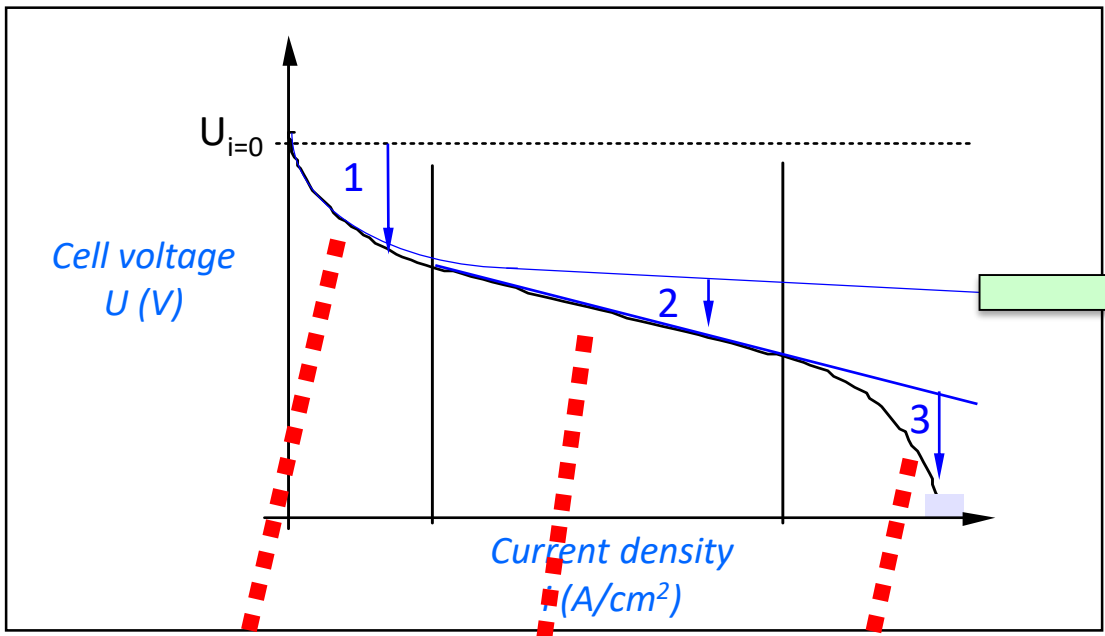
① Électrolyte (liquide, polymère, céramique)

- Conductivité, nombre de transport, stabilité électrochimique, tenue mécanique, thermique....

- Propriétés **électriques** (Electrochimie), **structurales** (DRX, Raman, TEM), **morphologiques** (MEB, TEM), **Chimiques/composition** (Raman, EDX), des **Surfaces/interfaces** (XPS, TEM-EELS, impédance)....

➤ Cinétique électrochimique pilote la puissance et le rendement

Courbe de Polarisation



Puissance = $U * I(U)$

Avec $I(U)$ « cinétique » de la réaction

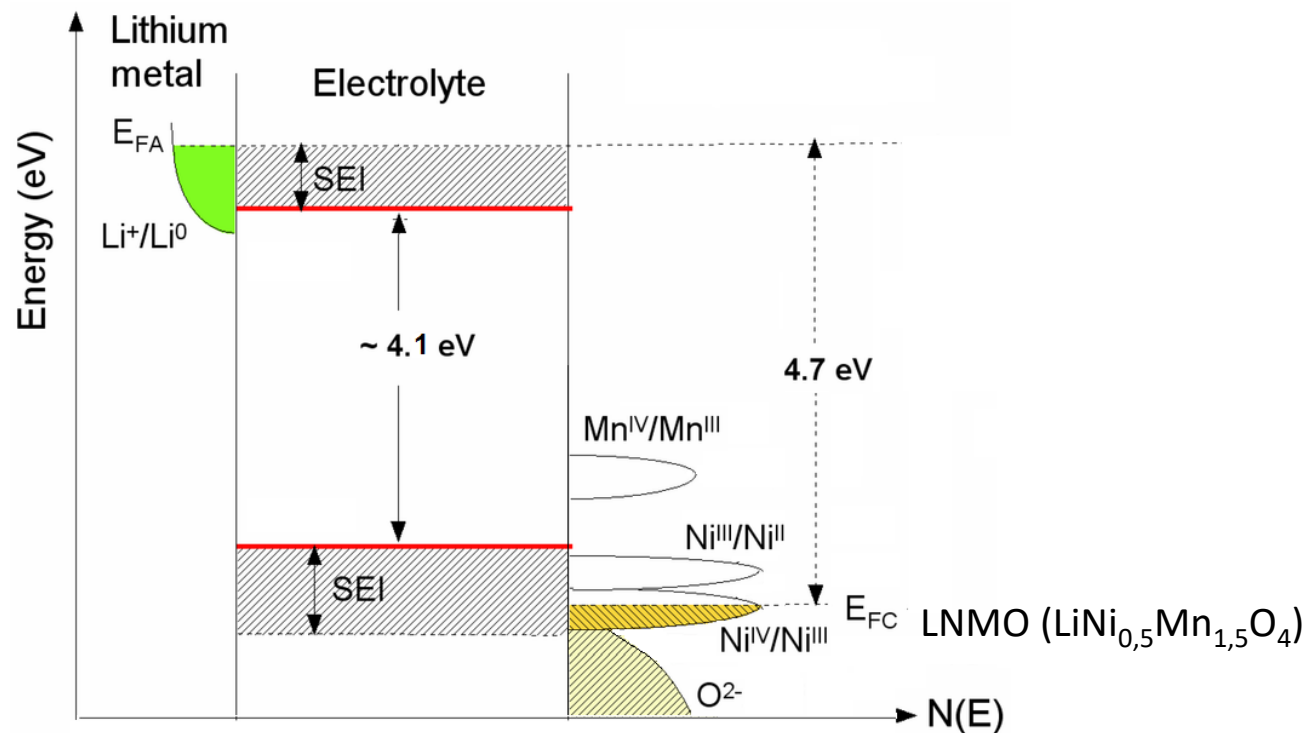
$I(U) = f(\eta_{\Omega}, \eta_{act}, \eta_{Diff})$

1 - Surtension d' Activation η_{act}
Electrocatalyse, S_{act}

2 - La chute Ohmic η_{Ω}
migration des Ions & e^-
(électrolyte, électrodes)

3 - Transport par Diffusion des réactifs η_{dif} (électrolyte, électrode, matériaux actifs)

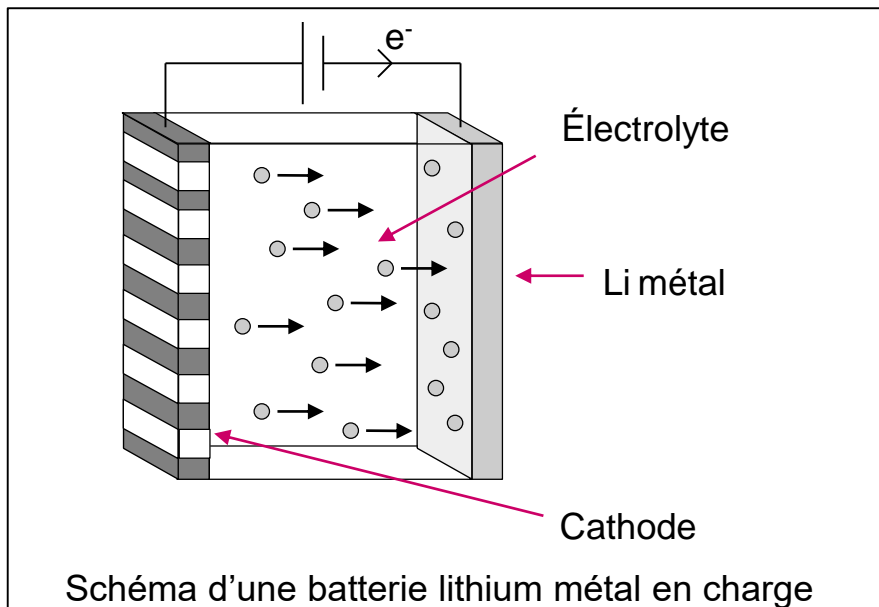
➤ Stabilité?



- Stabilité électrochimique des électrolytes de référence $\approx 4,1$ eV $\Rightarrow \approx 4,1$ V
- $E_{F_{Li}}$ & $E_{F_{LNMO}} >$ fenêtre de l'électrolyte \rightarrow dégradation de l'électrolyte \rightarrow S.E.I.
- Consommation du lithium \Rightarrow baisse de capacité

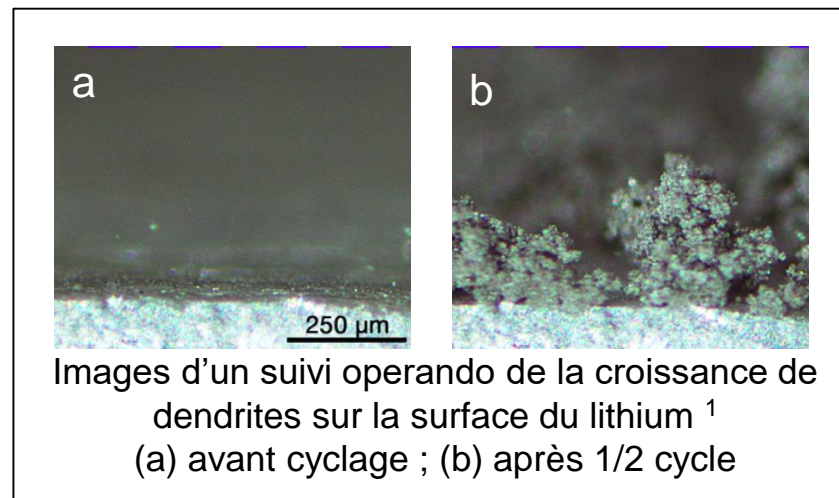
➤ Contexte

Fonctionnement d'une batterie Li-métal (recharge)

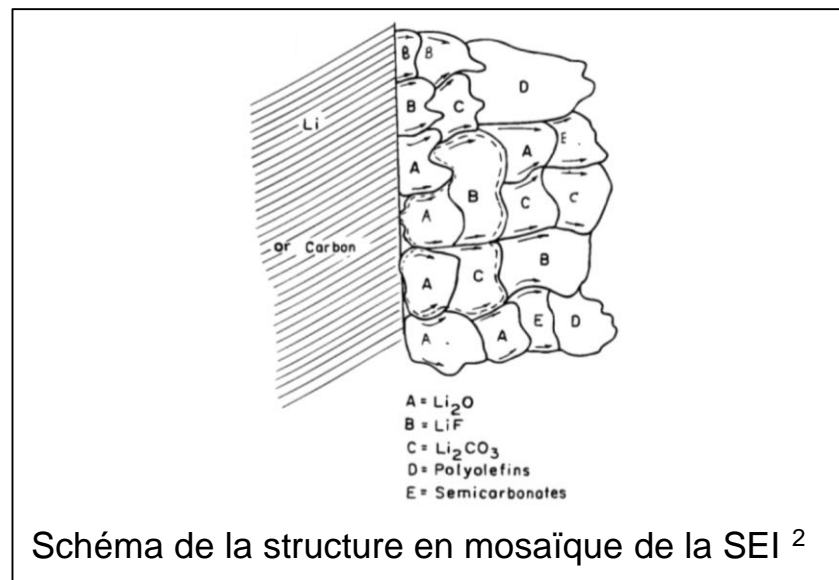


Enjeu actuel :

Comprendre la nature de l'interface et le comportement du lithium métal en cyclage



Images d'un suivi operando de la croissance de dendrites sur la surface du lithium ¹
(a) avant cyclage ; (b) après 1/2 cycle

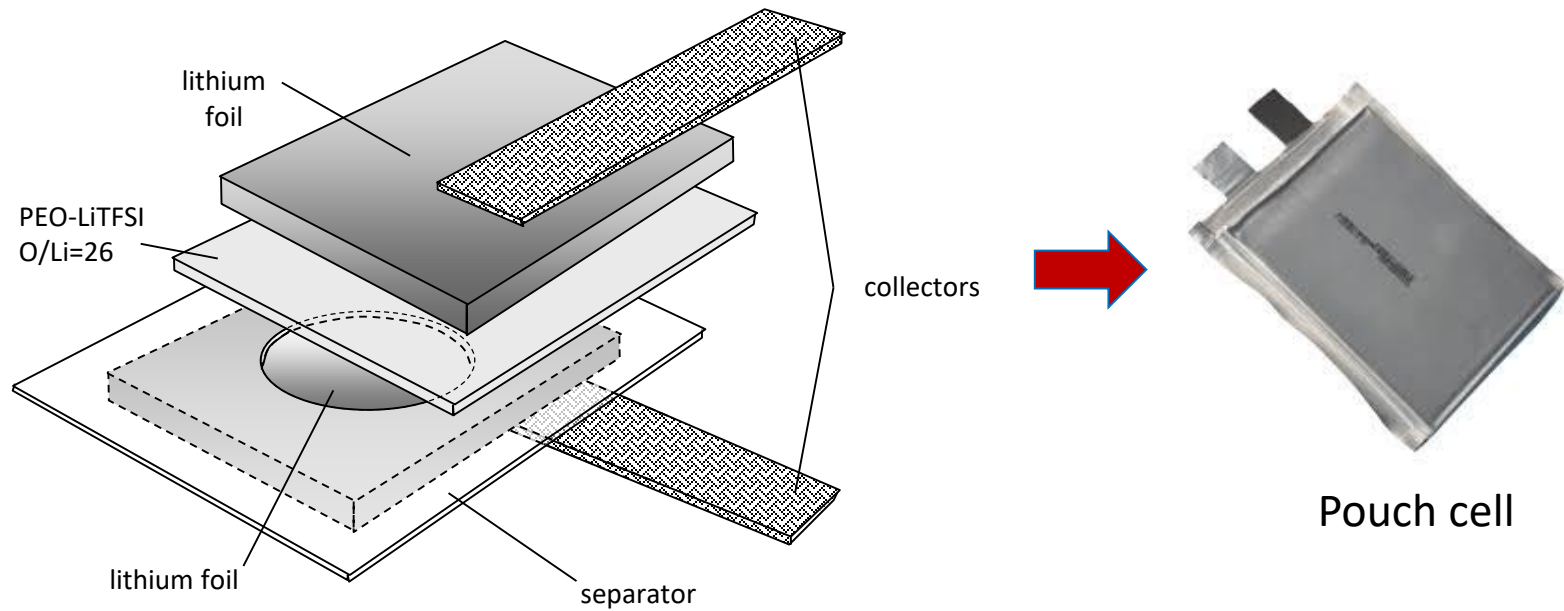


¹ K.N. Wood et al., *ACS Central Science* 2, n° 11 (2016): 790-801

² E. Peled et al., *Journal of The Electrochemical Society* 144, n° 8 (1997): L208-L210

➤ Etude électrochimique sur des cellules symétriques : $\text{Li}^\circ/\text{Electrolyte}/\text{Li}^\circ$

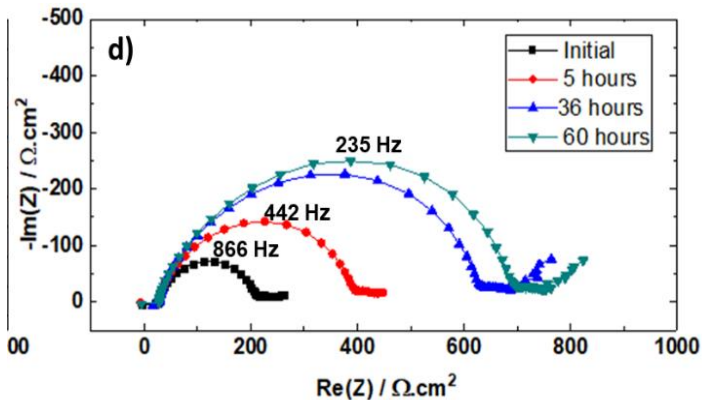
Electrolyte : solvant organique + $\text{Li}(\text{NSO}_2\text{CF}_3)_2$



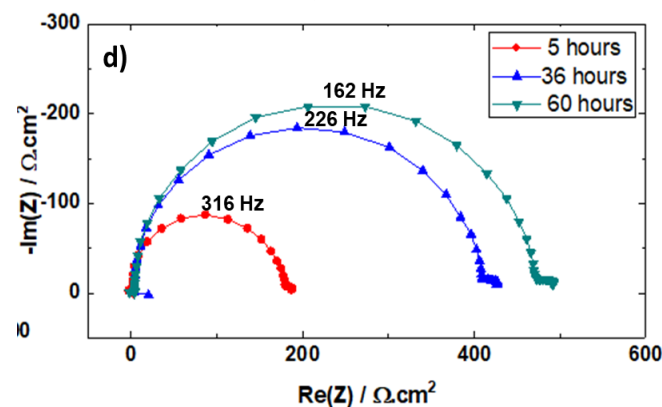
Spectroscopie d'impédance en fonction du temps à l'abandon....

➤ Résultats et analyse des données:

aging Li/electrolyte (LI)/Li at 25°C



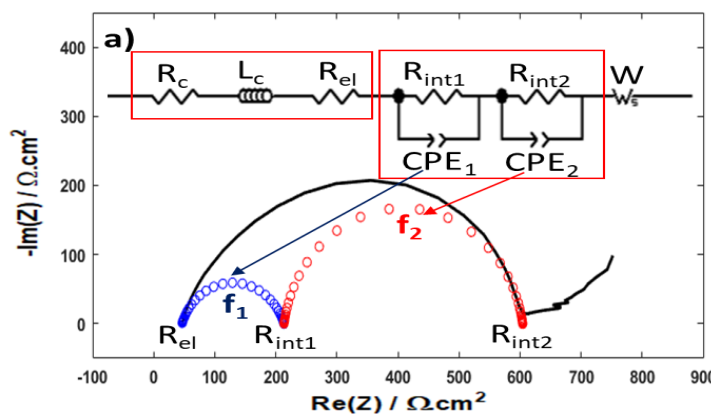
Différence de spectres $Z_t(\omega) - Z_0(\Omega)$



Une seule contribution!!!

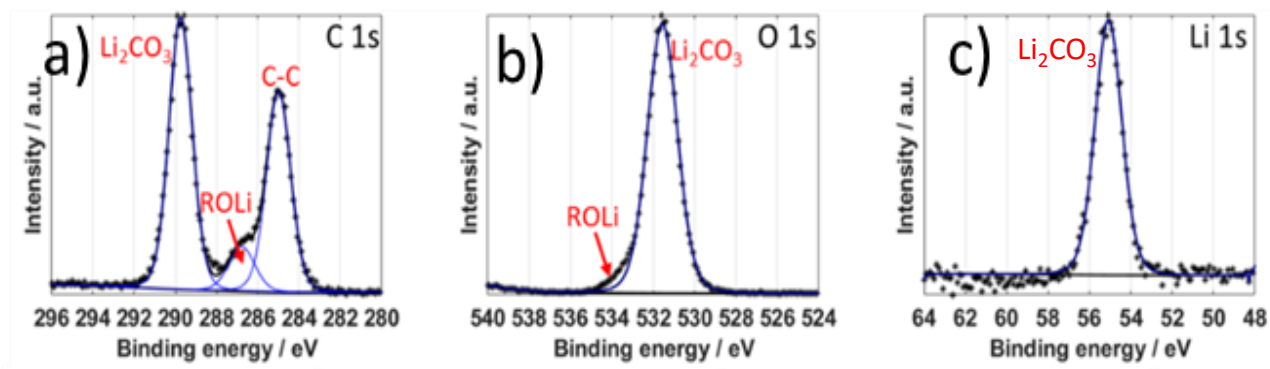
⇒ Permet de proposer :

- 1/ Un CE univoque
- 2/ Une méthodologie pour le fit



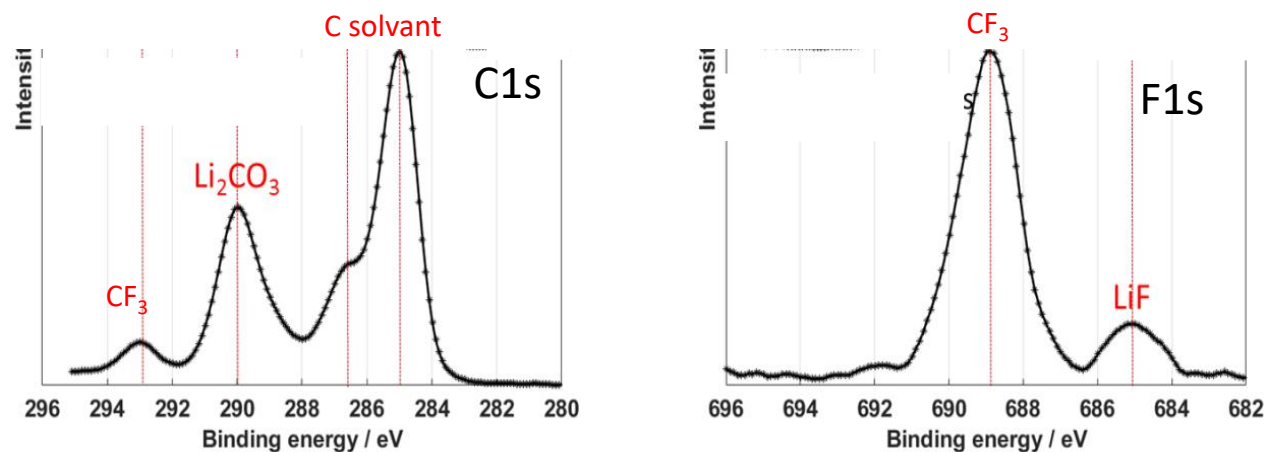
⇒ Il existe deux contributions : une native (cste ds le tps) et une qui évolue avec t

➤ Spectres XPS HR du lithium initial



Il existe une couche passive native de Li_2CO_3 >5nm

➤ Spectres XPS HR du lithium après vieillissement en Li/electrolyte/Li



On voit toujours le Li_2CO_3 + composé LiF (<5nm): dégradation des anions

➤ Méthodologie

- Chronopotentiométrie : déplacement de $40\mu\text{m}$ lithium à courant fixe, ici $50\mu\text{A}/\text{cm}^2$
- On démonte, puis microtomographie X

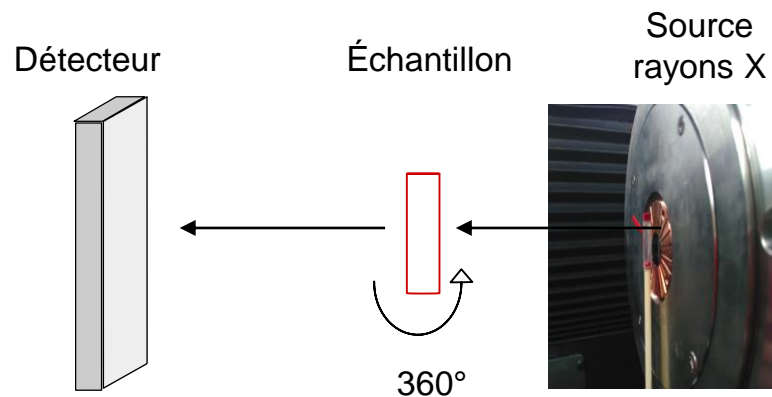


Schéma du fonctionnement de la tomographie X

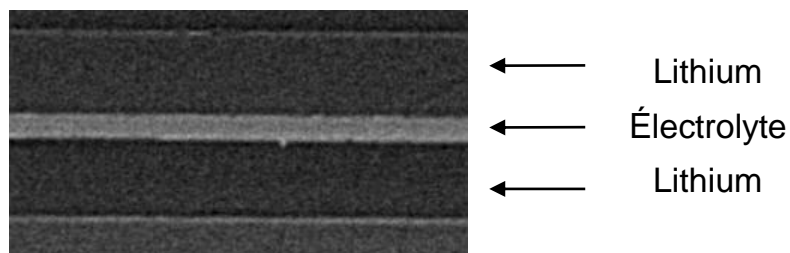


Image de tomographie X d'une LEL à l'état initial

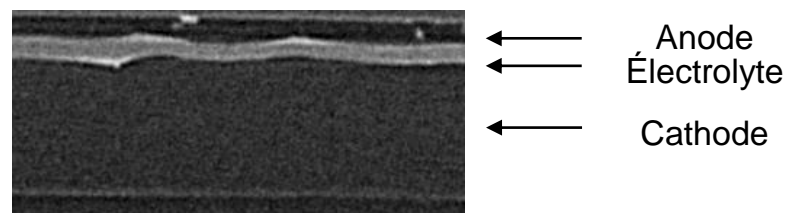
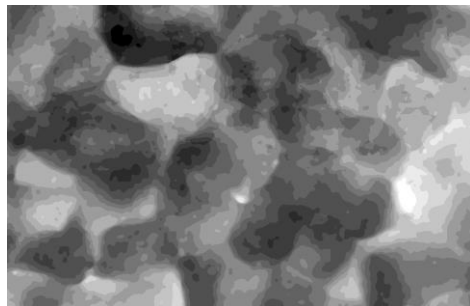


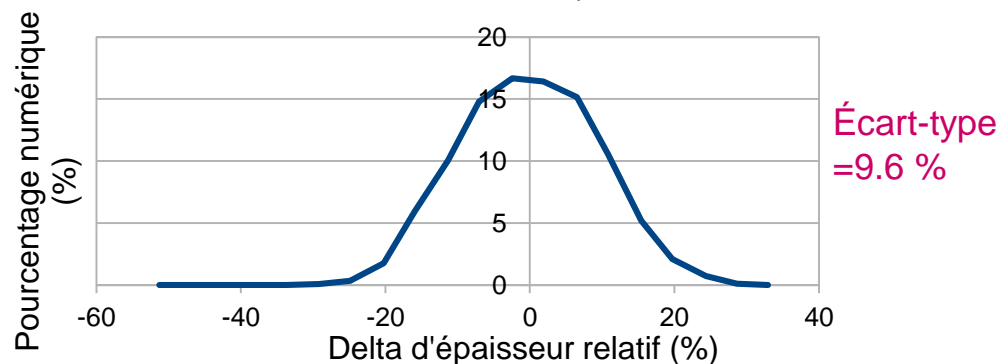
Image de tomographie X d'une LEL après déplacement de $40\mu\text{m}$

➤ Traitement des données...

Obtention de cartographie 2D en épaisseur (μm)



Distribution des variations d'épaisseur



Lien avec les densités de courant locales

Loi de Faraday :

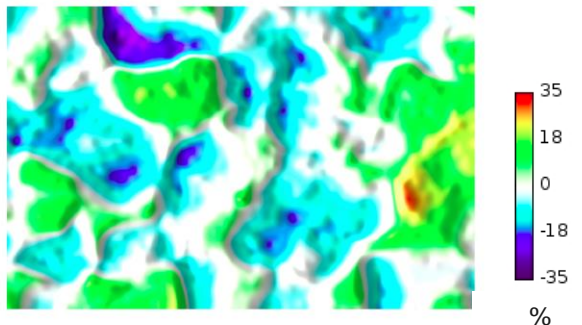
$$\frac{J}{\Delta e_{déplacée}} = \frac{F \rho_{Li}}{\Delta t M_{Li}} \longrightarrow \frac{J_{locale}}{\Delta e_{déplacée, locale}} = \frac{J_{moy}}{\Delta e_{déplacée, moy}}$$

Calcul de la densité de courant locale :

$$J_{locale} = \frac{\Delta e_{déplacée, locale}}{\Delta e_{déplacée, moy}} \times J_{moy}$$

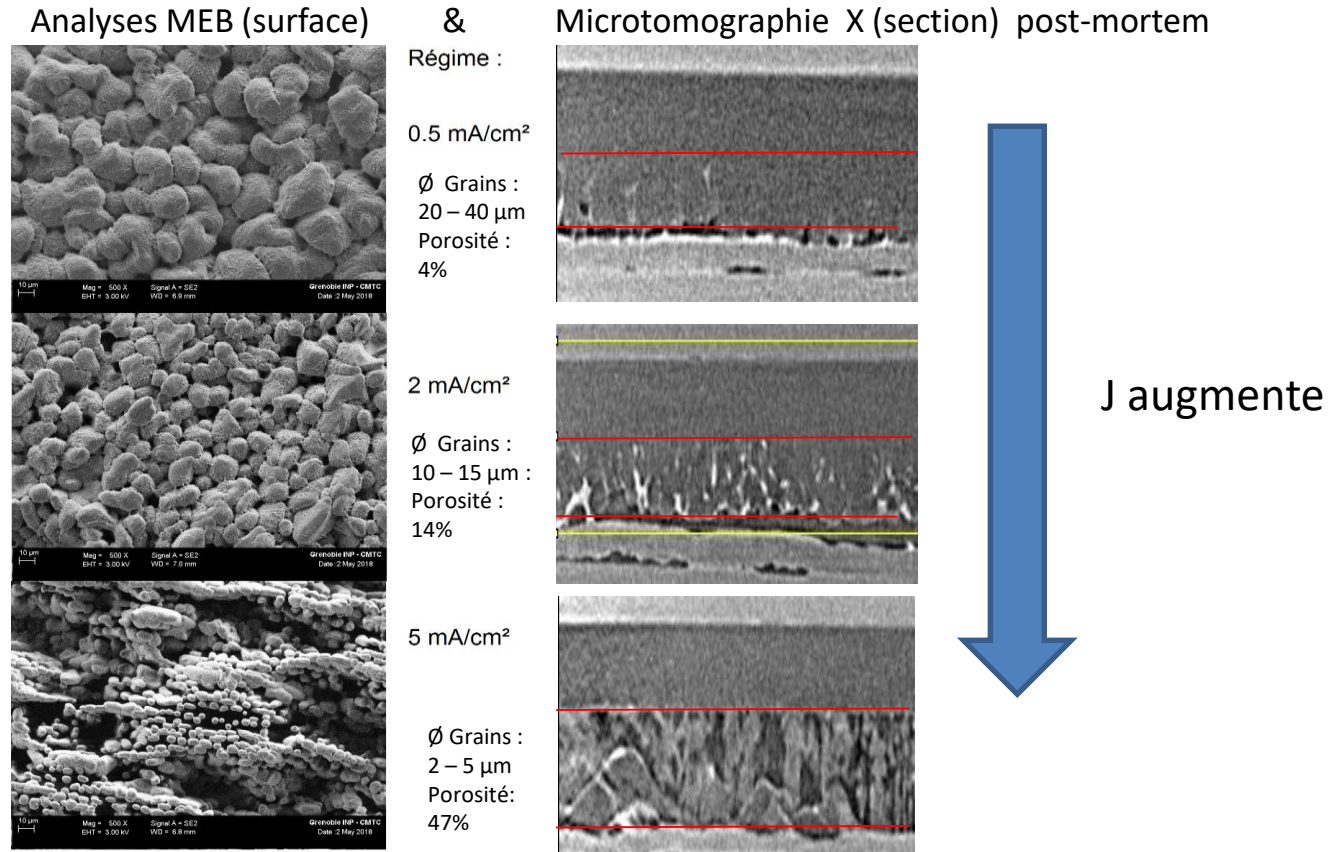
Cartographie des variations de densités de courant :

$$\Delta J (mA/cm^2) = J_{locale} - J_{moyenne}$$



On obtient directement une image de la distribution de la densité de courant locale!

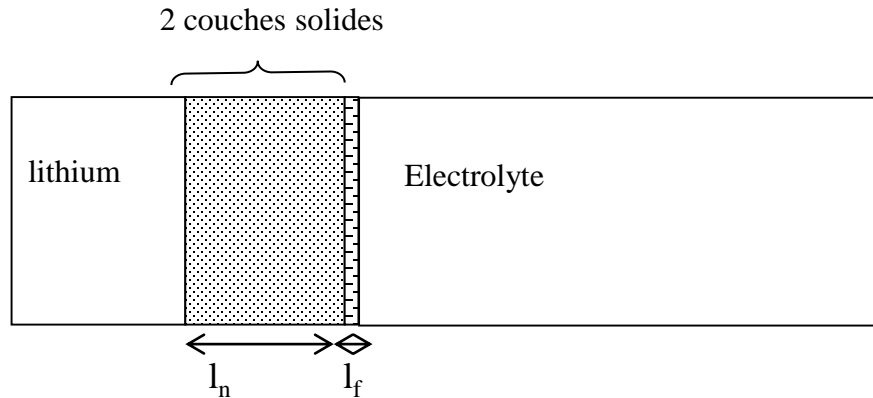
➤ Déplacement total– Effet du régime de courant J sur la texture des dépôt



Augmentation de J : Diminution taille de particules & Augmentation de porosité

Conclusions :

- Couche passive principalement composée de 2 couches : interne $\text{Li}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{CO}_3$ /externe $\text{LiF}+\text{organic}$



- Hétérogénéité des densités de courants locales : texture du lithium, couches passives hétérogènes...sources de la croissance dendritique :

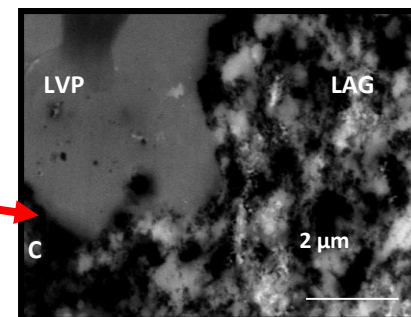
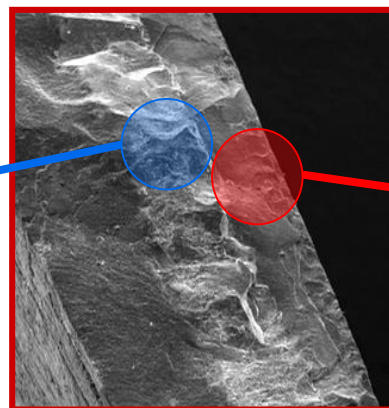
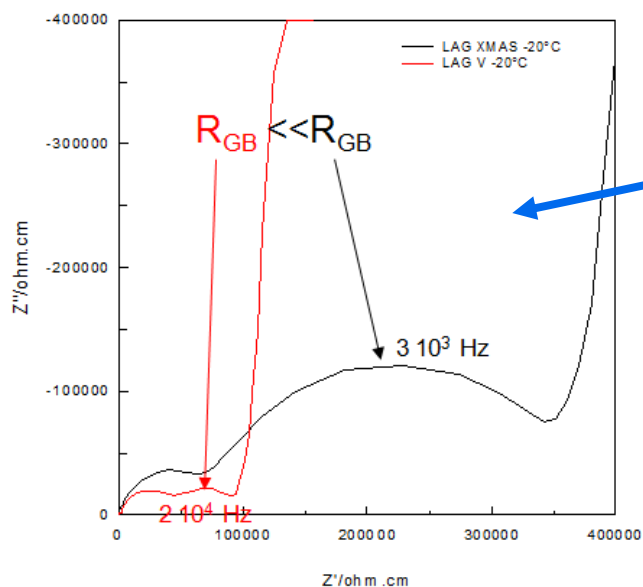
• Électrolyte Solide

➤ Modélisation de l'impact de la microstructure et des joints de grains

• Électrodes Composites

Science des Matériaux

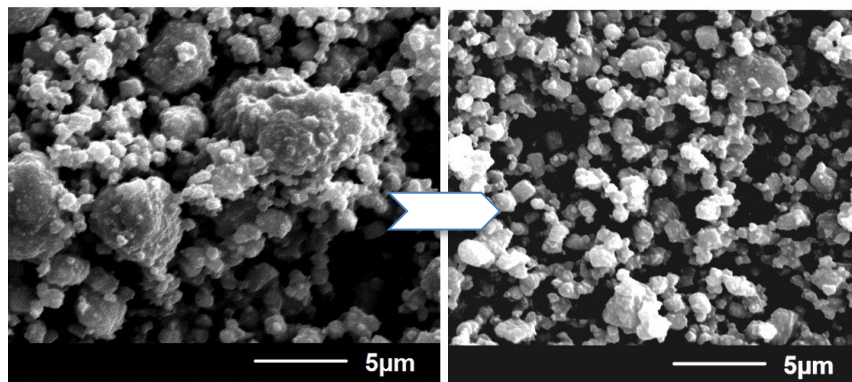
➤ Formulation/process/microstructure/propriétés



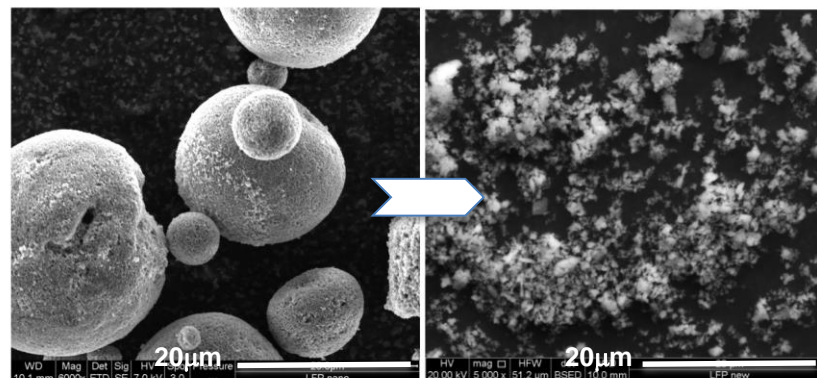
conductivité e⁻ et ion,
cyclage, puissance...

➔ Verrous : transport de charges et transfert de charges aux interfaces

• Optimisation de la microstructure des poudres par broyage

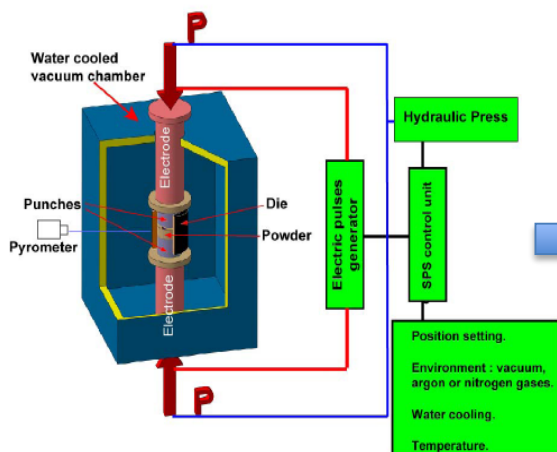


Poudres LAG

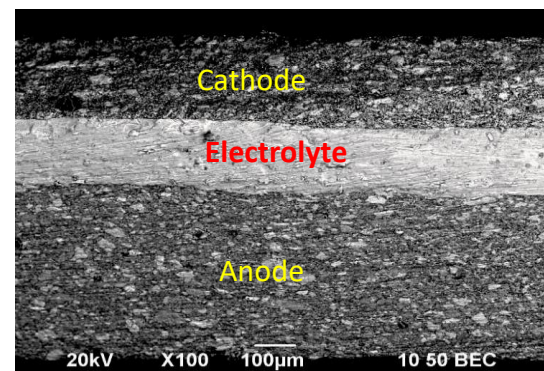


Poudres LFP

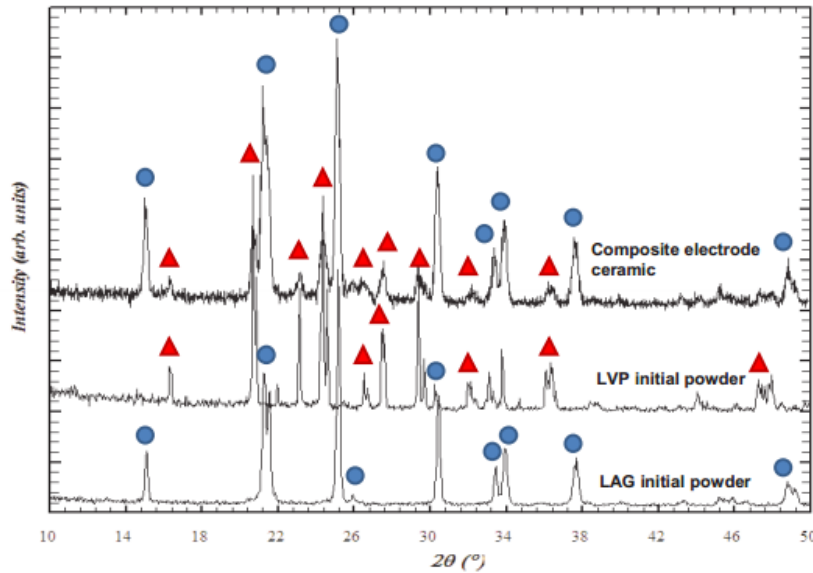
• Procédé de mise en forme : Spark Plasma Sintering (SPS)



P, T, vide

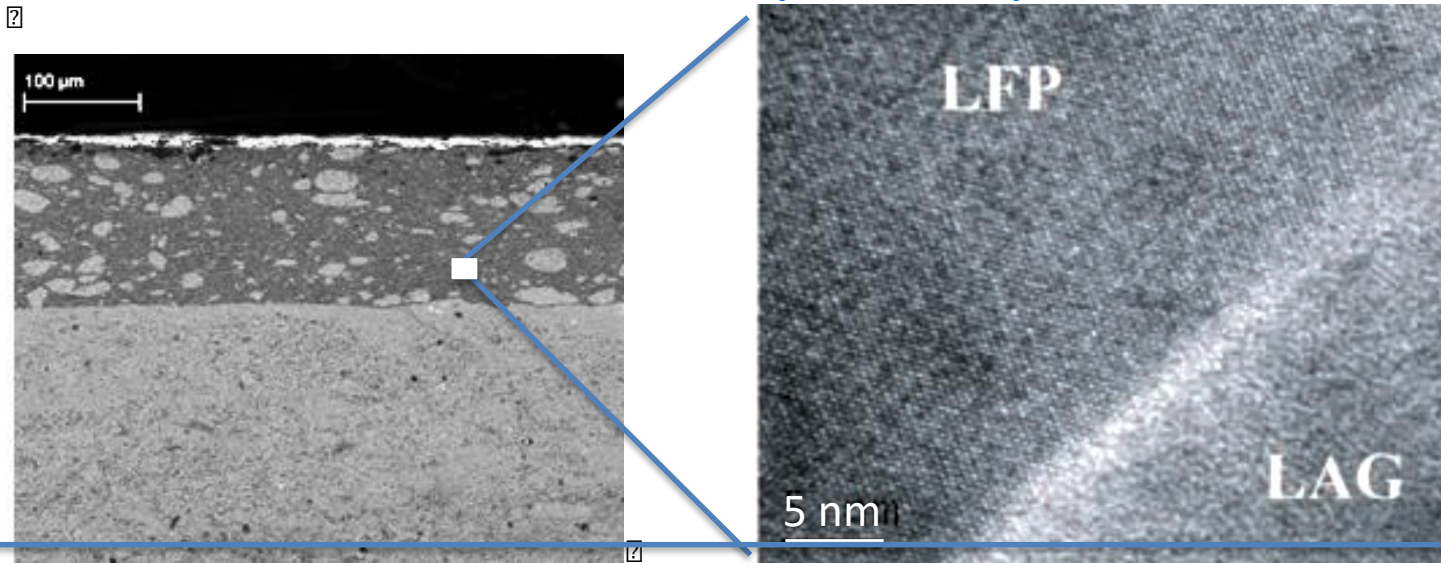


- Structure : Diffraction des rayons X

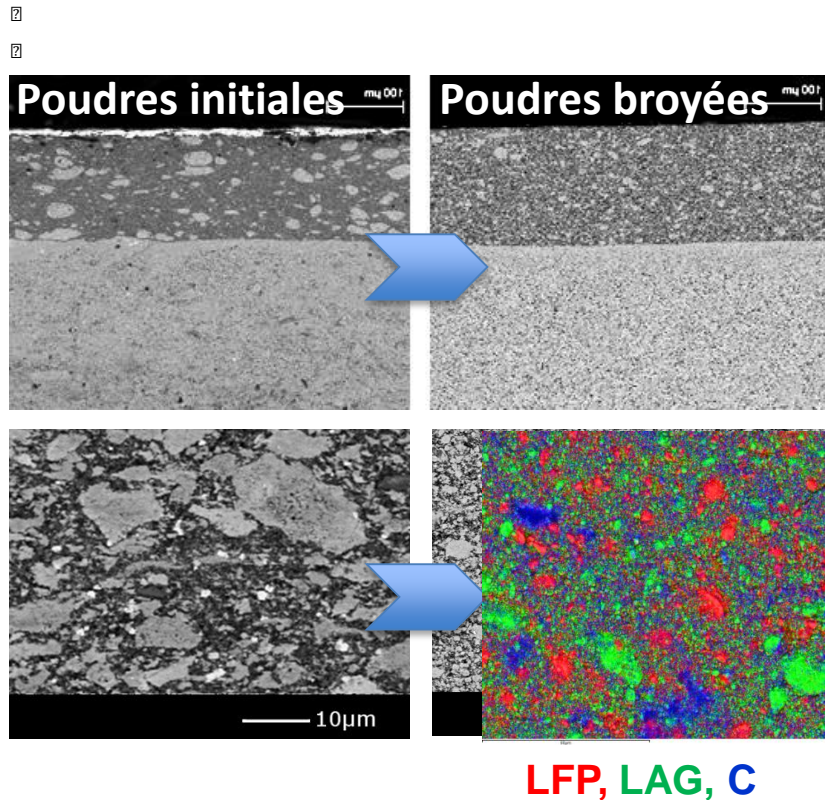


➤ Pas (ou peu) de réaction aux interfaces!

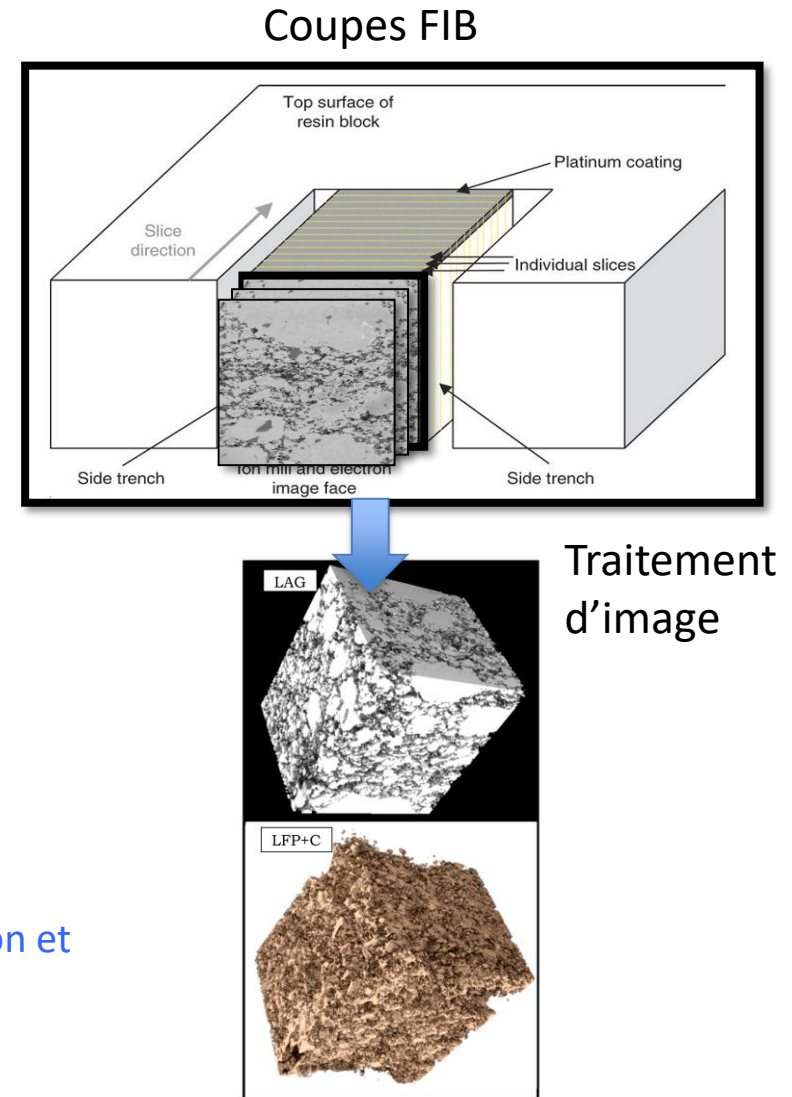
- Microstructure & structure : Microscopie électronique



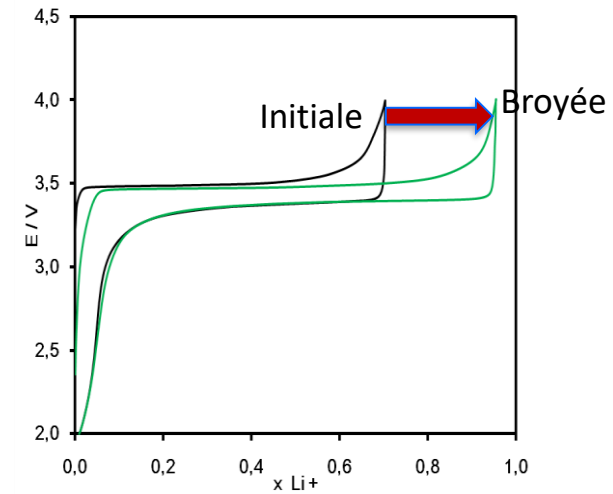
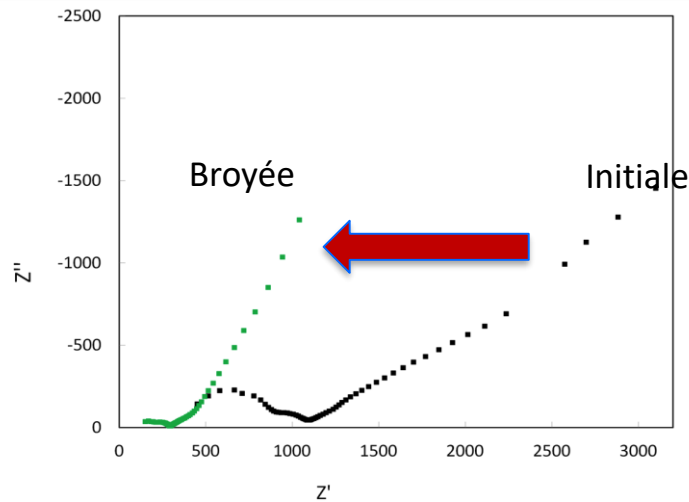
- Optimisation de la microstructure des poudres (LAG and LFP)



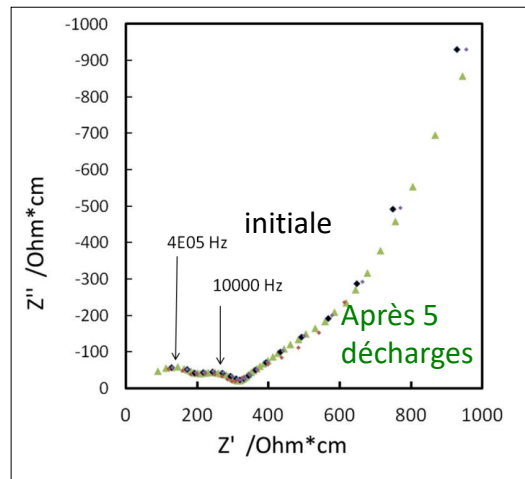
- Obtention d'une bien meilleure dispersion et homogénéité de l'électrode composite.



- Comparaison entre les 2 types de microstructure:

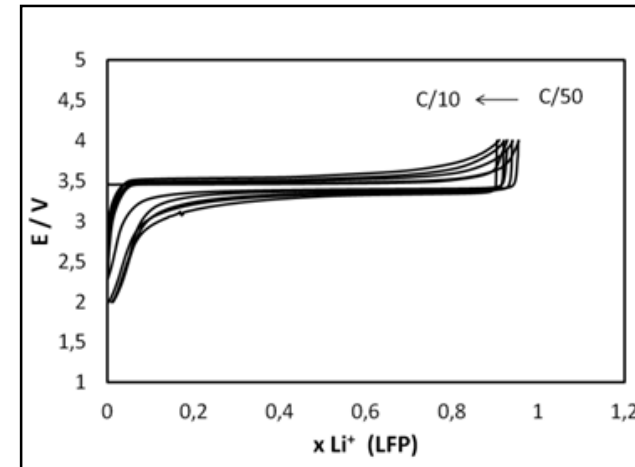


- Impédance diminuée d'un facteur 4



- Impédance stable

- Augmentation de la capacité réversible



- Polarisation faible, excellente réversibilité

Les batteries sont aujourd'hui au cœur d'enjeux industriels et sociétaux considérables.

- ⇒ Il reste beaucoup de choses à faire pour aller au delà des batteries Li-ion qui ont atteints leur limite :
- De nombreux verrous scientifiques et technologiques à lever : matériaux, interfaces
 - Probablement différents types de technologies selon les applications: Lithium métal, tout solide, sodium-ion, redox organiques, redox flow....

L'électrochimie, la science des matériaux et la caractérisation physico-chimique seront des incontournables pour faire de nouvelles avancées