

SoliBat

TITRE DU PROJET: BATTERIES "TOUT SOLIDE" DEVELOPPEES PAR FRITTAGE FLASH

IDENTIFICATION DU PROJET

Edition : 2010

Partenaire (organisme) coordinateur : CNRS - DR14 – UPR 8011 - CENTRE D'ELABORATION DE MATÉRIAUX ET D'ETUDES STRUCTURALES

Autres partenaires (organismes) du projet :

- CNRS – DR18 – UMR 6007 - LABORATOIRE DE RÉACTIVITÉ ET DE CHIMIE DES SOLIDES
- CNRS - DR12 – UMR 7246 – LABORATOIRE MATERIAUX DIVISES, INTERFACES, REACTIVITE, ELECTROCHIMIE (anciennement LCP – UMR 6264)
- SAFT Batteries

Projet labellisé par le(s) pôle(s) de compétitivité : Aerospace Valley

Contact : 0562257811

mail : mickael.dolle@cemes.fr

Date de début / date de fin du projet : 17/01/2011 – 16/01/2014

ELEMENTS FINANCIERS

Budget total du projet (M€)	dont Aide ANR (M€)	Nombre de personnes.an
1.794	0.675	16.5

RESUME DU PROJET

Dans le contexte actuel, il apparaît nécessaire de développer des technologies avancées de systèmes de stockage ayant des caractéristiques telles qu'une grande densité d'énergie, une longue durée de vie, un bas coût de production, peu ou pas de maintenance et une grande sécurité d'utilisation. Les batteries « tout solide » sont susceptibles de répondre à ces demandes tout en présentant un intérêt supplémentaire si l'on considère des fonctionnements à haute température ou le design de cellules particulières. Jusqu'alors le développement de ce type de technologie se heurtait au problème de leur mise en forme. Répondant à l'objectif annoncé, les résultats obtenus dans le cadre du projet CeraLion (Stock-E-07-04) ont démontré la faisabilité du développement en une étape et des temps courts de batteries massives "tout solide" par Frittage Flash (ou Spark Plasma Sintering SPS). L'objectif de ce nouveau projet est de valoriser nos précédents résultats en amenant l'utilisation de la technologie "tout solide" aux portes des applications. Pour cela, un travail est nécessaire sur les matériaux (matière active, électrolyte, carbone) pris indépendamment pour sélectionner les plus prometteurs pour la réalisation de nos cellules, notamment en termes de microstructure. Une étude d'amélioration du procédé est également nécessaire en intégrant les mélanges/formulations des électrodes composites, les assemblages des différentes couches empilées de la batterie et finalement les paramètres de mise en forme par SPS.

Le projet nécessite dans un premier temps de rester très fondamental en imposant un travail d'optimisation des matériaux existants pour améliorer les performances de nos prototypes. L'objectif étant d'augmenter le potentiel de nos cellules, des matériaux d'électrodes ont été considérés pour remplacer LiFePO_4 ou $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ à l'électrode positive et $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ à l'électrode négative. Les



matériaux envisagés doivent être chimiquement et électrochimiquement stable avec l'électrolyte utilisé ($\text{Li}_{1.5}\text{Ge}_{1.5}\text{Al}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ appelé par la suite LAGP) dont la fenêtre de stabilité est [1.8 V – 5 V vs. Li^+/Li]. Du côté électrode négative, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ est intéressant de par ses faibles variations de volume pendant le processus électrochimique mais il fonctionne à 1.5 V vs. Li^+/Li . Pour le rendre stable au contact du LAGP, des enrobages par SiO_2 , Li_2SiO_3 ou Li_4SiO_4 de quelques nanomètres ont été réalisés. Cependant, la réaction n'a pu être évitée avec le LAGP au cours du processus SPS et un nouvel électrolyte avec une plus large fenêtre électrochimique et chimiquement stable avec $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ doit être trouvé. Des tentatives pour remplacer le LAGP par la forme rhomboédrique stabilisée de $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ ne sont pour l'instant pas encourageantes. Du côté électrode positive, différents phosphates se montrent intéressants et des optimisations sont actuellement en cours pour remplacer à courts termes LiFePO_4 .

Une étude formulation/mélange des composés solides (matériau actif, électrolyte, conducteur électronique) présents dans les électrodes composites est également menée. Ces électrodes composites céramiques doivent présenter une microstructure optimisée garantissant la percolation ionique et électronique au sein du volume de la céramique sans pénaliser la densité d'énergie. Différents types de mélange ont été initiés sur des mélanges ($\text{LiFePO}_4/\text{LAGP}/\text{C}$). Ces différents mélanges ont fait l'objet d'une caractérisation complète, notamment d'un point de vue structural, microstructural, électrique et thermique avant mise en forme par Frittage Flash. Les pastilles obtenues ont à nouveau été caractérisées pour confirmer qu'aucune réaction n'était engendrée lors de la mise en forme et différentes demi-cellules (composite $\text{LiFePO}_4/\text{LAGP}$) sont en cours de caractérisation électrochimique. L'ensemble des résultats doit permettre de déduire le mode de mélange le plus favorable et la/les formulation(s) d'électrodes composites les plus prometteuses.

De manière à réduire la résistance de nos systèmes, nous avons cherché à minimiser l'épaisseur de l'électrolyte céramique par rapport à ce qui était obtenu à la fin du précédent projet. En améliorant la microstructure des poudres de LAGP, nous avons pu obtenir des cellules avec un électrolyte plus fin (150 μm – Figure 1 ci-dessous) et une épaisseur plus homogène. La mise en forme de films céramiques par coulage en bande de 50 et 100 μm a récemment été réalisée en collaboration avec l'équipe ICMC du CSIC de Madrid. L'intégration de ces films dans notre procédé est actuellement en cours pour réduire encore cette épaisseur centrale.

Différentes cellules $\text{LiFePO}_4/\text{LAGP}/\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ou $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{LAGP}/\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ont ainsi été assemblées avec un électrolyte central plus fin et une étude sur l'effet de l'épaisseur des électrodes composites a été menée. Le comportement électrochimique de nos cellules à hautes températures (>120°C) a été suivi et permet de confirmer la bonne tenue en cyclage de nos batteries « tout solide » à des températures allant jusqu'à 240°C. Une évolution du comportement électrochimique (forme de la courbe de cyclage) des batteries a été observée au-delà de 180°C. La mise au point d'un montage à 3 électrodes ainsi que le couplage avec de la diffraction des rayons X est en cours pour permettre de comprendre sur un plan thermodynamique et structurale les évolutions du comportement électrochimique en température.

ILLUSTRATION

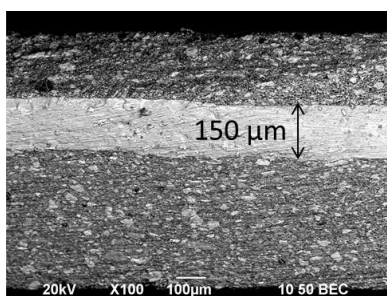
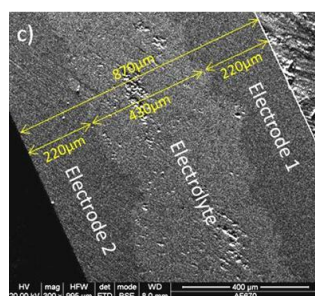
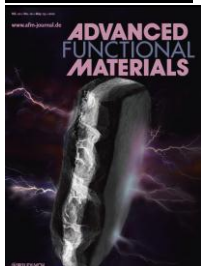


Figure 1: Image de microscopie électronique à balayage de la section d'une batterie « tout solide » assemblée par SPS à la fin du projet CeraLion (à gauche) et actuellement (à droite)



PUBLICATIONS – COMMUNICATIONS MAJEURES

Publications :



« The Stone Age Revisited: Building a Monolithic Inorganic Lithium-Ion Battery », G. Delaizir, V. Viallet, A. Aboulaich, R. Bouchet, L. Tortet, V. Seznec, M. Morcrette, J-M Tarascon, P. Rozier, M. Dollé, *Adv. Funct. Mat.*, 22 (2012), pages 2140–2147.

Conférences :

« Development of Safe All Inorganic Li-Ion Batteries » - International Symposium of Electrochemistry 2012, Prague, Aout 2012, Oral

« Development of Safe All Inorganic Li-Ion Batteries » - 222nd Electrochemical Society Meeting, Honolulu, Octobre 2012, Oral

« Stabilization of NASICON-Type $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ at Room Temperature » - 222nd Electrochemical Society Meeting, Honolulu, Octobre 2012, Oral

« Development of Safe All Solid State Li-ion Batteries Assembled by Spark Plasma Sintering » - 2012 MRS Fall Meeting, Novembre 2012, Oral

BREVET

Enveloppe Soleau déposé le 25/04/2012.

FAIT MARQUANT

Bon comportement électrochimique démontré à haute température avec une tenue en cyclage intéressante sur une quarantaine de cycles, à des régimes de C/20-C/10

RETOMBÉES PREVISIBLES

Dans un avenir assez proche, il est possible d'envisager le développement de systèmes « tout solide » pour des applications hautes températures (~100-200°C). L'aspect sécuritaire de ce type de technologie est particulièrement adapté pour des applications en conditions extrêmes (température, pression) où l'utilisation des systèmes à électrolytes liquides est dangereuse. Les retombées peuvent être plus étendues, mais cela passe notamment par un travail sur les matériaux d'électrolytes, dont la stabilité à bas potentiel ainsi que la conductivité doivent être améliorées, par l'utilisation de matériaux à hauts potentiels dont l'utilisation est limitée en milieu organique et par la levée des verrous énoncés ci-dessous.



VERROUS RESTANT A LEVER

- Matériaux : La recherche d'un nouvel électrolyte pour remplacer le LAGP est nécessaire. Aucun des matériaux reportés dans la littérature ne le permet actuellement et cela demande donc un travail prospectif, assez long. L'utilisation de matériaux à haut potentiel demande de s'assurer de leurs performances, ce qui ne peut être garanti en batteries Li-ion à électrolyte liquide. Nos tests en batteries « tout solide » ne peuvent donc pas s'appuyer sur des tests comparatifs permettant de mieux interpréter les performances de nos dispositifs avec ces matériaux et la question subsiste de savoir si les problèmes viennent du matériau lui-même, de nos cellules ou de l'association des deux.
- Dispersion et formulation : La minimisation de la teneur en électrolyte dans nos électrodes composites est indispensable pour obtenir des densités d'énergie intéressantes. La microstructure des poudres précurseurs et notamment de l'électrolyte est fondamentale et différentes approches (broyage, surfactant en sol-gel) sont explorées pour contrôler la taille des particules. Egalement, différentes techniques de mélange de poudres sont actuellement en cours sur la formulation initialement retenue pour s'assurer de la reproductibilité de nos résultats et de sélectionner la meilleure technique de mélange, avant d'envisager des formulations plus intéressantes. L'interprétation des résultats électrochimiques (impédance, cyclage) n'est cependant pas triviale car elle s'appuie sur des caractérisations microstructurales fines des poudres composites après les différents mélanges et après mise en forme par SPS.
- Interfaces/enrobage : Une autre solution pour minimiser la teneur en électrolyte serait d'envisager un enrobage des matériaux d'électrode par le LAGP. Ceci assurerait également une mouillabilité optimum de la totalité du matériau d'électrode, mais il faut s'assurer que cet enrobage ne pénalise pas la conduction électronique dans la composite. Des premiers essais ont déjà été réalisés mais demandent à être optimisés pour vérifier l'intérêt de cette approche.

