

LIO2

TITRE DU PROJET: Développement d'une batterie rechargeable lithium air aqueuse

IDENTIFICATION DU PROJET

Edition : 2010

Partenaire (organisme) coordinateur : EDF R&D

Autres partenaires (organismes) du projet : ICMCB-IPB/ENSCP, CIRIMAT, LRCS/Univ Jules Vernes, LPPI/Univ.Cergy Pontoise, CTI, Renault, Solvay

Contact : Philippe Stevens mail : philippe.stevens@edf.fr

Date de début / date de fin du projet : 01/01/2011 au 31/12/2013

ELEMENTS FINANCIERS

Budget total du projet (M€)	dont Aide ANR (M€)	Nombre de personnes.an
3 432 299 €	1 280 632€	32

RESUME DU PROJET

Les batteries lithium-air représentent une rupture importante dans le domaine des batteries car elles pourraient permettre au véhicule tout électrique d'atteindre des autonomies proches du véhicule thermique (> 500 km) avec une seule charge. Un premier projet de courte durée (projet ANR « LIO » de 2 ans) a permis de montrer la faisabilité du concept Lithium-air aqueux rechargeable. Dans ce concept, une électrode négative à très haute densité d'énergie en lithium métal est chargée et déchargée en utilisant l'air ambiant comme matière active pour l'électrode positive. Le concept de la batterie LIO2 basé sur un électrolyte aqueux est très différent de la voie anhydre poursuivie par la grande majorité des équipes dans le monde travaillant dans le domaine des batteries lithium-air. Dans la batterie LIO2, l'électrode négative en lithium est totalement isolée de l'électrolyte liquide (aqueux) et de l'air grâce à une barrière céramique conductrice d'ions Li^+ . Cette voie a l'avantage d'éviter les problèmes de dendrites, de réactions avec l'électrolyte liquide, de réaction du lithium avec le milieu externe (O_2 , N_2 , H_2O , CO_2), de formation de produit décharge isolant dans l'électrode à air ou d'évaporation du solvant organique. Elle a néanmoins d'autres contraintes telles que la fragilité et rigidité de la barrière céramique.

Cette première phase avait permis de lever plusieurs verrous et de déposer plusieurs brevets. Par exemple, un fonctionnement à haute densité d'énergie grâce à une précipitation et stockage du produit de la réaction ($\text{LiOH.H}_2\text{O}$) dans le compartiment aqueux lors de la décharge a été démontré et breveté. La batterie est fabriquée à l'air ambiant sans utiliser du lithium métal, un atout important pour la sécurité et les coûts de fabrication. Le lithium est produit *in-situ* lors de la première charge, dans un compartiment scellé, à partir de sels de lithium dans l'électrolyte aqueux. Un fonctionnement avec de l'air ambiant sans traitement de l'air a également été démontré.

Les priorités du projet LIO2 sont de trouver des solutions innovantes pour augmenter les capacités surfaciques des électrodes, la densité de courant, le nombre de cycles et la durée de vie en fonctionnement sous air ambiant.

La limitation en densité de courant vient essentiellement de la résistance de la barrière céramique et peut être améliorée en diminuant l'épaisseur de cette barrière et/ou en utilisant des matériaux plus conducteurs. Un travail collaboratif entre EDF, le CIRIMAT, ICMCB et CTI sur cet aspect a déjà



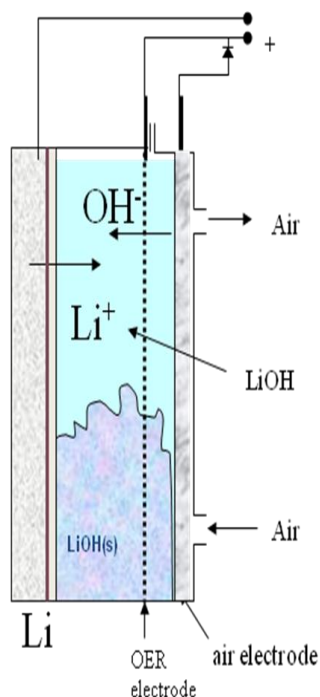
permis d'avoir des avancées importantes. Plusieurs voies sont explorées, telle que la fabrication de membranes céramiques plus fines par frittage flash, coulage en bande ou vacuum slip casting.

Les interfaces avec le lithium métal ont un impact important sur la capacité et durée de vie en cyclage de la batterie. Cet aspect étudié par EDF, ICMCB et le LRCS a produit des résultats significatifs qui seront présentés.

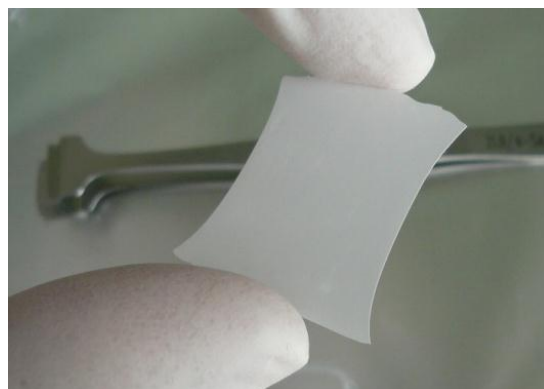
Pouvoir fonctionner avec de l'air ambiant est un pré-requis important pour une application véhicule électrique. L'électrolyte aqueux (LiOH saturé) a une sensibilité très importante au CO₂ contenu dans l'air qui a pour conséquence la destruction d'une l'électrode à air classique en quelques heures. Le travail d'EDF, le LPPI et Solvay sur le développement d'une électrode à air composite à base d'un polymère conducteur d'anion a déjà permis de montrer plusieurs centaines d'heures de fonctionnement sous air ambiant.

Le cahier des charges et les adaptations qui seront nécessaires pour assurer les besoins en puissance et en énergie d'un véhicule tout électrique sont étudié par Renault et EDF.

ILLUSTRATIONS



Concept Li-air aqueux
développé par le projet LIO2



Membrane céramique de 50
µm développée par l'ICMCB

PUBLICATIONS – COMMUNICATIONS MAJEURES

Development of an Aqueous, Rechargeable Lithium-Air Battery Operating with Untreated Air
Ph. Stevens, G. Toussaint (EDF R&D), G. Caillon, P. Viaud (SAFT), Ph. Vinatier, C. Cantau (CNRS), O. Fichet, C. Sarrazin and M. Mallouki (University of Cergy-Pontoise/LPPI), ECS Transactions, 28(32) 1-12 (2010).



SEMINAIRE MI-PARCOURS PROGRAMME ANR STOCK-E 2010
Paris, 4 Décembre 2012

Cycling of Lithium Metal in an Aqueous Lithium-Air Battery, Ph. Stevens, G. Toussaint (Electricité de France), P. Vinatier, and L. Puech (CNRS Univ. de Bordeaux), 220nd ECS meeting (2011), Abs 444.

Very High Specific Surface Area Capacity Lithium-Air Battery, Ph. Stevens, G. Toussaint, Ph. Vinatier, L. Puëch, 222nd ECS meeting (2012), Abs 1100.

Elaboration and Characterization of a Free Standing LiSICON Membrane for Aqueous Lithium-Air Battery, L. Puech, C. Cantau, P. Vinatier (ICMCB), G. Toussaint, P Stevens (EDF), Journal of Power Sources, 214 (2012) p.330-336 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.04.064>.

Synthesis of a LISICON Membrane for Aqueous Lithium-Air Battery, L. Puech, C. Cantau, P. Vinatier (ICMCB), G. Toussaint, Ph. Stevens (EDF), E-MRS 2011 Spring Meeting, Nice.

A LISICON Membrane for an Aqueous Lithium-Air Battery, L. Puech, C. Cantau, P. Vinatier (ICMCB), G. Toussaint, Ph. Stevens (EDF), ICMAT 2011, Singapour.

Élaboration d'une membrane céramique pour batterie lithium-air aqueuse, L. Puech, C. Cantau, P. Vinatier (ICMCB), G. Toussaint, Ph. Stevens (EDF), GFECI 2012, Balaruc-les-bains (France).

Bulk and grain boundary conductivities in microstructured and nanostructured solid electrolyte $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ obtained via solution chemistry, S. Duluard*, A. Paillassa, P. Lenormand, P.L. Taberna, P. Simon, F. Ansart, E-MRS 2012 Strasbourg France, May 14-18, 2012.

Long lifetime in concentrated LiOH aqueous solution of air electrode protected with interpenetrating polymer network membrane, F. Ghamouss, M. Mallouki, B. Bertolotti, L. Chikh, C. Vancaeyzeele, S. Alfonsi, O. Fichet, Journal of Power Sources **197** (2012) 267– 275

Long lifetime in concentrated aqueous LiOH solution of air-electrode protected with IPN membrane C. Vancaeyzeele, B. Bertolotti, L. Chikh, S. Alfonsi, O. Fichet, Symposium 3E, Renewable Energy and Sustainable Development at the XXI International Materials Research Congress, Cancun, (2012).

BREVETS

- G. Toussaint, Ph. Stevens, G. Caillon, Ph. Vinatier, C. Cantau, "Rigid negative compartment for metal-air battery", Patent WO 2011 039449
- Ph. Stevens, G. Toussaint, "Electrochemical device with solid electrolyte and aqueous electrolyte", Patent WO 2011 051597
- Ph. Stevens, F. Ghamous, O. Fichet, C. Sarrazin, "Interpenetrating network of anion exchange polymers, production method thereof and use of the same" WO 2010 128242
- G; Toussaint, Ph. Stevens, B. Toussaint, "Metal-air battery with protective device for the air electrode", FR 1154356
- Ph. Stevens, G. Toussaint, F. Moureaux, M. Chatenet, « Aqueous electrolyte for lithium-air battery », FR 1160224



FAITS MARQUANTS

- Plus 100 mAh/cm² en charge sur l'électrode négative, pas de limitation sur l'électrode positive
- Production de Li 100% dense en charge
- Fonctionnent avec 80% de LiOH sous forme solide
- 50 cycles sur l'anode, >1000 cycles sur la cathode
- > 7.5 mA/cm² à 20°C avec une surtension anodique de 300 mV

RETOMBÉES PRÉVISIBLES

- Emergence d'un nouveau type de VE avec une autonomie supérieure à 500 km.
- Réduction du coût des batteries d'énergie

VERROUS RESTANT À LEVER

- Augmenter la densité de courant
- Maîtriser l'interface avec le lithium sur 1000 cycles
- Réduire les surtensions de dégagement d'oxygène
- Augmenter la durée de vie de l'électrode à air à 8000 h

