

Projet LIO

Faisabilité d'une batterie Lithium-air

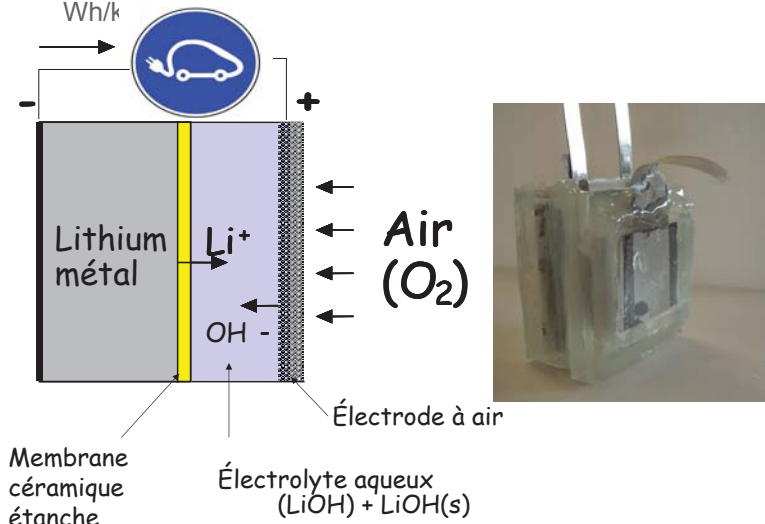
Programme Stock-e 2007

Coordinateur : EDF R&D

Partenaires : SAFT, ICMCB-ENSCP, LPPI/Uni. de Cergy-Pontoise

Contexte et Objectifs

Un des principaux freins au développement du véhicule tout électrique est son autonomie, aujourd'hui inférieure à 200 km. Cette limitation est liée au poids des batteries, et plus particulièrement à leur densité d'énergie massique. La technologie de batteries existante ne permet pas de dépasser les 300 km et un saut technologique est nécessaire pour approcher l'autonomie du moteur à essence. L'objectif du projet LIO est de dépasser 500 Wh/kg



L'électrode négative en lithium est protégée du milieu aqueux par une membrane céramique conductrice Li⁺ à température ambiante. Des capacités surfaciques très élevées ont été obtenues (> 100 mAh/cm²) et la faisabilité d'une batterie Li-air avec une densité d'énergie de 500 Wh/kg a été démontrée. De nombreux verrous liés en particulier à la précipitation de LiOH pendant la décharge ont été levés, et 5 brevets ont été déposés. Une quarantaine de cycles ont été obtenus et les modes de défaillances ont été identifiés. Les densités de courant sont encore faibles (0.2 à 6 mA/cm²), la limite étant la résistance de la membrane céramique. La stabilité de l'électrode à air développée a été démontrée sur 3000 cycles et sa durée de vie en fonctionnement avec de l'air ambiant sans système de décarbonatation a été portée de 30h à 1000h. Cette électrode à air composite contient une membrane polymère à RIP développée dans le projet qui empêche toute précipitation de LiOH et Li₂CO₃ dans l'électrode à air

Conclusions et Perspectives

Le projet LIO de deux ans a démontré la faisabilité d'une batterie Li-air utilisant un électrolyte aqueux pouvant atteindre une densité d'énergie de 500 Wh/kg. De nombreux verrous ont été identifiés et les points bloquants ont été identifiés. Les résultats encourageants du projet LIO ont amené un deuxième projet : LIO2 (Progelec 2010) qui tente de lever ces derniers verrous. Parmi les tâches du projet LIO2, les plus importantes sont de réduire la résistance de la membrane céramique en jouant sur son épaisseur, et d'améliorer l'interface Li-céramique pour augmenter la cyclabilité de l'électrode négative. Un partenariat renforcé a été monté qui rassemble quatre industriels et PME (EDF, Solvay, CTI et Renault) et quatre laboratoires universitaires de renom (ICMCB, LRCS, CIRIMAT et LPPI).

La batterie Li-air est une technologie encore très jeune qui a un avenir très prometteur, à condition de ne pas sauter les étapes de recherche et de développement.

Méthodologie et Résultats

La technologie lithium-air associe une électrode négative à très haute densité d'énergie (Li métal = 11 kWh/kg) à une électrode positive à capacité infinie puisque la matière active (O₂) n'est pas stockée dans la batterie. La solution développée dans le projet LIO a été d'utiliser un électrolyte aqueux dans lequel le produit de la réaction de décharge (LiOH) est stocké sous forme solide dans le compartiment aqueux. Ceci a l'avantage d'être une solution écologique sans solvant organique, non toxique et potentiellement à faible coût.

CONTACT :

philippe.stevens@edf.fr

ANECDOTE

Accumulateur à Négative Etain Contenu Dans une matrice bOrophosphaTE

Stock-E 2007



Coordinateur: Saft



Partenaires: LCMCP, ICG-AIME, UMICORE

Contexte et Objectifs

- l'étain forme avec le lithium des alliages pouvant incorporer jusqu'à 4.4 lithium par étain (994 mAh/g_{Sn}). Dans les conditions normales de charge électrochimique sans dépôt de lithium métal libre, la quantité de lithium est limitée à 3.75 (847 mAh/g_{Sn}). La variation volumique lors d'un cycle électrochimique atteint alors 200 % entraînant des phénomènes de fatigue du matériau et de sa structure d'accueil (pertes de conduction électronique et phénomènes de coalescence réduisant la conduction ionique). Une solution possible consiste à disperser l'étain dans une matrice « buffer ».
- améliorer les performances des composites étain-borophosphate découverts par ICGM-AIME (Université de Montpellier 2 : UM2) breveté par le CNES, le CNRS et l'UM2 (brevet FR 2873855)
- augmenter l'énergie spécifique (massique ou volumique) d'accumulateurs Li-ion d'environ 25% tout en s'assurant de la validité économique
 - capacité spécifique réversible > 550 mAh/g à C/5
 - capacité irréversible < 15%
 - durée de vie en cyclage correspondant à moins de 20% de perte de capacité en 600 cycles (225 cycles sont acceptables pour une famille d'applications mais dans ce cas l'amélioration concerne l'énergie massique)
 - coût de fabrication du matériau < 30 €/kg.

- UMICORE a reproduit le matériau du brevet avec ses performances électrochimiques;
- La modélisation des propriétés électroniques de BPO₄ a orienté ICGM vers la synthèse de nouvelles matrices modifiées par substitutions (Li/B, Li/P, Li/B et P/S) ou vitreuses (Na₂O-B₂O₃-P₂O₅). Leurs nanostructurations a été réalisée par LCMCP;
- L'étain a été dispersé *in situ* par réduction carbothermale, modifié par solution solide, passivé par phosphatation;
- La nature de l'étain a été modifiée par utilisation d'intermétalliques Sn/M (M=Fe, Co, Ni);
- La technologie d'électrode (voie aqueuse et voie organique) a été réalisée par SAFT

ANECDOTE a permis de progresser sur la compréhension des facteurs responsables de la capacité irréversible : stabilité des oxydes superficiels (matrice ou matériau actif), surface spécifique. Il a aussi mis en évidence un accrochage insuffisant de l'étain sur une matrice borophosphate ou sur l'oxyde d'étain interfacial et l'amélioration apportée par un accrochage sur un métal (cobalt ou fer) ; la combinaison avec des métaux et du carbone a permis d'améliorer sensiblement la durée en cyclage (voir fig. 1). Cependant le rendement de charge en cyclage n'atteint pas un niveau suffisant pour obtenir une durée acceptable en accumulateur complet : ce phénomène est lié à la reconstitution partielle de l'interface entre la matière active et l'électrolyte (SEI Solid Electrolyte Interface). Plusieurs voies de synthèse ont été explorées et la combinaison de 2 voies a permis d'obtenir des structures sub-micrométriques intéressantes.

Méthodologie et Résultats

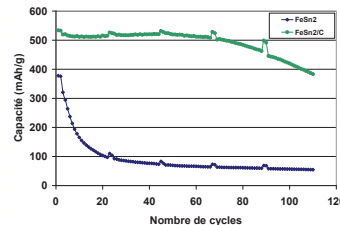
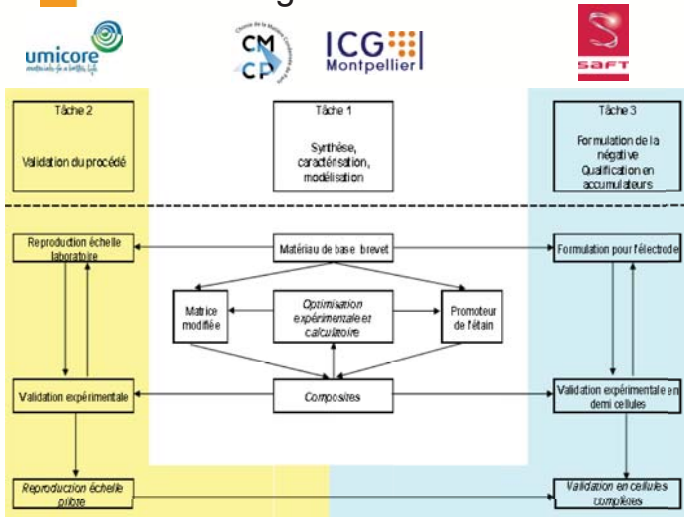


Fig. 1 : évolution de la capacité réversible pour le composé FeSn₂ pur ou avec C.

	Objectifs	SnBPO ₄ référence	SnBPO ₄ C (*)	CoSn ₂ C	FeSn ₂ C
Capacité réversible	> 550 mAh/g	524 à 578	400	454	545
Capacité irréversible	≤ 15%	23 à 27%	43%	34% (17% avec la matrice CoSn ₂ C)	23%
Gain en capacité spécifique massique (1) volumique (1)		13 à 15% 31 à 33%	4% 22%	8% 42%	9% 48%
Gain en capacité spécifique massique (2) volumique (2)		9 à 10% 26 à 30%	-18% 4%	-6% 35%	2% 20%
Gain en énergie spécifique massique (1) volumique (1)	>25%	6 à 8% 26 à 30%	-3% 12%	-1% 35%	2% 28%
Gain en énergie spécifique massique (2) volumique (2)	>25%	1 à 7% 21 à 25%	-25% -16%	-13% 23%	-5% 32%
Durée de vie	500 cycles 225 cycles pour 1 ^{ère} application	5 à 30	150	200	110

Conclusions

- ANECDOTE a permis de valider le concept d'une matrice conductrice électronique ou le matériau actif doit être accroché;
- Les facteurs influents la capacité irréversible stabilité des oxydes superficiel, surface spécifique et accrochage de la couche de passivation ont été identifiés;
- Des voies de procédé pour structurer le matériau actif dans une matrice composite conductrice électronique et ionique ont été explorées.

Perspectives

- Des composites incorporant à la fois du silicium et de l'étain procurant un enjeu de gain suffisant en énergie massique et volumique ont été mis en évidence (SAFT & ICMPE);
- Les acquis des partenaires complétés par des compétences spécifiques (analyses de surface, électrolytes) sont nécessaires pour lever le dernier verrou de stabilité de la SEI tout en conservant les autres caractéristiques.

CONTACT :

georges.caillon@saftbatteries.com



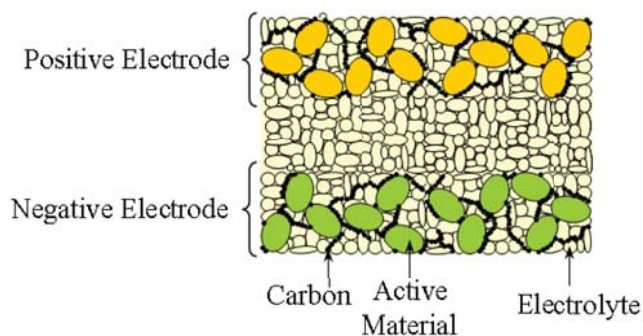
Coordinateur : Centre d'Elaboration des Matériaux et d'Etudes
Structurales – CEMES/CNRS - Toulouse

Partenaires : Laboratoire de Réactivité et Chimie du Solide – Amiens
Laboratoire Chimie Provence - Marseille

Contexte et Objectifs

Les limites intrinsèques des batteries Li-ion actuels sont en passe d'être atteintes, alors que la demande en termes de performances et de sécurité est sans cesse grandissante. Dans ce contexte, il apparaît nécessaire de développer des technologies avancées de systèmes de stockage ayant des caractéristiques telles que grandes densités d'énergie, longue durée de vie, bas coût de production, peu ou pas de maintenance et une grande sécurité d'utilisation. Les batteries « tout solide » massives sont susceptibles de répondre à ces demandes. Ce type de technologie s'est longtemps heurté au problème d'assemblage des différents matériaux. Notre projet visait à démontrer la faisabilité de développement de cette technologie par une approche innovante ayant recours au Frittage SPS (Spark Plasma Sintering).

Le deuxième aspect a porté sur l'optimisation des formulations et des mélanges des matériaux pour l'obtention d'électrodes composites (voir schéma d'une batterie « tout solide »), dans lesquelles la percolation ionique et électronique doit être assurée dans le volume, tout en assurant une teneur en matière active maximale, essentiel pour l'obtention de batteries à fortes densités d'énergie. Finalement, pour la première fois, des batteries céramiques à électrodes épaisses (centaines de μm), présentant des capacités surfaciques supérieures à 3 mAh.cm^{-2} , ont ainsi été assemblées par SPS en une étape. Les performances de ces cellules « tout solide » ont alors été comparées à celles d'une batterie similaire en milieu électrolyte liquide. Les comportements électrochimiques se sont révélés comparables à condition de travailler au dessus de 70°C pour activer la mobilité ionique dans l'électrolyte solide.



Conclusions et Perspectives

Les résultats ont confirmés la capacité de nos cellules de maintenir leurs performances à des températures assez élevées ($>120^\circ\text{C}$), ce qui est une avancée importante pour les applications concernées au regard des problèmes des électrolytes liquides à ces températures. L'ensemble des résultats a confirmé la possibilité d'obtenir des batteries « tout solide » en une étape par SPS, ce qui est atout majeur par rapport aux autres techniques envisageables quand on cherche à réduire les temps et les coûts de production. De plus, même si des améliorations sont encore nécessaires pour atteindre les applications à températures ambiante et des densités d'énergie supérieures (projet ANR - StockE 2010 - SoliBat), nos prototypes offrent déjà un progrès important pour les applications à hautes températures et pour la sécurité. Ce travail ouvre, dans un premier temps, la voie pour l'intégration de la technologie « tout solide » dans certains marchés de niche à fortes valeurs ajoutées.

Méthodologie et Résultats

La considération de plusieurs aspects ont été nécessaires à l'obtention de batteries céramiques. Le premier était de sélectionner les matériaux indispensables (matières actives, électrolyte et additif conducteur électronique), en s'assurant de leur compatibilité chimique au cours du processus de frittage, mais également de la stabilité de l'électrolyte solide au regard du potentiel de fonctionnement des électrodes.

CONTACT :

Mickaël Dollé

mickael.dolle@cemes.fr
05.62.25.78.11



PHOSPHALiON

Matériaux positifs PHOSPHATES alternatifs pour batteries Li-ION intrinsèquement sûres

Stock-E 2009

Coordinateur: Saft 

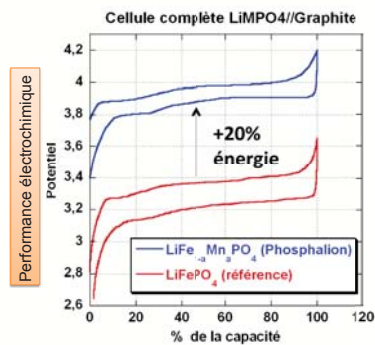
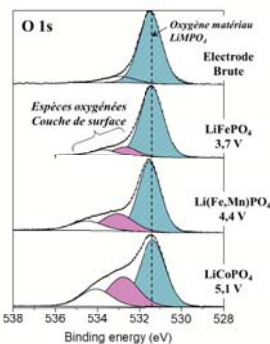
Partenaires: IPREM, AIME, SÜD CHEMIE



Contexte et Objectifs

- Développer un matériau positif qui assure une sécurité intrinsèque à l'élément Li-ion
 - Pour le marché des applications industrielles
 - Avec de bonnes performances en énergie, puissance et durée de vie
- Définir une batterie Li-ion avec un matériau phosphate présentant une tension supérieure à 3,4V
 - Garder la même stabilité en surcharge que LiFePO_4
 - Augmenter l'énergie en augmentant la tension
 - Sans diminuer les performances en puissance
- Focaliser le travail sur $\text{LiMn}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ (4,1V, M=Fe, ...)
 - Comparer avec LiFePO_4 (3,4V) et LiCoPO_4 (4,8V) comme références basse et haute tension
- Répondre aux deux défis scientifiques
 - Limitation cinétique de LiMnPO_4
 - Réactivité interfaciale matériau/électrolyte

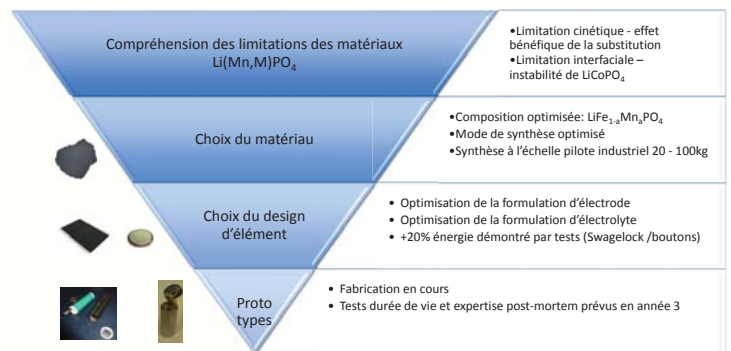
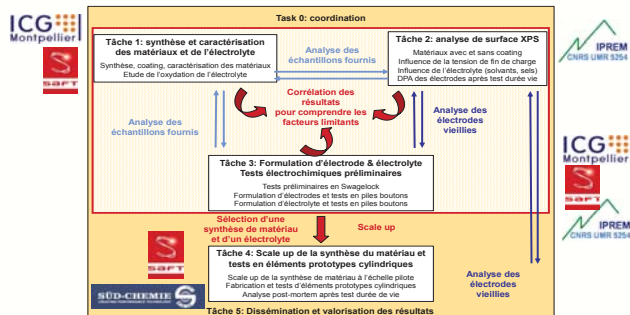
Etude XPS de l'interface matériau/électrolyte



- Augmentation de l'épaisseur de la couche interfaciale avec le potentiel de travail: $\text{Fe} < (\text{Fe,Mn}) < \text{Co}$

- +20% d'énergie démontrée à 60°C
- mais la capacité reste limitée à 25°C

Méthodologie et Résultats



Conclusions

- Faisabilité d'une synthèse de $\text{Li}(\text{Fe,Mn})\text{PO}_4$ démontrée à l'échelle industrielle (20-100kg)
- Possibilité de diminuer la réactivité interfaciale: additif d'électrolyte/coating
- Faisabilité de prototypes de laboratoire en puissance et énergie
- +20% d'énergie à 60° C, mais capacité encore insuffisante à 25° C

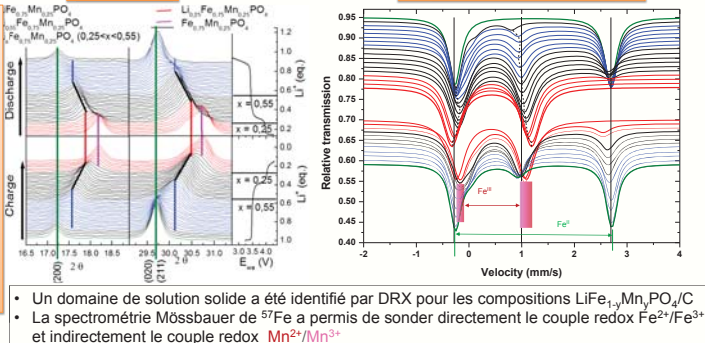
Perspectives

- Tests en durée de vie des éléments prototypes
- Optimisation du coating sur le matériau
- Optimisation de la composition du matériau: mode de synthèse alternatif/dopant additionnel
- Production commerciale du matériau $\text{Li}(\text{Fe,Mn})\text{PO}_4$ par SÜD Chemie
- Fabrication d'éléments échelle 1 utilisant ce matériau par Saft

DRX *in situ*

Mössbauer *in operando*

Compréhension des limitations cinétiques



- Un domaine de solution solide a été identifié par DRX pour les compositions $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4/\text{C}$
- La spectrométrie Mössbauer de ^{57}Fe a permis de sonder directement le couple redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ et indirectement le couple redox $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$

CONTACT :

cecile.tessier@saftbatteries.com



Coordinateur : SAFT

Partenaires : Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux
IPREM - Université de Pau et des Pays de l'Adour

Contexte et Objectifs

Le projet a pour objectifs :

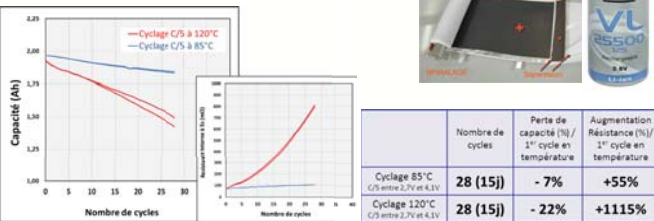
- de développer un accumulateur lithium-ion industriel capable de fonctionner à des températures comprises entre 110° C et 150° C
- de comprendre les mécanismes de vieillissement des accumulateurs lithium-ion au-dessus de 85° C
- de proposer des solutions pour ralentir les mécanismes de vieillissement à Haute Température à l'aide de solutions innovantes.

Il doit permettre de répondre aux besoins de nouveaux marchés dans différentes gammes : [+20 à +150° C] pour le forage pétrolier, [-10 à +85° C] pour la géolocalisation ou bien à des températures supérieures à 100° C pour la stérilisation du matériel médical.

Méthodologie et Résultats

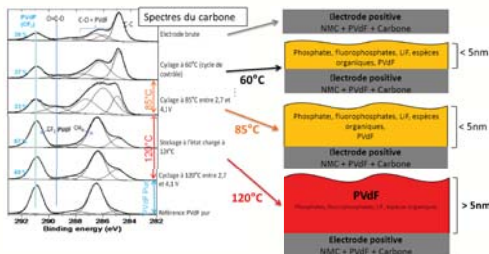
Des prototypes industriels d'accumulateurs lithium-ion de capacité égale à 2Ah ont été préparés pour des évaluations électriques à 85° C ou à 120° C pendant 15 jours.

Figure 1 : Tests de Prototypes Industriels



Les essais électriques ont mis en évidence que des cyclages à 120° C ou à 85° C sont possibles avec une électrochimie lithium-ion adaptée (Figure 1). Des analyses fines (MEB, RMN et XPS) ont été menées sur les électrodes positives et négatives récupérées sur ces prototypes afin d'identifier la source principale de ce vieillissement.

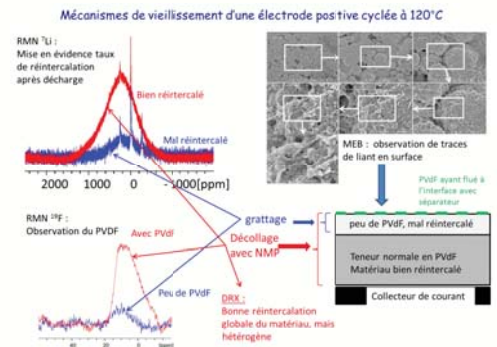
Figure 2 : Analyses XPS Electrodes (+)



Les analyses XPS ont mis en évidence une quantité significative de PVdF en surface des électrodes positive et négative. La Figure 2 illustre ce résultat. Sur les éléments ayant été testés à 120° C pendant 15 jours, le spectre du carbone 1s est presque identique à

celui du PVdF pur. Jusqu'à 67% de PVdF apparaît sur la surface analysée de l'électrode positive (contre 36% pour l'électrode neuve). Le PVdF est également détecté en quantité non négligeable sur l'électrode négative qui n'en contient pas initialement ! Au bilan, les résultats obtenus par RMN et MEB sont complémentaires avec ceux obtenus par XPS et permettent de confirmer la forte hétérogénéité sur l'épaisseur des électrodes positives récupérées après le cyclage à 120° C (Figure 3).

Figure 3 : Analyses MEB et RMN (+)



Un prototype de cellule a été conçu afin d'évaluer des électrochimies nouvelles jusqu'à 150° C. Les premiers résultats montrent qu'une réelle rupture technologique est nécessaire afin de faire fonctionner des accumulateurs lithium-ion au-dessus de 120° C. L'électrochimie que nous utilisons jusqu'à 120° C est incapable de fonctionner plus de 5 cycles à 150° C (Figure 4). Des essais sont en cours avec de nouvelles électrochimies.

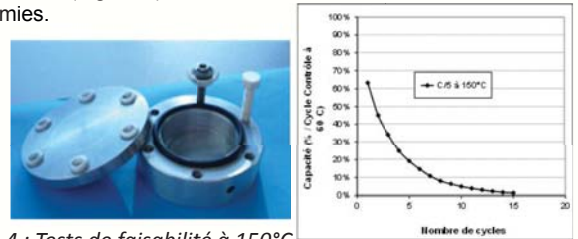


Figure 4 : Tests de faisabilité à 150° C

Conclusions et Perspectives

L'utilisation de batteries lithium-ion à 85° C ou à 120° C est possible avec une électrochimie adaptée. L'expertise des prototypes de 2Ah après des cyclages à 85° C et à 120° C a permis de mettre en évidence une nette dégradation du liant de l'électrode positive et une bonne stabilité des matériaux actifs positifs de type NMC.

Une formulation d'électrolyte capable de fonctionner dans une gamme de température élargie allant de -20° C à +85° C a également été étudiée. Le travail à venir s'orientera surtout sur de nouveaux liants pour les prototypes industriels et sur des électrochimies totalement différentes pour les essais en laboratoire jusqu'à 150° C.

Bernard KNOSP, Patrick BERNARD SAFT – DRE– 111-113 boulevard A. Daney – 33074 Bordeaux
 Junxian ZHANG, Lucille LEMORT, Michel LATROCHE - CMTR – ICMPE, CNRS – 2 rue H. Dunant – 94320 Thiais
 Raphaël SERRA, Martin HÏTCH, Virginie SERIN - CEMES-CNRS, 29 rue Jeanne Marvig, 31055 Toulouse

Contexte et Objectifs

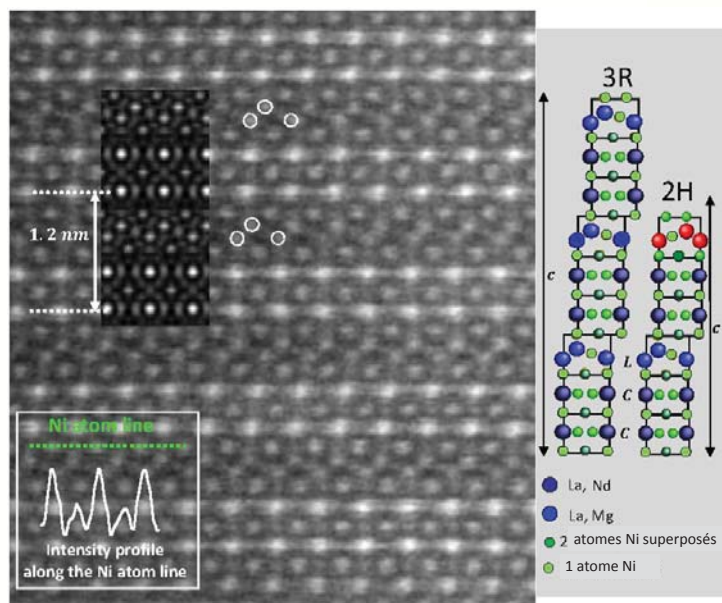
Développer une nouvelle génération d'éléments nickel-métal hydrure Ni/MH avec un rapport performance/coût augmenté de 8%, via l'utilisation de matériaux hydrurables avancés de type AB_x (A=Terres Rares et Mg, B=Ni, Co, Mn, Al) présentant

- une capacité massique ≥ 340 mAh/g
- une vitesse de corrosion inférieure à 120% de celle des alliages de type AB_5 , (A=Terres rares; B=Métal 3d; Al)
- une aptitude à la charge équivalente à celle des alliages AB_5

Phases AB_x : intercroissances de phases AB_2 et AB_3 ($3 \leq x \leq 5$)
 avec A = La, Nd, Pr, Ce et Mg; et B= Ni substitué par Mn, Al, Co
 Capacité utile = **400 mAh/g** Gain de **25%** en capacité par rapport aux AB_5
 Par exemple : $AB_5 + A_2B_4 (2AB_2) \rightarrow A_3B_3 = 3AB_3$
 $2AB_5 + A_2B_4 \rightarrow A_4B_{14} = 2A_2B_7$
 $3AB_5 + A_2B_4 \rightarrow A_5B_{19}$

Visualisation de la structure fine des alliages par HAADF-STEM

High Angle Annular Dark Field-Scanning Transmission Electron Microscopy en collaboration avec l'Université de Saragosse (Espagne)



→ Atomes de Mg situés dans la couche AB_2
 → Structure A_2B_7 rhombohédrique
 Confirmation des résultats de diffraction des rayons X

Résultats

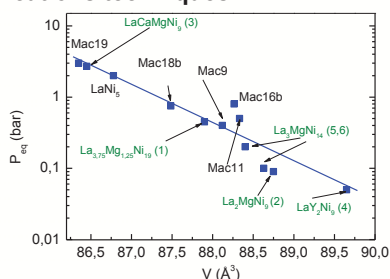
Mise au point d'une méthode innovante de synthèse des alliages AB_x ($x=3.5; 3.8$) par Frittage flash (SPS)

- Contrôle de la composition en Mg et rapidité (1 h au lieu de 10 j pour la méthode classique)
- Obtention d'alliages modèles de type A_3B_{19} et A_2B_7 monophasés



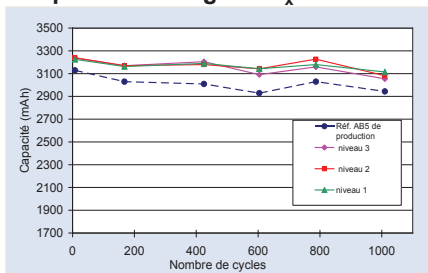
Synthèse de plus de 20 compositions d'alliages de type AB_x dont 3 répondent aux spécifications techniques

→ Relation linéaire entre la pression de plateau en absorption et le volume de la brique élémentaire comme dans de nombreuses familles d'alliage hydrurable.



Mise au point d'une conception d'élément NiMH étanche VHCs de capacité 3 Ah adaptée aux alliages AB_x

→ Durée de vie > 1000 cycles



Conclusions et Perspectives

- Mise au point et validation d'une conception d'élément Ni/MH équivalente en performance à celle de l'élément standard avec une quantité d'alliage réduite de 18%
- Mise en œuvre de nouvelles techniques innovantes d'élaboration (SPS) et de caractérisation (HAADF-STEM)
- Dépôt d'un brevet FR:
 M.Latroche, J-X.Zhang, V.Serin, M. HÏtch, P.Bernard, B.Knosp; déposé le 26 novembre 2010, N° 1059878
- L'augmentation du prix des terres rares (x5) au cours du projet n'a toutefois pas permis d'atteindre les objectifs en terme de coût pour les compositions d'alliages développées

Publications:

- A. Férey, F. Cuevas, M. Latroche, B. Knosp and P. Bernard, *Electrochimica Acta*, 54 (2009) 1710–1714.
- L. Lemort, M. Latroche, B. Knosp and P. Bernard, *J. Phys. Chem. C*, 115 (2011)19437.
- J-C. Crivello, J-X. Zhang and M. Latroche, *J. Phys. Chem. C*, accepté (2011).
- J-X. Zhang, B.Villero, B. Knosp, P. Bernard and M. Latroche, soumis à *Inter. J. Hydr. Ener.* (2011)
- V. Serin, J-X. Zhang, C. Magén, R. Serra, M. HÏtch, L. Lemort, M. Latroche, M. Ibarra, B. Knosp, P. Bernard, soumis à *J.Phys. Chem. C*, (2011)

Conferences:

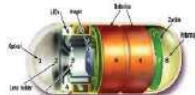
- **CFSAM-2**; 27-30 Octobre 2011, Shanghai, Chine.
- **Euromat**; 12-15 septembre 2011, Montpellier, France.
- **Faraday discussions 151**; 18-20 avril, 2011, Didcot, UK.
- **ACTHYF**; 17-19 novembre 2010, L'Isle-sur-la-Sorgue, France.
- **Lithium en Ile-de-France**; 4 novembre 2010 Thiais, France.

Coordinateur : CEA\LITEN (Grenoble)

Partenaires : LMGP (INPGrenoble), LAPLACE (Toulouse), Annealsys (Montpellier), Biophy Research (Fuveau), ST Microelectronics (Tours)

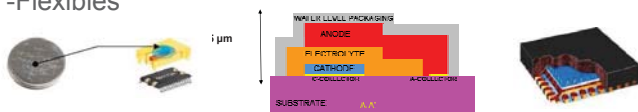
Contexte et Objectifs

Microbatteries : Énergie pour les applications nomades



Propriétés :

- Réalisées en couches minces par PVD ou évaporation
- Tout solide → sécurité (électrolyte solide)
- Intégrables → compatible au solder reflow
- Épaisseur ~100µm, capacité > 100µAh/cm²
- Flexibles



Défi d'intégration : ↘ dimensions ↗ performances

2D → 3D

Verrou technologique : dépôt d'un électrolyte conforme sur substrat 3D type LiPON

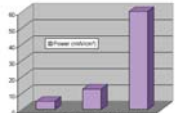
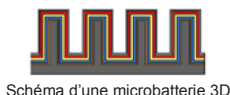
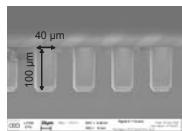


Photo MEB de substrats pour microbatteries 3D

Gain de puissance du 3D

Méthodologie et Résultats

Méthode de dépôt actuelle = PVD → incompatible 3D

Développement d'une autre méthode de dépôt : CVD

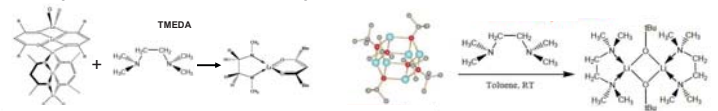


Réacteur AACVD (DLI)

Réacteur MOCVD (DLI)

Réacteur PECVD

Etape 1 : Sélection des précurseurs : Li, P, O, N

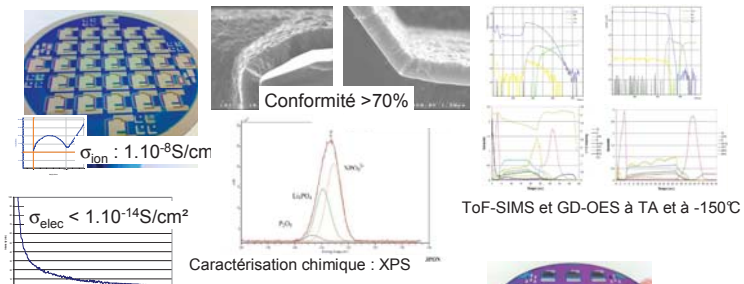


Li(thd) ou LiAcac
Critères : concentration, T_{evap} , stabilité thermique, chimique

Ajout d'une base de Lewis (solubilité et vaporisation)

Etape 2 : Mise au point des conditions de dépôt (vitesse d'injection, gaz, température, pression ..)

Etape 3 : Optimisation et caractérisation des dépôts



Etape 4 : Intégration en batterie 3D
LiCoO₂/ELYT-CVD/Li

Conclusions et Perspectives

- Réalisation d'un électrolyte fonctionnel 3D
- Conformité > 70%
- Compréhension de mécanismes de la CVD du Li
- Brevet

- Développement d'un précurseur dédié
- Optimisation de la conductivité (↗ taux d'N)

DLI : Direct Liquid Injection
LiOtBu : Lithium tert-butoxide
LiAcac : Lithium acetyl acétionate
Li(thd) : Lithium tetraméthyl heptandionate
TMEDA : Tetraméthyléthylènediamine
PECVD : Plasma Enhanced CVD
MOCVD : Metal-Organic CVD (Direct Injection)
AACVD : Aerosol Assisted CVD (Pression Atmosphérique)
CVD : Chemical Vapor Deposition
PVD : Physical Vapor Deposition

CONTACT :

lucie.levan-jodin@cea.fr



SCPS

LGMPA, Nantes – L2C/CVN-IEM, Montpellier – HELION – SAFT

Contexte et Objectifs

Le stockage électrochimique est l'une des réponses au développement des besoins de stockage stationnaire d'énergie (alimentation sans interruption, énergie renouvelable avec ou sans connexion au réseau,...). Pour ces applications, diverses technologies de batteries sont proposées (plomb acide, nickel-cadmium, nickel-métal hydrure, lithium-ion).

En raison des contraintes de performances, de coût, de sécurité et de respect de l'environnement, la technologie de batterie nickel-zinc développée par SCPS constitue une alternative possible aux batteries existantes sur le marché.

Le programme ANZAS avait pour objectif d'améliorer la technologie pour la rendre plus performante, en particulier en fonctionnement à chaud (typiquement 40°C) pour élargir le champ des applications.



Méthodologie et Résultats

Les travaux ont porté sur l'amélioration des électrodes de zinc et de nickel :

- Nouvelles méthodes d'apport d'additifs par enrobage de particules d'oxyde de zinc, analyse post-mortem (LGMPA, Nantes)
- Analyse du comportement de l'hydroxyde de nickel, analyse post-mortem (L2C/CVN-IEM, Montpellier)

- Intégration des nouveaux composés et tests d'accumulateurs et de batteries (SCPS)
- Tests de batteries selon norme télécom (SAFT)
- Test de batteries dans une boucle énergétique pile à combustible/panneaux solaire (Héliion)

Principaux résultats :

- Mise au point d'une technique d'enrobage de l'oxyde de zinc et amélioration du cyclage des accumulateurs nickel-zinc
- Identification d'un mécanisme d'insertion du zinc dans l'hydroxyde de nickel en substitution du nickel, absence d'oxyde de zinc précipité
- Amélioration du fonctionnement à chaud des électrodes de nickel
- Fonctionnement en floating à 40°C stable
- Test concluant d'une batterie NiZn 26,4 V 30 Ah dans une chaîne ENR pile à combustible/panneaux solaires

Conclusions et Perspectives

Des progrès ont été réalisés dans la compréhension des mécanismes du fonctionnement des accumulateurs nickel-zinc à température élevée et des solutions ont été apportées.

L'apport d'additifs par enrobage continue à faire l'objet d'améliorations.

Les essais en floating à chaud ont mis en évidence des défaillances des boîtiers plastiques, non adaptés pour cet usage. De nouveaux boîtiers sont à l'essai.

L'objectif à court terme est de mettre en place des moyens de production des batteries à plus grande échelle et de multiplier les démonstrations.

CONTACT :

robert.rouget@scps.fr



Coordonateur : Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN) – CNRS, Université de Nantes (B. Lestriez)

Partenaires :

Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée (LCMCP) – CNRS, Chimie-ParisTech, UPMC Univ Paris 06 (J-C. Badot)

Laboratoire de Génie Electrique de Paris (LGEPE) – CNRS, SUPELEC, UPMC Univ Paris 06, Univ. Paris-Sud, (O. Dubrunfaut)

MOLTECH-Anjou – UMR CNRS 6200, Université d'Angers (P. Blanchard)

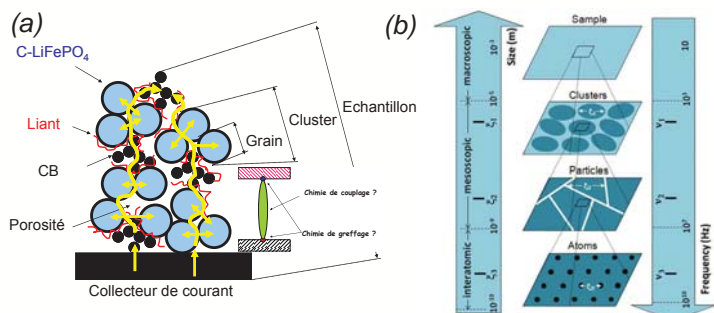
UMICORE, division Cobalt et Matériaux de Spécialité (R. de Palma)

Contexte et Objectifs

Les propriétés de transport électronique des électrodes composites de batterie sont critiques vis à vis des performances électrochimiques, mais mal comprises.

Le projet CALICE propose la première étude fondamentale dédiée à l'optimisation de l'efficacité des chemins électroniques dans une électrode composite de batterie au lithium en vue d'améliorer ses performances électrochimiques, via :

- Le développement de la spectroscopie diélectrique large bande (BDS) et d'une nouvelle cellule *operando*,
- L'introduction de jonctions moléculaires.



(a) Représentations schématiques d'une électrode composite de batterie au Lithium et d'une jonction moléculaire. (b) Relations échelle-fréquence en BDS.

Méthodologie et Résultats

- ✓ Mesures BDS sur matériaux industriels (C/LiFePO₄) et électrodes composites modèles (C/LiFePO₄/Liant CMC/Electrolyte).
- ✓ Simulations électromagnétiques pour l'aide au développement de la nouvelle cellule BDS.
- ✓ Synthèses de molécules modèles pour la définition des chimies de greffage et de pontage appropriées aux matériaux de batterie au Lithium.
- ✓ Corrélations avec les performances électrochimiques.

Publications

1. "Multiscale electronic transport mechanism and true conductivities in amorphous carbon-LiFePO₄ nanocomposites", K. Seid, J.-C. Badot, O. Dubrunfaut, S. Levasseur, D. Guyomard, B. Lestriez, J. Mater. Chem., DOI:10.1039/C2JM13429B.

2. "In-situ redox functionalization of composite electrodes for electrochemical storage systems via a non-covalent approach" Lénaïc Madec, Audrey Bouvrée, Philippe Blanchard, Charles Cougnon, Thierry Brousse, Bernard Lestriez, Dominique Guyomard and Joël Gaubicher, Energy & Environmental Science, DOI: 10.1039/c0xx00000x

Conférences Invitées Internationales

3. B. Lestriez, K. Seid, D. Guyomard, J.-C. Badot, O. Dubrunfaut, S. Levasseur, "Multiscale description of electrical properties of composite electrode for Lithium batteries", EMRS Spring & Bilateral Meeting, May 9-13, 2011, Nice (France)

4. K. Seid, J.-C. Badot, O. Dubrunfaut, S. Levasseur, D. Guyomard, and B. Lestriez, "Multiscale electronic transport mechanism and true conductivities in amorphous carbon-LiFePO₄ nanocomposites", Electronic Materials & Application (EMA), Jan-18-20th 2012, Orlando, Florida (USA).

5. B. Lestriez, J.-C. Badot, O. Dubrunfaut, S. Levasseur, D. Guyomard, and B. Lestriez, "Multiscale electronic transport mechanism and true conductivities in amorphous carbon-LiFePO₄ nanocomposites", 36th International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites (ICACC'12), January 22-27, 2012, Daytona Beach, Florida (USA).

6. J. Gaubicher, L. Madec, A. Bouvrée, P. Blanchard, C. Cougnon, T. Brousse, B. Lestriez, D. Guyomard and J. Gaubicher "New concept to boost energy and power performance of electrochemical systems" Beijing International Conference on Advanced Lithium Battery for Automobile Application, 21-23 Sept. 2011 in Beijing (China).

Brevet

7. « Composés à groupement Rédox, leur utilisation comme additif d'électrolyte, composition d'électrolyte et systèmes électrochimiques les contenant », J. Gaubicher, L. Madec, A. Bouvrée, P. Blanchard, B. Lestriez, T. Brousse et D. Guyomard, N° 1154137, 12/05/2011

Conclusions et Perspectives

- Identification des mécanismes de transport et mesures des conductivités vraies à toutes les échelles du nanocomposites C/LiFePO₄/CMC → **Optimisation en industrie du design des matériaux d'électrode Li-ion, → Compréhension des clés/verrous de fonctionnement de nouveaux matériaux.**
- Nouvelle cellule pour mesure BDS *operando* → **Etude fondamentale de l'évolution des propriétés électriques en cyclage des matériaux d'électrode.**
- Identification des chimies de greffage appropriées aux différents matériaux d'électrode. Brevet sur l'activation faradique d'une électrode de batterie par molécules redox à pieds pyrène → **Développement de familles de molécules pour l'augmentation de la densité d'énergie et de puissance des batteries.**

CONTACT : B. Lestriez

Bernard.lestriez@cnsr-imn.fr



Advanced NiBaCa

Nitrures métalliques à haute performance pour supercondensateurs et batteries lithium-ion

Programme Stock-E édition 2009



Coordinateur: J.P. Pereira-Ramos, ICMPE CNRS UMR 7182, Thiais
 Partenaires: J.F Pierson (IJL, Nancy), T. Brousse (Polytech'Nantes), F. Tessier (SCR, Rennes)

Contexte et Objectifs

Objectifs du projet :

-Synthèse et propriétés électrochimiques de nitrures de métaux de transition et d'éléments des groupes IIIA, IVA et VA comme matériaux d'électrodes pour supercondensateurs et accumulateurs lithium-ion.

-Evaluation de l'intérêt des oxynitrures

Défis scientifiques et techniques :

-Réaliser la synthèse de nitrures binaires, ternaires et oxynitrures en poudre de surface spécifique élevée et sous forme de films minces (batteries et supercapacités)
 -Sélectionner et élaborer des structures riches en lacunes ou en sites d'accueil, évaluer l'intérêt des réactions de conversion (batteries),

-Comprendre les mécanismes de fonctionnement (stockage de charges, insertion, conversion)

-Comprendre l'influence de la structure, microstructure, morphologie sur les performances (capacités, durée de vie, tenue au régime)

-Sélectionner les matériaux les plus performants pour les deux types d'application pour réaliser des dispositifs complets

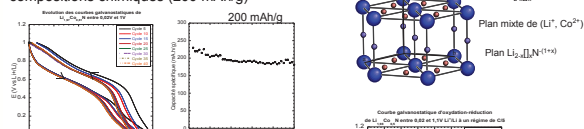
Application batteries

Principaux résultats atteints par le projet :

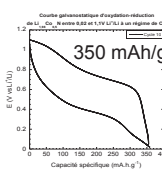
⇒ Evaluation des performances électrochimiques de nombreux nitrures ternaires (poudres) et de nitrures métalliques « films minces »; optimisation des ternaires lamellaires (composition, taille de particules, conductivité)

Faits marquants :

-Synthèse reproductible de nitrures ternaires métalliques $Li_{1-2x}Co_xN$ ($0.1 < x < 0.5$) de structure lamellaire, véritables composés d'intercalation du lithium, contrôle des compositions chimiques (200 mAh/g)



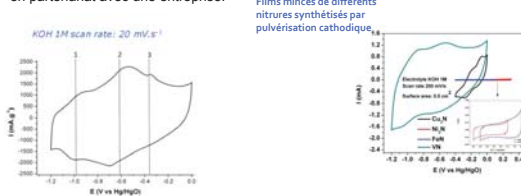
-Augmentation sensible de la capacité disponible à 350 mAh.g⁻¹ : nitridocobaltate $Li_2Co_{0.2}N$ couples redox $Co(III)/Co(II) + Co(II)/Co(I)$:



Application supercondensateurs

Principaux résultats atteints par le projet :

✓ Evaluation des performances électrochimiques de différents nitrures (soient 9 fois plus que dans les données de la littérature actuelles) dans plusieurs types d'électrolytes : plus de 50% des nitrures étudiés montrent un caractère pseudocapacitif (CV rectangulaire) ou un caractère faradique plus marqué
 ✓ Utilisation des matériaux massifs synthétisés à SCR dans des électrodes composites (>20mg/cm²) de supercondensateur et de systèmes hybrides avec potentiel d'innovation en partenariat avec une entreprise.

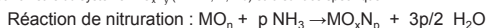


Films minces de différents nitrures synthétisés par pulvérisation cathodique

Méthodologie et Résultats

Synthèse de poudres de nitrures et oxynitrures métalliques

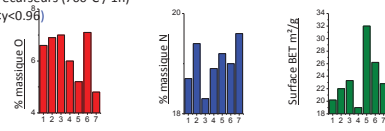
Synthèse de poudres M-O-N (M=V, Ti, Nb, ...).
 Faits marquants : nitruration rapide; nature du précurseur, température et temps de réaction vont gouverner et la stoechiométrie du système MO_xN_y (M = Ti, V, Nb) et la surface spécifique.



• Etude de la nitruration de 7 précurseurs (700°C / 1h)

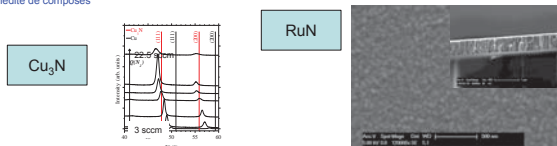
→ VO_xNy ($0.20 < x < 0.31 / 0.89 < y < 0.96$)

- 1: V_2O_5 commercial
- 2: VO_2 commercial
- 3: NH_4VO_3 commercial
- 4: V_2O_5 (hydro.)
- 5: VO_2 (hydro.)
- 6: V_2O_5 (complex.)
- 7: V_2O_5 (solide)



Synthèse de nitrures de films minces par pulvérisation magnétron réactive (Ar-N₂) à température ambiante

Faits marquants : composés variés (Ni, Cu, Ti, V, Ru), contrôle de la stoechiométrie des nitrures par débit de N₂, synthèse inédite de composés



Conclusions et Perspectives

- **Application batteries Lithium-ion:**
 - ✓ Mise en évidence de performances attractives pour des nitrures métalliques ternaires en poudre (lamellaires et cubiques) et pour des binaires sous forme de films minces
 - ✓ Optimisation possible en jouant sur la taille de particule des matériaux ternaires.
- ✓ Poursuivre les efforts de synthèse d'une structure riche en lacunes « matériau 0 stress » en poudre mais aussi sous forme de films minces
- ✓ Evaluer les potentialités des réactions de conversion de binaires sous forme de poudre et films, comprendre les mécanismes...
- ✓ Préciser les caractéristiques électrochimiques : cinétique, vieillissement dans électrolyte, cyclage prolongé, tenue aux régimes forts...
- **Application supercondensateurs:**
 - ✓ Microdispositifs performants par rapport à l'existant
 - ✓ Bonne tenue en cyclage pour certains nitrures (2000 F/cm³ ; 400 F/g)
 - ✓ Potentiel d'innovation très importants sur les aspects microstructures et systèmes hybrides
- ✓ Continuer le screening des différents nitrures (films minces et poudres) avec un ou deux éléments $X_nY_mN_p$
- ✓ Valider les performances des micro-dispositifs à partir d'architectures type électrodes interdigitées, électrolytes gel, etc...
- ✓ Etudier l'influence de la micro/nanostructure sur les performances électrochimiques
- ✓ Développer les études en milieu organique

CONTACT :
 pereira@icmpe.cnrs.fr



Université de Picardie Jules Verne, LRCS-UMR 6007, Amiens
Institut de Chimie et Matériaux de Paris Est, ICMPE-UMR 7182, Thiais
Institut de Chimie de la Matière Condensée, ICMCB-UMR 9048 Bordeaux

Contexte et Objectifs

Ce projet vise à préparer des hydrures métalliques nanométriques, utilisables comme électrodes négatives dans des accumulateurs à ions lithium. Un objectif également poursuivi est d'améliorer les performances vis-à-vis du lithium, d'électrodes élaborées à partir de ces nanohydrures par une optimisation de la formulation et de l'architecture de l'électrode.

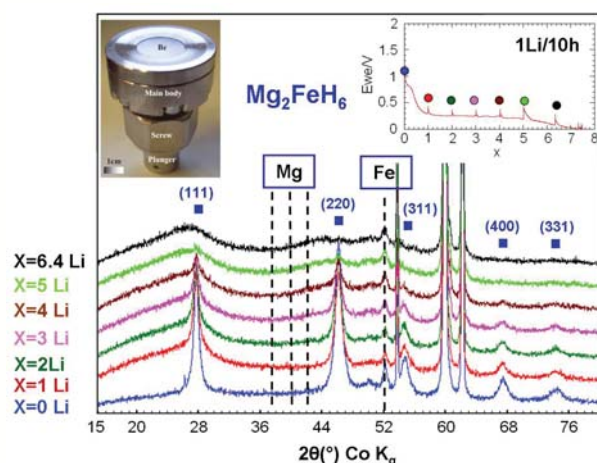


Figure 1 : Diagrammes de diffraction des rayons X in-situ d'une électrode Mg_2FeH_6 pour différents points de la courbe potentiel-composition (présentée en insert), régime 1Li/10 heures (x : nombre de moles de Li)

Méthodologie et Résultats

La première étape du projet a consisté à effectuer un passage en revue de la réactivité des hydrures à base de magnésium, titane et vanadium (Mg, Ti et V) vis-à-vis du lithium afin d'identifier les hydrures micrométriques potentiellement intéressants pour être utilisés dans un système à ion lithium. D'ores et déjà, de nouveaux hydrures électroactifs ont été synthétisés et caractérisés par électrochimie: des hydrures de type $Mg_{0.65}Sc_{0.35}H_2$ et $Mg_{0.8}Sc_{0.2}Pd_{0.024}H_2$, des hydrures complexes Mg_2MH_x (M=Fe, Co, Ni; x= 6, 5, 4 respectivement) (**Figure 1**).

Des nanoparticules de MgH_2 et de TiH_2 ont aussi été préparées par broyage réactif à l'ICMCB et l'ICMPE. Dans un second temps, le passage à l'échelle nanométrique en couplant broyage réactif cryobroyage et fluide supercritique est envisagé

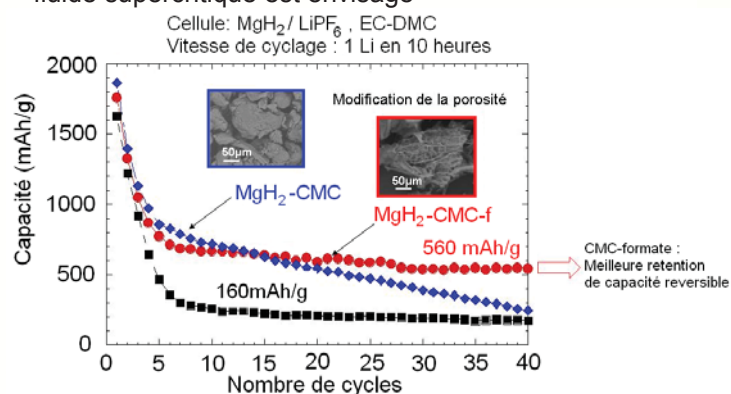


Figure 2 : Effets du CMC et du CMC-formate sur la durée de vie en cyclage électrochimique d'une électrode à base de MgH_2 .

Le travail sur l'optimisation de l'électrode afin d'améliorer les performances des matières actives à base d'hydrures est en cours. En particulier, la préparation d'électrodes comportant des liants de type carboxyméthylcellulose (CMC) et carboxyméthylcellulose formate (CMC-f) associés avec MgH_2 a été proposée et a fait l'objet d'une publication (**Figure 2**).

Conclusions et Perspectives

La complémentarité des partenaires au niveau de l'élaboration et de la caractérisation permet d'identifier de nouveaux hydrures prometteurs pour les réactions de conversion, des liants compatibles et d'obtenir de nouveaux éclairages sur la réactivité électrochimique des poudres via l'étude des mécanismes de conversion. L'utilisation d'ultrasons afin d'améliorer la dispersion de l'hydrure actif (sous forme d'agglomérats de particules de plusieurs dizaines de μm) constitue une piste à explorer.

CONTACT :

luc.aymard@u-picardie.fr



Laboratoire Chimie Provence UMR 6264, Université d'Aix Marseille I, II, III
 Laboratoire de Réactivité et de Chimie du Solide UMR 6007, Université de

Picardie Jules Verne

Laboratoire de Physique des Solides UMR 8502, Université de Paris Sud

Contexte et Objectifs

Les électrolytes liquides actuellement utilisés dans les accumulateurs Li-ions présentent un risque d'auto-emballement thermique dès 70° C. COPOLIBAT a pour objectif d'améliorer les conditions de sécurité grâce à une nouvelle génération d'électrolytes solides polymères. L'originalité du projet est de proposer des copolymères tribloc BAB nano-texturés comme électrolyte solide pour des batteries au lithium métal. En effet, l'utilisation du lithium métal comme anode permet de gagner en densité d'énergie par rapport à la technologie usuelle basée sur le carbone lithié. Une application visée est par exemple le véhicule électrique nécessitant de hautes densités d'énergie à faible coût et sûres.

Nous proposons de contourner l'inconvénient majeur des électrolytes polymères classiques dont la conductivité et la tenue mécanique varient généralement de façon opposée, en exploitant l'auto-organisation des copolymères à blocs (BCE) en domaines ordonnés et nanométriques dont les tailles varient de 10 à 100 nm selon la masse molaire (Mn) des blocs.

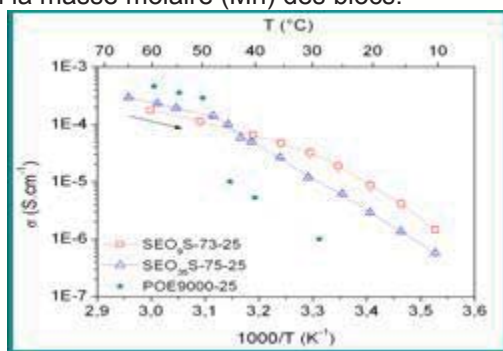


Figure 1 : Variations de la conductivité en fonction de la température comparées pour l'homo POE et deux triblocs de même composition (~75% en poids de POE) mais dont la taille du POE est différente : Rouge POE 9 kg.mol⁻¹ et Bleu POE 35 kg.mol⁻¹.

Méthodologie et Résultats

Ces BCE consistent en un bloc A basé sur le poly(oxyde d'éthylène) (POE) qui solubilise le sel de lithium, apportant ainsi une conductivité ionique élevée, tandis que le bloc B donne les propriétés mécaniques ainsi que la stabilité thermique. Nous avons proposé deux familles de copolymères, l'une composée de blocs B neutres et l'autre de blocs B anioniques.

Pour les triblocs neutres la première étape a consisté à optimiser les conditions de synthèses par polymérisation radicalaire contrôlée (NMP) de copolymères à base de POE et de Polystyrène (PSt) linéaires de type PSt-POE-PSt. Des mesures par spectroscopie d'impédance sur des complexes PSt-POE-PSt/LiTFSI (sel de lithium du trifluoromethanesulfonylimide) ont montré une diminution de la conductivité par rapport à l'homopolymère POE dans le domaine fondu, proportionnelle au % de POE dans le tribloc, mais néanmoins bien meilleure que le POE au dessous de la température de fusion (Figure 1). Nous avons formulé des cathodes composites en utilisant un matériau modèle LiFePO₄ (LFP) (60% en masse de LFP). Un prototype de 6mAh a fait 600 cycles à 100° C à un régime de charge en 4h (C/4), décharge en 2 heures (D/2) sans diminution de capacité notable et sans court-circuit due à des dendrites. Un exemple de cyclabilité à 60° C est montrée sur la Figure 2.

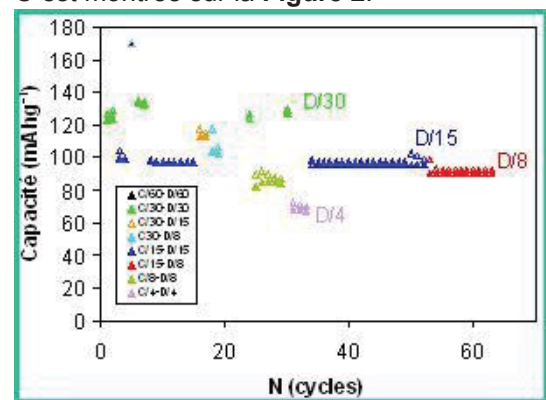


Figure 2 : Cyclabilité à 60° C d'un prototype conçu avec un copolymère neutre PSt-POE-PSt. Les différents régimes sont indiqués sur la figure

Conclusions et Perspectives

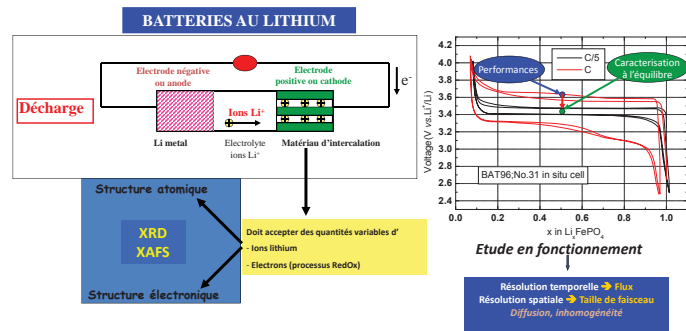
Les résultats avec les BCE neutres sont très pertinents et démontrent le potentiel de ces matériaux. S'agissant des BCE polyanioniques, les performances en termes de conductivité et de nombre de transport (T~1), de tenue mécanique et de performances en tests batteries en font des matériaux remarquables et ont conduit au dépôt d'un brevet matériaux. Il est ainsi possible d'envisager dans un avenir proche des batteries à base de lithium métal à l'anode avec ces matériaux et qui fonctionnent de façon sûre avec une grande densité d'énergie.

Guy Ouvrard

M. Zerrouki, P. Soudan, B. Lestriez, C. Masquelier, M. Morcrette, S. Hamelet, J. Lesage, S. Belin, A.M Flank, F. Baudelet

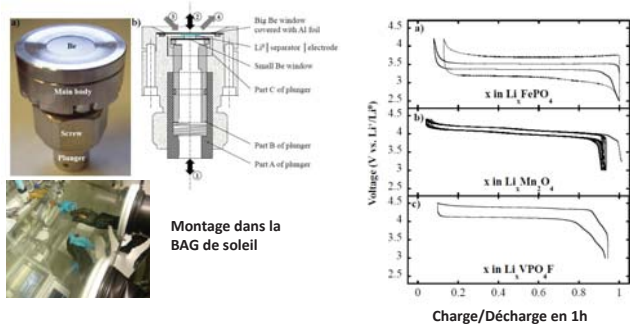
Contexte et Objectifs

Caractériser les matériaux d'électrode, pendant le fonctionnement de la batterie, par les méthodes de diffraction et d'absorption des rayons X (DRX et XAS), en utilisant le haut flux de rayons X délivré par la source de rayonnement synchrotron SOLEIL.

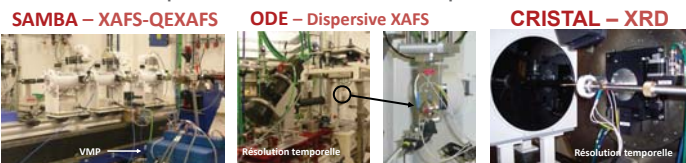


Méthodologie et Résultats

Réaliser une cellule électrochimique in situ, fiable et transparente aux rayons X, accessible à la communauté scientifique.



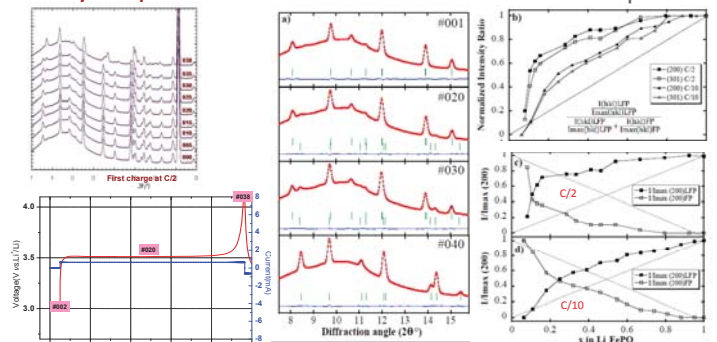
Combiner plusieurs lignes de lumière pour faire varier la résolution temporelle et la résolution spatiale.



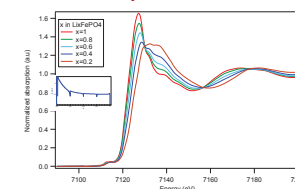
LUCIA Micro-XAS

	Energie (keV)	DEE	Taille du faisceau (µm ²)	Temps d'acquisition
SAMBAs	4-40	-10 ⁴	200x500	5-20ms (QEXAFS: quelques s)
ODE	5-20	10 ⁴	20x20	~ ms
CRISTAL	10-20	-10 ⁴	200x500	quelques s
LUCIA	0.8-8	-1.10 ⁴	2.5x2.5	5-20ms

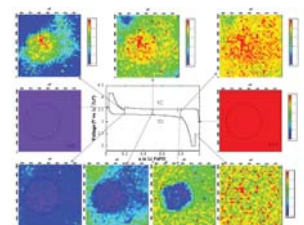
XRD dynamique sur CRISTAL Retard de transformation de phases



XAFS classique sur SAMBA



Micro XAS sur LUCIA



XAFS dynamique sur ODE

60% of LiFePO₄

Conclusions et Perspectives

Mise en évidence de retard de transformation de phases conduisant à des inhomogénéités. Ce retard dépend: du régime, de la taille des grains, de la structure de l'électrode composite, du caractère mono ou biphasé du processus => extension probable vers tous les matériaux d'électrode (académique)

=> utilisation industrielle (accès synchrotron?)

CONTACT :

Guy.ouvrard@cnsr-imn.fr



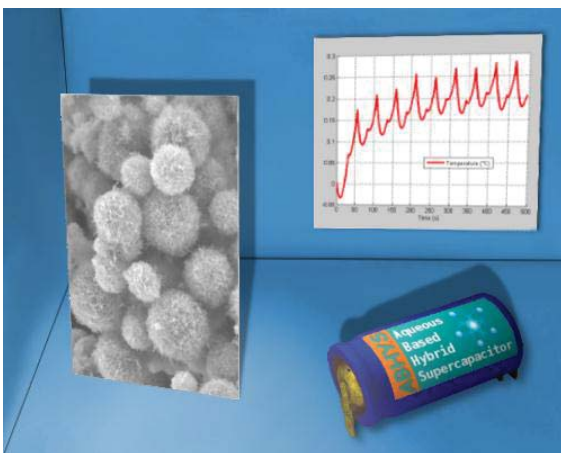
Coordinateur: LGMPA (EA2664 – Université de Nantes)

Partenaires : CRMD (UMR 6619 – Université d'Orléans), CIRIMAT (UMR 5085 – Université Paul Sabatier – Toulouse), ICGM-AIME (UMR 5253 – Université Montpellier II), Société BatScap (Quimper)

Contexte et Objectifs

Le développement des véhicules électriques et hybrides et l'essor des énergies renouvelables entraînent une demande croissante de systèmes de stockage d'énergie électrique. Les accumulateurs ne peuvent répondre seuls aux contraintes de forte puissance sans surdimensionnement excessif et/ou diminution de leur durée de vie. Le couplage avec des supercondensateurs permet de répondre à des pics de puissance de façon cyclique (plusieurs centaines de milliers de fois) sans dégradation de performances. Le supercondensateur participe également à l'amélioration du rendement global du système de propulsion électrique.

La technologie actuelle des supercondensateurs associe deux électrodes de carbone dans un électrolyte organique. Une solution alternative et eco-responsable consiste à coupler une électrode négative de carbone à une électrode positive à base de dioxyde de manganèse (système hybride) dans un milieu aqueux neutre, conduisant ainsi à une amélioration de la densité d'énergie, ainsi que de la sécurité chimique et thermique. La maturation technologique d'un tel dispositif avec l'évaluation de ses performances tant électrochimiques que thermiques font l'objet du projet ABHYS.



Méthodologie et Résultats

Les innovations du projet ABHYS portent sur l'amélioration des densités de puissance et d'énergie, tout en conservant les points forts du dispositif hybride : bonnes performances électrothermiques et impact environnemental faible. L'optimisation des différents matériaux et composants du supercondensateur ABHYS lui procure des performances électriques accrues - capacité (F) doublée par rapport au système original- et une meilleure sécurité thermique. La formulation de nouveaux électrolytes aqueux dans des prototypes de 1 à 10F permet d'augmenter les plages de températures de fonctionnement (-28° C/+90° C) et la longévité du système (10000 à 100000 cycles). Les mesures électrothermiques mettent en évidence des comportements singuliers procurant ainsi au projet de nouvelles perspectives scientifiques. Le changement d'échelle des prototypes s'est heurté à des problèmes de mise en forme industrielle des matériaux, permettant ainsi d'identifier les voies d'amélioration du projet ABHYS.

Conclusions et Perspectives

Les innovations apportées démontrent à la fois les potentialités de la technologie et les améliorations à apporter. Les principaux verrous technologiques ont été levés. Les problèmes liés à la production industrielle du dispositif sont identifiés.

Les résultats obtenus permettent également d'envisager le développement de systèmes alternatifs (dispositifs flexibles, transparents, etc...) pour d'autres champs d'applications.

Le projet a donné lieu à plus de 40 articles et communications nationales et internationales. Les participants du projet sont à l'origine d'une conférence internationale sur les supercondensateurs (ISEECap 09, www.iseecap09.org) qui a rassemblé une centaine de participants, contribuant ainsi à la notoriété du projet ABHYS.

CONTACT

Thierry.brousse@univ-nantes.fr

www.abhys.fr



Coordinateur: ICMCB-CNRS, 87 Av. Schweitzer, 33608 PESSAC Cedex
Partenaire: CIRIMAT, 118 route de Narbonne, 31062 TOULOUSE

Contexte et Objectifs

L'extension des supercondensateurs au domaine du transport en particulier exige d'augmenter l'énergie massique ou volumique des matériaux d'électrode. La majorité des supercondensateurs commercialisés sont à base de carbone activé et fonctionnent sur le principe de la charge/décharge de la double couche électrochimique (processus capacitif). Les recherches actuelles s'orientent notamment vers les nouveaux systèmes hybrides oxydes de métaux de transition/carbone activé, parmi lesquels le système MnO_2/C retient tout particulièrement l'attention de la communauté scientifique. Ce système souffre néanmoins de la conductivité électronique médiocre de MnO_2 . Dans ce contexte, ce **projet de recherche fondamentale** visait à synthétiser et caractériser des phases de type Co_3O_4 conductrices originales, et à les tester en tant qu'électrodes de supercondensateurs hybrides.

Méthodologie et Résultats

Des oxydes de cobalt conducteurs originaux de type spinelle Co_3O_4 ont été développés à l'ICMCB. Ces phases de texture nanométrique (Fig. 1) se distinguent de la phase Co_3O_4 idéale (isolante) par la présence de protons, de lithium et de lacunes de cobalt au sein de la structure, ainsi que de Co^{4+} dans le réseau octaédrique oxygéné des ions Co^{3+} . La présence de Co^{4+} dans le réseau octaédrique entraîne une délocalisation électronique, à l'origine des très bonnes propriétés de conductivité du matériau (gain de conductivité de 2 à 3 décades par rapport à la phase idéale Co_3O_4).

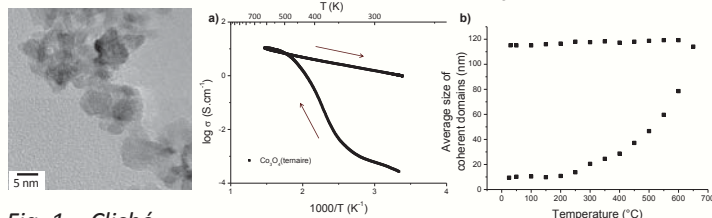


Fig. 1 – Cliché TEM des matériaux

Fig. 2 – Evolution de la conductivité électronique (a) et de la taille des domaines cohérents (b) avec la température

Afin d'optimiser le comportement électrochimique, nous avons développé des stratégies visant à améliorer les propriétés de conduction. Ainsi, un traitement thermique contrôlé des matériaux initiaux conduit à un gain significatif de la conductivité électronique (Fig. 2), tout en maintenant une taille des particules et une surface spécifique « performantes » (200 m²/g), améliorant ainsi les capacités cathodiques et les cinétiques de réaction.

Les valeurs de capacités atteintes, de l'ordre de 70 mAh/g (ou 320 F/g sur 0,6 V) placent nos oxydes de cobalt en bonne position parmi les oxydes métalliques reportés dans la littérature comme matériaux d'électrodes de supercondensateurs (Fig. 3).

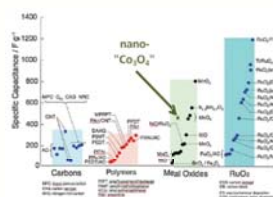


Fig. 3 – Comparaison des capacités avec d'autres matériaux

Après l'étude des deux électrodes, le supercondensateur hybride nano- Co_3O_4 /carbone activé est en cours d'équilibrage. L'objectif est de déterminer le rapport de masse optimal entre l'oxyde de cobalt et le carbone en termes de capacité, tenue en puissance, vieillissement, ... Des premiers résultats encourageants (Fig. 4) montrent une capacité de l'ordre de 35 F/g sur 0,8 V, à comparer avec environ 20 F/g pour un supercondensateur symétrique tout carbone ou 25-30 F/g pour le supercondensateur hybride MnO_2 / carbone. Le gain par rapport à MnO_2 sera encore plus significatif au niveau des capacités volumiques car les électrodes à base d'oxyde de cobalt nécessitent très peu d'additif conducteur.

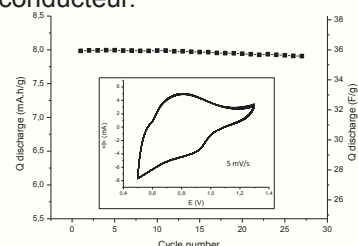


Fig. 4 – Evolution de la capacité d'un supercondensateur Co_3O_4/C (en mA.h/g d'électrode), déterminée à partir de la mesure de voltammétrie cyclique en insert.

Conclusions et Perspectives

Afin d'obtenir des électrodes présentant une grande surface physique tout en minimisant la quantité de cobalt pour un gain en terme de coût, nous avons travaillé au dépôt par dip coating de l'oxyde de cobalt à la surface de nanoplots de nickel (collecteur de courant).

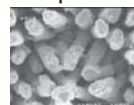


Fig. 5 – Coating d'oxyde de cobalt à la surface de nanoplots de nickel réalisé par dip coating

La tenue en cyclage de telles électrodes s'avère néanmoins médiocre. D'autres méthodes de dépôt pourront être envisagées afin de lever ce verrou: électrophorèse, pyrolyse de spray.

CONTACT:

Liliane Guerlou-Demourgues, guerlou@icmcb-bordeaux.cnrs.fr
Pierre-Louis Taberna, taberna@chimie.ups-tlse.fr

Coordinateur: Cathie Vix, IS2M

Partenaires: ¹CRMD, CNRS-University, Orléans, France

⁴BATSCAP, Quimper, France

²PCMB/CIME, Tours, France

⁵Timcal, Bodio, Suisse

³IS2M, Mulhouse, France

Contexte et Objectifs

OBJECTIVES

Scientific challenge:
Realize **asymmetric systems** in organic electrolyte having a better energy density than symmetric EDLCs (good power density and cyclability)

EDLC **HYBRID CAPACITOR**

Use of **two different carbon electrodes** (graphite-negative electrode and activated carbon-positive electrode) to achieve this aim

$E = \frac{1}{2} CU^2$

Technological challenge:
Build asymmetric laboratory cells - engineer demonstration cells

OBJECTIVES

Develop a safe LI-metal FREE hybrid capacitor

Up-scale a high energy AC/graphite capacitor from laboratory to industrial type cells

Technological and scientific difficulties to overcome:

- Designing an appropriate electrolyte compatible with both types of electrodes/current collectors, and having enough high amount of Li ions
- Designing of activated carbon and graphite for high power operation and long cycle life
- Conditioning of the cells by adapted "formation cycles"

Méthodologie et Résultats

Electrolyte optimisation

Choice of the electrolyte

Lithium salt: LiPF₆ (High conductivity, Low solubility, LITFSI: Good thermal stability, High solubility)

Non Toxic Solvent: EG (Good SEI formation, DMC: Low viscosity)

Current Collectors: Cu - negative electrode, Al - positive electrode

Passivation of the Al current collector starting from 1% of LiPF₆ added salt

Graphite lithiation: ACra/SLP30 in 1M LiPF₆

Poor intercalation of Li⁺ in the negative electrode

Use an electrolyte containing 2M conc.

Characterisation of materials

Isobornes N₂ **X Ray Diffraction**

GRAPHITES **GRAPHITES**

➤ Graphite hexagonal + rhomboedric phase

➤ SLP-30 better has less defects than SLP-6

➤ SLP-6 has higher surface area than SLP-30

ACTIVATED CARBON

DFT Pore Size Distribution

➤ Microporous activated carbon

$S_{surf} = -1400 \text{ m}^2/\text{g}$

$Vt = 0.77 \text{ cm}^3/\text{g}$

Galvanostatic profiles of graphites in 2 mol L⁻¹ LiTFSI

Smaller irreversible capacity for SLP-30

Hybrid supercapacitors

Positive electrode in AC/AC symmetric capacitor

$C = 98 \text{ F/g}$

Good cycle-life of AC₂/AC₁ capacitor in 2 mol.L⁻¹ LiTFSI EC/DMC

Positive electrode in AC/Graphite hybrid capacitor

$C = 157 \text{ F/g}$

Better capacitance using a hybrid system

SLP-30 lithiation from LiTFSI

Three Electrode Cell

Formation cycle is stopped when $E \sim 0.100\text{V}$ ($\sim \text{LiC}_6$)

Two electrode cell

Hybrid supercapacitor without Li metal

Comparison symmetric and hybrid capacitors

Electrolyte 2 mol.L⁻¹ LiTFSI in EC/DMC

Similar mass of electrodes

$E = \frac{1}{2} CU^2$

Symmetric capacitor 98 F/g

Hybrid capacitor 167 F/g

Hybrid - 80 Wh/kg

Symmetric - 20 Wh/kg

Energy 4 times higher for hybrid capacitor than symmetric one

Conclusions et Perspectives

CONCLUSIONS

- Graphite and AC selection
- Graphite Intercalation Compound formation from 2 mol.L⁻¹ LiTFSI down to $\sim 0.1 \text{ V vs. Li/Li}^+$
- The hybrid AC/graphite supercapacitor operates up to 4.2V in 2 mol.L⁻¹ LiTFSI with aluminum current collector
- Specific capacitance : $C_s \sim 160 \text{ F.g}^{-1}$
- Energy density ~ 4 times higher than EDLC

PERSPECTIVES

- Optimization of the electrolyte (additive) to reduce aluminium corrosion and improve the SEI formation
- Optimization of the separator and improve the SEI formation
- Understanding SEI formation
- Formation cycle mechanism
- Build demonstration cells
- Effect of AC pore size distribution

PUBLICATIONS

1. M. Dabhi, F. Ghamous, F. Tran-Van, D. Lemordant, M. Anouti Comparative study of EC/DMC LiTFSI and LiPF₆ electrolytes for electrochemical storage Journal of Power Sources 196 (2011) 9743– 9750
2. C. Decaux, G. Loin, E. Raymondo-Pinero, E. Frackowiak, F. Beguin High Energy Hybrid Supercapacitor in organic electrolyte. submitte Electrochimica Acta
3. M. Dabhi, F. Ghamous, F. Tran-Van, D. Lemordant, M. Anouti Ester based electrolyte with lithium bis(trifluoromethane sulfonyl) imide salt for electrochemical storage device: Physicochemical and electrochemical characterization, submitted Electrochimica Acta

SUPER SMES

Vers une nouvelle génération de stockage magnétique

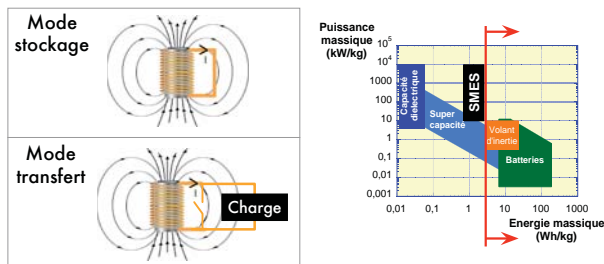
Projet ANR – 08 – STOCK - E



CRETA
CEA-SACM / CNRS-LNCMI / NEXANS

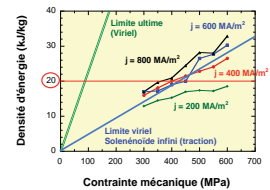
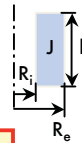
Contexte et Objectifs

Il n'existe pas de solution réellement satisfaisante pour des sources impulsionnelles de forte puissance, compactes et légères, visant des applications comme des FACTS (Flexible AC Transmission Systems) ou les lanceurs électromagnétiques. Le stockage magnétique supraconducteur ou SMES (Super-conducting Magnetic Energy Storage) présente, avec les supraconducteurs à haute température critique (SHTC), des caractéristiques particulièrement favorables. Outre leurs grandes capacités à transporter du courant sous inductions magnétiques intenses, leur fonctionnement à plus haute température lève la limite donnée par la stabilité pour les supraconducteurs conventionnels. Par contre la protection des aimants avec des SHTC est identifiée comme un verrou technologique. Le principal but du projet " SUPER SMES " est de développer la technologie des aimants SHTC pour des SMES à forte énergie massique. L'objectif est de doubler la valeur actuelle qui est d'environ 10 kJ/kg, via des optimisations entre autres.



- $W = 5 \text{ MJ}$
- J
- σ (spires liées)

Maximiser W_m



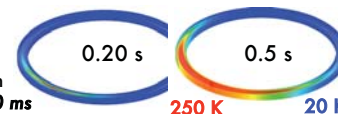
La protection des aimants SHTC est délicate à cause des faibles vitesses de propagation. Une modélisation numérique a été entreprise pour connaître l'évolution de différentes grandeurs thermo-électriques et étudier comment assurer la protection des aimants. Un aimant instrumenté devrait permettre de valider le modèle. De nouveaux modes de détections sont analysés.



Aimant test

Aimant

- 30 spires
- 365 MA/m²
- $\varnothing \approx 100 \text{ mm}$
- 0,3 J en 100 ms



Nous développons toute la technologie des aimants YBaCuO (connexions, tenue mécanique, saut de couche, ...). Plusieurs aimants (bobinages en galettes et en couches) ont été réalisés et testés sous inductions magnétiques intenses jusqu'à leur limite.

Méthodologie et résultats

Nous avons recherché les conditions théoriques minima nécessaires pour atteindre 20 kJ/kg. Pour cela nous avons considéré un solénoïde avec une densité de courant constante J . Le solénoïde est connu pour stocker beaucoup d'énergie. Nous avons optimisé cet aimant (hauteur, rayons intérieur et extérieur) stockant 5 MJ via des algorithmes génétiques pour obtenir la densité d'énergie maximale avec les contraintes suivantes :

- Densité de courant (J).
- Contrainte mécanique (σ).

Pour la contrainte, nous avons pris une formule analytique considérant des spires liées après avoir vérifié qu'elle donnait de bons résultats en comparant à des calculs éléments finis.

Les résultats montrent que pour atteindre 20 kJ/kg, la densité de courant minimale doit être de 400 MA/m² avec une contrainte mécanique de 400 MPa.

Avec 200 MA/m², l'objectif des 20 kJ/kg ne peut être atteint tandis que pour des densités supérieures à 400 MA/m² la limite devient mécanique en accord avec le théorème du viriel.



Station 20 T

- Double galette $\varnothing_i = 80 \text{ mm}$
 - 2 x 10 spires
 - Ruban SuperPower® SCS 4050
- Tests
- 400 A sous 18 T
 - 1000 MA/m²
 - 700 MPa



Conclusions et Perspectives

- 20 kJ/kg possible avec un solénoïde avec 400 MA/m² et 400 MPa.
- Des conducteurs YBaCuO remplissent ces conditions, même à 30 K.
- La protection des aimants reste critique, notamment la détection.
- Un aimant YBaCuO testé sous 18 T avec 1000 MA/m² & 700 MPa.

Quelques perspectives

- Validation de la modélisation pour protection par aimant instrumenté.
- Recherche de stratégies de protection.
- Recherche d'autres structures magnétiques de stockage.
- Progression dans la technique des aimants YBaCuO.

CONTACT

Pascal Tixador
Grenoble-INP
Pascal.Tixador@grenoble.cnrs.fr



Coordinateur : BRGM

Partenaires : IFP-EN, ARMINES-Mines-ParisTech, CFG-Services, CPCU, UMLV-LGUEH, EIVP

Contexte et Objectifs

Le stockage de chaleur de forte puissance (10 MW et au-delà) est un enjeu majeur pour faire coïncider la production de chaleur avec la demande. Dans ce cadre, GEOSTOCAL a étudié la faisabilité d'un stockage d'énergie thermique en aquifère (ATES, *aquifer thermal energy storage*), sous un milieu fortement urbanisé situé au Sud-Est de Paris et devant être rénové. Y sont réunies localement et simultanément les 3 conditions nécessaires suivantes (Fig.1) :

1. Une source de chaleur excédentaire en période estivale (chaleur d'une usine d'incinération des déchets ménagers)
2. Un réservoir aquifère profond permettant du stockage saisonnier (l'aquifère salin du Dogger situé au-delà de 1500m de profondeur)
3. Un réseau de chaleur à basse température pour valoriser l'énergie déstockée en période hivernale dans des conditions optimales pour un ATES

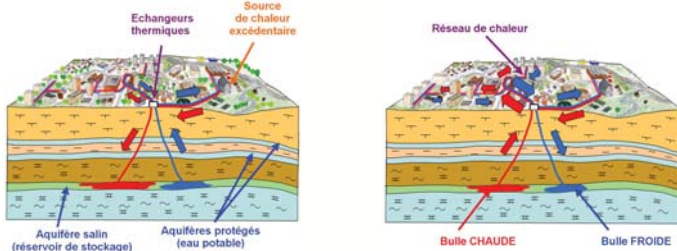


Fig.1 : Représentation du système étudié par le projet GEOSTOCAL

Méthodologie et Résultats

L'analyse de la bibliographie, de l'état de l'art et des connaissances issues de 30 années d'exploitation du Dogger a débouché sur des modélisations spécifiques qui ont levé les verrous propres à l'exploitation d'un ATES profond au-delà de 30 ans : hydrogéologie, géochimie, complétion des forages, demande thermique et mode de distribution ... Divers scénarii d'opération, ont été élaborés pour comparer la sensibilité aux paramètres scientifiques, techniques et économiques :

- Un scénario non géothermique "de référence" prévoyant la distribution de chaleur à partir d'un réseau vapeur existant.
- Un scénario géothermique conventionnel, sans stockage, exploitant la vapeur et un doublet géothermique conventionnel au Dogger
- Des scénarii de stockage géothermique en doublets de deux puits réversibles préservant un repli vers une géothermie conventionnelle
- Des scénarii de stockage en triplet (3 puits géothermiques dont un seul est réversible) qui mixent de la géothermie conventionnelle et du stockage.

Pour chaque scénario, les comportements thermo-hydrauliques des réservoirs géologiques ont été pré-calculés (Fig.2).

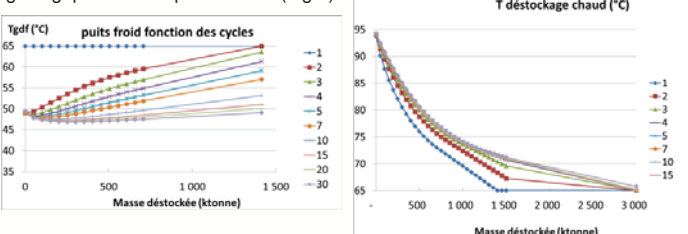


Fig.2 : Exemples de simulation de la température de déstockage hivernal au puits chaud fonction des cycles inter-saisonniers et de la masse d'eau déstockée - Cas du doublet optimisé

Le livrable final du projet GEOSTOCAL est matérialisé par un modèle énergétique et économique intégré (Fig.3). Le comportement de l'ATES peut être examiné en fonction du mode d'exploitation, du déploiement de la demande et des coûts des énergies interagissant avec le réseau de chaleur.

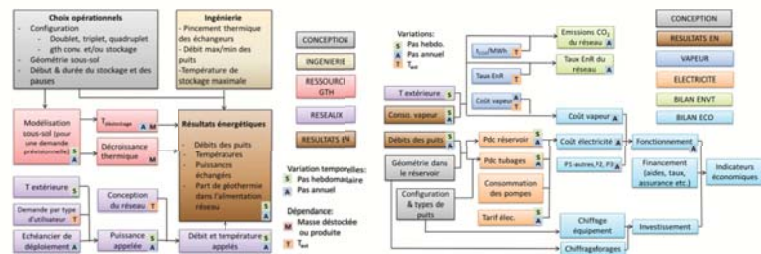


Fig.3 : Principe général de la modélisation énergétique (à gauche) et économique (à droite)

Outre les résultats hydrauliques, thermiques et économiques, le modèle produit divers indicateurs de performance (Fig.4), par exemple : le contenu en ENR de la chaleur circulant dans le réseau, la vapeur économisée et les émissions évitées de CO₂ vis-à-vis du scénario de référence (sans géothermie ni stockage).

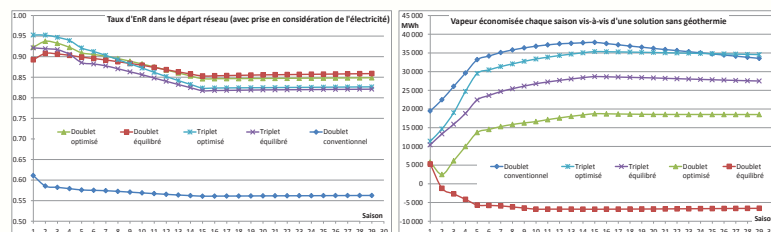


Fig.4 : Comparaison des performances environnementales des principales solutions de stockage géothermiques pour un réseau de chaleur donné. ("Équilibré" signifie que la masse d'eau stockée en été dans le puits chaud est identique à celle qui sera déstockée l'hiver suivant - La quantité stockée chaque saison est estimée en fonction de l'état de déploiement supposé du réseau de chaleur)

Pour le cas d'étude, la faisabilité scientifique, technique, environnementale et économique a alors pu être qualifiée pour chaque scénario ; les projections à long terme restant sous réserve de validité de l'estimation des diverses énergies qui composent le mix dans le réseau de chaleur.

Conclusions et Perspectives

Au-delà de la faisabilité d'un stockage géologique profond de type d'ATES, le projet GEOSTOCAL a modernisé le modèle économique de la géothermie basse énergie en aquifère profond (scénario de référence) et le fait de traiter en instantané le mix énergétique du réseau de chaleur, permet l'optimisation tant des bilans énergétiques que des bilans économiques ou environnementaux.

En octobre 2011, une réalisation industrielle du projet GEOSTOCAL a fait l'objet d'une proposition en réponse à l'AMI "Stockage de l'Energie" piloté par l'ADEME dans le cadre des Investissements d'avenir.

CONTACT : Hervé Lesueur
h.lesueur@brgm.fr



SOLARGEOTHERM

Stockage et déstockage supervisés dans un massif rocheux de l'énergie thermique produite par une installation solaire
STOCK-E-08

Coordinateur : BRGM (Montpellier)
Partenaires : ELIAUS (Université de Perpignan), Dominguez-Energie (Argelès/Mer), PROMES (UPR CNRS 8521 - Perpignan)

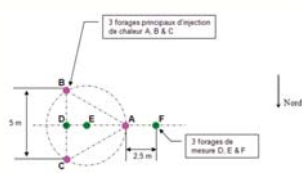
Contexte et Objectifs

L'utilisation de capteurs solaires thermiques aboutit à une production de chaleur fortement intermittente et décalée dans le temps par rapport aux besoins. La possibilité de stocker et de déstocker de façon optimale cette énergie dans un massif rocheux est étudiée et modélisée. Le projet s'attache à évaluer les capacités d'un massif rocheux pour le stockage et le déstockage de l'énergie thermique produite par une installation solaire, via un transfert de chaleur vers le sous-sol par trois sondes géothermiques verticales (SGV) de 180 m de profondeur.



Schistes paléozoïques de la carrière Serrat dels Hostalets (Montauriol, Pyrénées-Orientales)

42 m² de panneaux solaires thermiques, plus un aérotherme

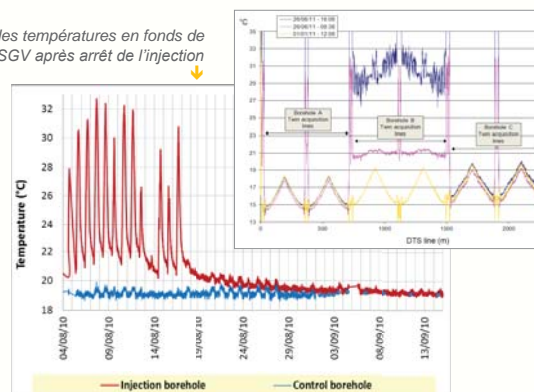


Vue en plan de l'implantation des sondes géothermiques

(ie. le massif rocheux encaissant & les trois SGV) réalisé sur la base des données recueillies dans le cadre de plans d'expérience établis. L'injection de chaleur a débuté en mars 2010, avec une température d'injection minimale de 30° C. Les observations sont les suivantes :

- L'augmentation de température dans le massif rocheux présente une variation jour/nuit avec une différence maximale de 10° C en fond de forage SGV.
- Lorsque l'injection est stoppée, les températures dans le massif encaissant décroissent pour retrouver un état d'origine au bout de 10 jours environ.
- Quand l'injection est concentrée sur une SGV unique, on ne note, pour les durées d'injection investiguées, aucun impact thermique sur les deux autres SGV.

Evolution des températures en fonds de forage SGV après arrêt de l'injection



Méthodologie et Résultats

L'étude géologique de la fracturation du massif rocheux est menée par diaggraphie géophysique et analyse structurale des forages. Les paramètres thermophysiques font l'objet d'une acquisition par test de réponse thermique in-situ (TRT moyen & distribué). Les températures dans le massif rocheux sont acquises par fibre optique (Distributed Temperature Sensing) disposée le long des trois SGV. Le comportement thermique du massif, le transfert thermique sonde-massif et le stockage et déstockage de chaleur sont modélisés sous Comsol, et le calage des modèles numériques du dispositif sous-sol

Conclusions et Perspectives

Le stockage diffusif de chaleur dans un massif rocheux est (plutôt) envisageable si on recherche des durées de stockage courtes, et si on peut minimiser les pertes par diffusion dans le massif rocheux encaissant en optimisant la géométrie (compacte) du stock de chaleur. Dans cette situation, le stockage thermique diffusif dans un massif rocheux présente un intérêt, pour sa forte capacité de stockage (MWh), la disponibilité des sites, la robustesse de son principe, son domaine possible de fonctionnement thermique (-50° C à +90° C), et son coût par MWh stocké.

CONTACT :

d.nguyen@brgm.fr
http://eliaus.univ-perp.fr/~solargeootherm/index.htm

ATESTOC

Stockage d'énergie thermique en aquifère pour la réalisation d'éco-quartier : étude d'un site à proximité de Valenciennes

STOCK-E 2008



Coordinateur : ESETA

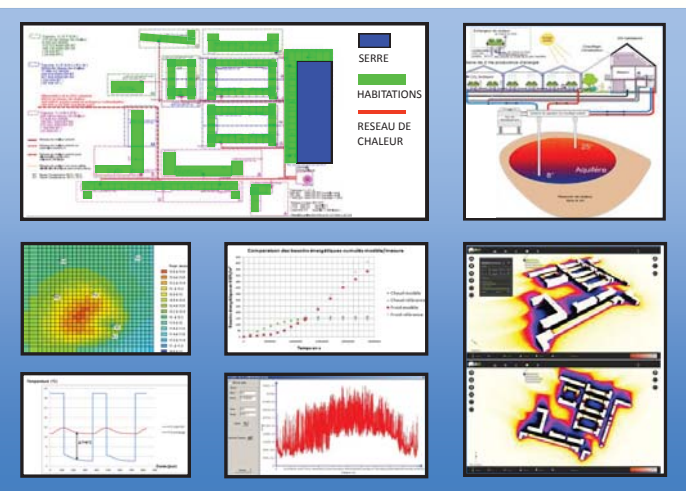
Partenaires : JL COLLET, ARMINES, CTIFL, INERIS, BRGM, EIVP

Contexte et Objectifs

ATESTOC étudie la construction d'un quartier écologique innovant chauffé grâce aux excédents d'énergie thermique solaire captée par une serre agricole. L'excédent stocké dans un aquifère est restitué quotidiennement ou saisonnièrement à la serre et aux habitations. Des solutions alternatives pour palier à l'absence d'aquifère sont également proposées.

La conception du système énergétique et la faisabilité de ce type de quartier et sa reproductibilité à l'échelle nationale sont les objets d'ATESTOC. Le site d'étude choisi est à Aulnoy-lez-Valenciennes(59).

Afin d'atteindre ces objectifs, l'EIVP et JL COLLET ont mené une étude déterminant les dispositions spatiales et formes architecturales optimales. Concernant le stockage d'énergie thermique en aquifère l'INERIS a produit une proposition de création de réglementation basée sur une étude des risques. Des analyses hydrogéologiques ont permis de caractériser l'aquifère local et ses capacités d'utilisation en stockage thermique. Le contexte ne permettant pas un stockage exclusif dans l'aquifère pertinent, il a été étudié l'hybridation du système avec d'autres solutions et notamment l'utilisation de pieux de fondations thermoactives. Le BRGM a réalisé les simulations du comportement thermique de l'aquifère. Des premières simulations de couplage thermique serre-aquifère-pieux-quartier ont été effectuées. On estime pour l'instant que 1m² de serre chauffe entre 1 et 10 m² d'habitations suivant la localisation du projet en France.



Conclusions et Perspectives

Les zones définies par la RT 2012 vont être considérées homogènes en termes de besoin et de production énergétiques pour le bâtiment. Des simulations d'une serre localisée dans chaque zone ont été effectuées pour évaluer les potentiels de production énergétiques locaux. Le schéma de faisabilité technico-économique évalué sur le site d'Aulnoy-lez-Valenciennes sera extrapolé à toute la France en ce basant sur ces simulations.

Ce projet théorique va mener à la réalisation du quartier incluant la serre grâce à une volonté de mise en œuvre dès le démarrage du projet de recherche. JL COLLET a été mandaté par la mairie pour cette réalisation. La réalisation du quartier et l'évaluation du concept d'ATESTOC sur le quartier construit a été déposé au guichet de l'ADEME. D'autres innovations comme l'intégration d'une unité de méthanisation en zone urbaine et un système de valorisation de la chaleur des eaux grises vont également être expérimentées sur ce site.

Méthodologie et Résultats

ATESTOC prend naissance dans le projet Serre Capteur et étudie les aspects énergétique, réglementaire, environnemental et de faisabilité du concept de couplage énergétique thermique serre – aquifère – habitations. L'évaluation de la production énergétique a nécessité la conception d'un modèle thermique de la serre. Ce modèle a été développé par un partenariat ESETA-ARMINES-CTIFL et validé sur les données mesurées de deux serres existantes. Les besoins énergétiques sont évalués à minimum à partir de la RT 2012.

CONTACT :

jjv@eseta.fr

lionel.guillemot@eseta.fr



Jean luc Collet
Architectes Urbanistes
Graph Architectes



PROSSIS

PROcédé pour le Stockage Solaire Inter Saison

ANR-07-Stock-E-08



Coordinateur: Pr. Lingai LUO, LOCIE, CNRS-Université de Savoie, Bourget du Lac

Partenaires

Organismes de recherche :

LEGI, CNRS-Université Joseph Fourier, Grenoble
LAGEP, CNRS-Université Claude Bernard Lyon 1

Entreprises :

CEA-INES, Bourget du Lac
CIAT-CENTRE R&I, Culoz

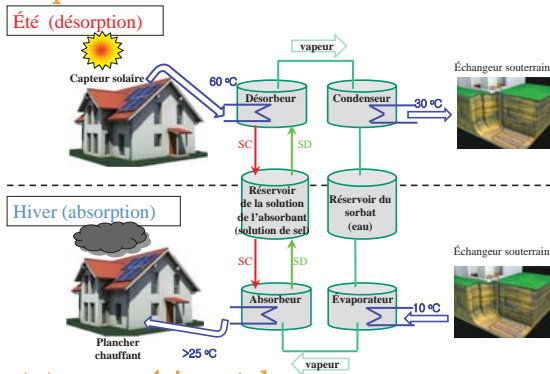
Contexte et Objectifs

La chaleur est aujourd'hui stockée essentiellement sous forme sensible ou latente. Le stockage sous forme de potentiel chimique se révèle être adapté au stockage sur le long terme parce qu'il a peu de pertes thermiques. Toutefois, il n'existe pas encore de système achevé dédié à ce type de stockage.

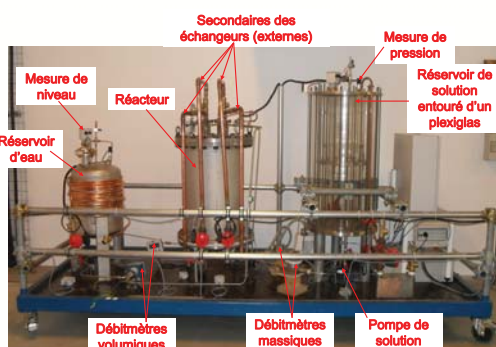
Objectif: développer un procédé pour le stockage intersaisonnier de l'énergie solaire par absorption pour couvrir les besoins de chauffage dans l'habitat avec grande densité de stockage.

Méthodologie et Résultats

Principe



Prototypage expérimental



Capacité de stockage: 8 kWh avec restitution de chaleur à 30° C.
Puissance moyenne de production de chaleur: 1 kW.

Valorisation

Trois publications internationales

1. K.E. N'TSOUKPOE, N. LE PIERRES, L. LUO. Numerical dynamic simulation and analysis of a lithium chloride solar energy storage system. Energy Conversion and Management 2011;52(6):2427-2436
2. H. LIU, K.E. N'TSOUKPOE, N. LE PIERRES, L. LUO. Evaluation of a seasonal storage system of solar energy for house heating using different absorption couples. ECM 2011;52(6):2427-2436
3. K.E. N'TSOUKPOE, H. LIU, N. LE PIERRES, L. LUO. A review on long-term sorption solar energy storage. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2009;13(9):2385-2396

Une dizaine de conférences dont quatre internationales

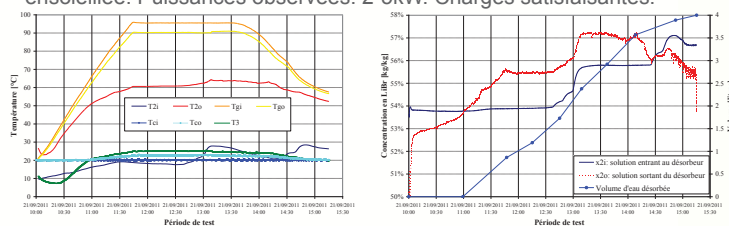
Gestion de la cristallisation



Cristaux de LiBr se forme du côté de l'arrivée de solution.

Résultats expérimentaux: plus de 10 tests de charge

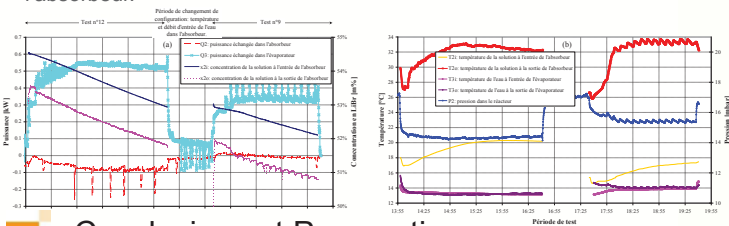
Test de charge correspondant à un fonctionnement en journée ensoleillée. Puissances observées: 2-5kW. Charges satisfaisantes.



Température de: T3: condensation; T2e: solution à l'entrée du désorbeur; T2i: solution à la sortie du désorbeur; T1e: caloporteur à l'entrée du désorbeur; T1i: caloporteur à l'entrée du condenseur; T3: caloporteur à la sortie du désorbeur; T3: caloporteur à la sortie du condenseur

Résultats expérimentaux: plus de 10 tests de décharge

Absorption effective et température de solution à la sortie de l'absorbeur supérieure à 33° C donc on peut faire du chauffage. Cependant, pas d'échange avec le caloporteur à cause de croisement de pincement sur l'absorbeur.



Conclusions et Perspectives

Le stockage et la décharge en conditions compatibles avec une installation solaire domestique a été étudié par simulation statique et transitoire et a été démontré à partir d'un prototype construit.

L'absorption est effective mais la restitution de la chaleur n'a pas été efficace (problème d'échangeur)

Étude de la cristallisation et de la stratification dans le réservoir a conduit à des pistes intéressantes

Perspectives:

Amélioration de la conception de l'absorbeur pour la récupération de la chaleur

Test d'autres couples car le coût du LiBr est un facteur limitant

CONTACT :

Lingai.Luo@univ-savoie.fr



PROMES-CNRS

INES-CEA, LOCIE, LaTEP, DOMINGUEZ ENERGIE

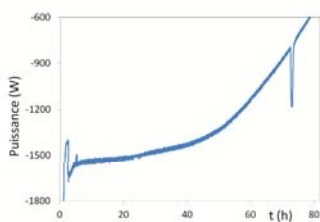
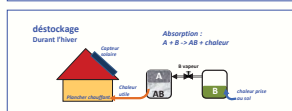
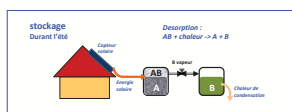
Contexte et Objectifs

L'objectif de ce projet est l'évaluation comparée de plusieurs procédés de stockage d'énergie thermique longue durée: à sorption solide, liquide, chaleur latente, sensible. Le premier (sorption solide/gaz) est développé et expérimenté dans ce projet, l'évaluation des autres procédés sera basée sur les résultats de projets connexes. Un prototype de réacteur solide/gaz de haute densité énergétique (500 kWh/m³ sont visés, pour une température de stockage de 50° C), et de taille significative (1/10 de la taille réelle) a donc été dimensionné, optimisé et est en cours de test.

plusieurs types de modélisation ont été réalisées : modélisation locale 2D et modélisation macroscopique du réacteur. Une méthode originale d'optimisation géométrique couplant Thermodynamique des Processus Irréversible et approche constructale a également été développée.

L'ensemble de ces outils numériques a permis d'évaluer deux modes opératoires : un fonctionnement sous vapeur pure et un fonctionnement sous air humide. Ce dernier permet de s'affranchir des problèmes liés à la tenue au vide du système et a été choisi pour la démonstration expérimentale.

Un prototype de réacteur thermochimique fonctionnant sous air humide a ainsi été dimensionné et est en cours de test . Les premiers résultats montrent des performances proches des valeurs cibles tant en densité énergétique (430 kWh/m³) qu'en puissance volumique (environ 500 W/m³)



Principe du procédé
Prototype (schéma et photo),
puissance expérimentale en
mode stockage

Conclusions et Perspectives

Les tests du prototype doivent se poursuivre durant le mois de janvier. Ces résultats permettront de valider l'ensemble des modèles développés et de démontrer la faisabilité du système. Son évaluation économique est également prévue. Le modèle macroscopique développé (système de Gibbs équivalent), permet en outre de simuler l'ensemble des technologies de stockage thermique (sensible, latent, thermochimique) par un modèle générique et permettra leur évaluation énergétique et exergetique à partir d'un outil unique. Le but est de définir les domaines pertinents d'application pour ces différentes technologies, non seulement pour le chauffage des bâtiments, ciblé dans le projet, mais également pour une gestion ou une valorisation efficace de la chaleur industrielle. Le temps de stockage (ou le rapport densité énergétique/ puissance volumique) apparait comme le paramètre clef dans le dimensionnement optimal de tels systèmes.

Méthodologie et Résultats

Une première étape a consisté à simuler l'ensemble du système (champ de capteurs, stockage et habitation) pour plusieurs conditions climatiques et deux types d'habitat (RT2005 et BBC). Cette première étude a permis de définir les valeurs cibles du système de stockage en terme de puissance et de capacité.

A partir de ces valeurs cibles, une étude expérimentale portant sur la mise en œuvre du réactif a été réalisée sur un banc d'essai spécifique permettant de mesurer perméabilité et la vitesse de réaction. Parallèlement,

CONTACT :

neveu@univ-perp.fr



INES
INSTITUT NATIONAL
DE L'ENERGIE SOLAIRE



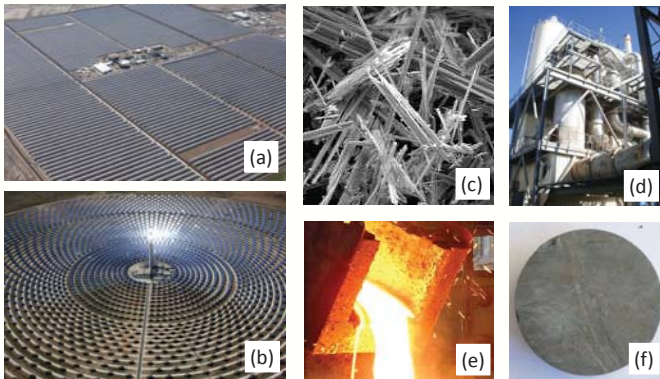
LOCIE
Laboratoire Optimisation
de la Conception et
d'Ingénierie de
l'Environnement



Coordinateur: laboratoire PROMES UPR CNRS 8521
Partenaires: laboratoire CEMHTI UPR CNRS 3079
société EUROPLASMA, société SILIMELT

Contexte et Objectifs

Les centrales électrosolaires thermodynamiques (Figures a-b) mettent en œuvre des stockages d'énergie thermique en chaleur sensible de 7.5h à 15h de capacité. Ces stockages mobilisent 30.000 tonnes de sels fondus, nitrates naturels dont le marché est déjà saturé. Pour éviter un conflit d'usage majeur, SESCO développe une approche innovante exploitant des céramiques recyclées (f) issues de la vitrification (d) de déchets industriels (c). SESCO a pour objectifs majeurs de réaliser directement en sortie de coulée de vitrification (e) des géométries d'échangeur/stockeur optimisées.



(a) Andasol 50 MWe Sevilla-Spain 2006, (b) Gemasolar 20 MWe Granada Spain 2011, (c) déchets amiantés, (d) Europlasma procédé de vitrification à Morcenx, (e) déchet amianté inerté en sortie de procédé à 1400°C, (f) céramique finale.

Méthodologie et Résultats

Les propriétés des céramiques réfractaires obtenues dépendent étroitement de la structure héritée des conditions de refroidissement. Dans un premier temps, les corrélations entre les propriétés thermophysiques et thermomécaniques et les conditions d'élaboration sont établies. Dans un second temps, sur la base de modèles numériques et d'expériences en laboratoire, ces données permettent de définir les conditions d'élaboration industrielles à appliquer pour obtenir la céramique et la géométrie attendues. Une troisième étape consiste à

tester ces conditions d'élaboration à l'échelle laboratoire (1) et à l'échelle industrielle (2). Les pièces obtenues (3-4) sont enfin mises en situation dans un prototype de stockage sous flux d'air entre 400 et 1000° C.

A mi parcours, les premières étapes validées ont permis de réaliser des premières géométries de céramiques réfractaires homogènes. Par ailleurs, des céramiques similaires issues de la vitrification de cendres volantes ont été aussi validées comme matériau de stockage haute température, élargissant le gisement de déchets/matières premières pour les applications industrielles visées.



Elaboration de céramiques: (1) échelle laboratoire, (2-4) échelle industrielle.

Conclusions et Perspectives

Les céramiques réfractaires issues de la vitrification de déchets amiantés ou de cendres volantes sont des matériaux de stockage thermique à chaleur sensible utilisables jusqu'à 1100° C. Elles peuvent être élaborées en sortie de coulée de vitrification sous la forme de modules échangeurs/stockeurs. Ces matériaux de stockage coûtent 100 à 1000 fois moins cher que leurs concurrents de synthèse. Leur recyclage en tant que matériau de stockage thermique offre un retour énergétique aux procédés d'inertage de déchets industriels par vitrification d'environ 2 ans. Leur usage dans les divers procédés d'application (CSP, CAES,...) va permettre d'améliorer leur ACV et d'éviter d'exploiter les ressources naturelles encore disponibles. SESCO ouvre en ce sens la voie au « Sustainable Thermal Energy Storage ».

SESCO est Lauréat 2011 du Prix des Technologies Innovantes pour l'Environnement ADEME-Pollutec.

CONTACT :

Xavier Py
py@univ-perp.fr



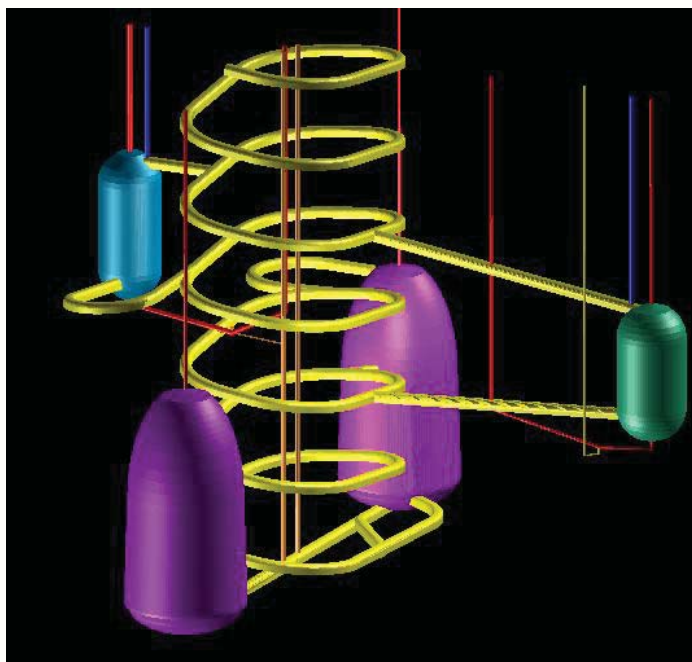
Coordinateur : GDF SUEZ

Partenaires: Armines, CEA, Saint Gobain

Contexte et Objectifs

Les objectifs de réduction des Gaz à effet de serre nécessitent le développement massif d'énergies renouvelables, dont une large part n'est pas modulable: Eolien et Solaire. Le Stockage d'électricité de masse est l'une des solutions les plus intéressantes, notamment le Stockage par Air Comprimé (CAES), qui permet d'atteindre des rendements supérieurs à 70% dans sa version adiabatique, c'est-à-dire avec stockage de la chaleur de compression.

L'objectif du projet consiste à étudier la faisabilité d'un CAES combinant une cavité minée revêtue (LRC) et un stockage de chaleur composé de réfractaires, et son l'impact sur la roche et l'environnement.



Méthodologie et Résultats

Le projet se décompose en plusieurs axes:

- Modélisation globale de configurations de CAES à partir de composants paramétrables (compresseurs, turbines, LRC, enceinte de stockage de chaleur, canalisations,...)
- Caractérisation de la cavité LRC en air humide.
- Caractérisation des régénérateurs (TES): géométrie des enceintes, et médias de stockages thermiques.
- Caractérisation des revêtements de parois, avec validation dans un prototype sous pression et température.
- Validations du régénérateur: test des médias céramiques sur boucle de 5m3, et test des parois dans une enceinte conçue spécifiquement.
- Etude d'impact sur l'environnement, notamment sur la roche environnante.
- Etudes de faisabilité industrielle, incluant les aspects constructibilité, réglementation, CAPEX, et optimisation économique.

Conclusions et Perspectives

Plusieurs configurations ont été retenues pour les études approfondies, avec des niveaux de pression de 80 à 150 bars.

Les céramiques sont en cours de test afin de valider les matériaux et formes optimales.

Les matériaux pour l'enveloppe des régénérateurs ont été sélectionnés et sont en test laboratoire. Ils seront validés sous pression ET température dans l'enceinte à construire.

A ce stade, aucun blocage majeur n'a été identifié, toutefois les contraintes de démarrage et de pérennité de l'ouvrage sans maintenance nécessitent des études approfondies à venir sur les modalités de construction et d'exploitation.

Par ailleurs, les solutions mises en avant pourraient être confrontées avec un stockage de chaleur sous pression en surface, voire à pression atmosphérique avec boucle d'échange ;

CONTACT :

emmanuel.puchala@gdfsuez.com

SEThER

STOCKAGE D'ÉLECTRICITÉ SOUS FORME THERMIQUE À HAUTE TEMPÉRATURE

Stock-E – 2008

Coordinateur : POWEO

Partenaires : CEA, CNAM, GEMH, ONERA, SAIPEM

Contexte et Objectifs

Le développement d'une technologie de stockage d'électricité sous forme thermique répond au double enjeu de l'introduction massive des énergies renouvelables sur le réseau électrique et du besoin de moyens économiques et écologiques de production de pointe s'adaptant aux fortes fluctuations de la consommation électrique.

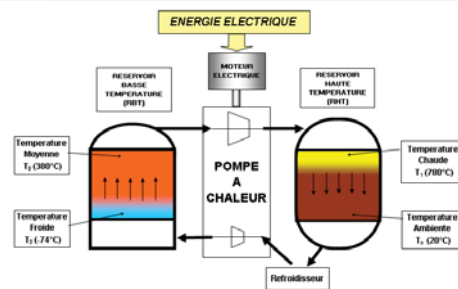
Le projet SETHER a ainsi pour objectif de lever les verrous technologiques liés à ce procédé de stockage, afin de permettre un développement industriel futur.

Méthodologie et Résultats

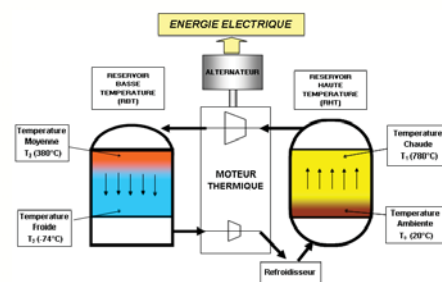
L'installation comprend deux enceintes pressurisées (une enceinte à haute température et une à basse température) reliées entre elles par des turbomachines. Durant la phase de stockage, l'électricité est utilisée pour entraîner une pompe à chaleur qui transfère de la chaleur de l'enceinte BT à l'enceinte HT, par la circulation en circuit fermé d'un gaz neutre (Argon). Durant la phase de décharge, la chaleur transférée entre les enceintes HT et BT est transformée en énergie mécanique par un ensemble turbine-compresseur qui entraîne une génératrice.



Installation industrielle envisageable de stockage d'électricité sous forme thermique



Phase de stockage du procédé



Phase de déstockage du procédé

Conclusions et Perspectives

La solution de stockage étudiée présente un intérêt économique, industriel et environnemental majeur. Si les résultats du projet SETHER confirment le potentiel de cette technologie, elle pourrait être particulièrement adaptée pour le stockage de grande capacité connecté au réseau, avec une densité de stockage élevée, un très bon rendement et un coût de stockage limité. Cette solution pourrait avoir de nombreuses applications industrielles : unités de production de pointe économiques et respectueuses de l'environnement, outils de développement et de valorisation des énergies renouvelables, capacités d'ajustement permettant de sécuriser les réseaux électriques.

La solution technologique développée pourrait s'intégrer ainsi dans les politiques énergétiques et environnementales en France et au niveau mondial, et représenter ainsi un potentiel de marché majeur pour l'industrie française.

CONTACT :

Adrien Patenôte
Adrien.patenote@poweo.com

