

HT-LION

TITRE DU PROJET: ACCUMULATEUR LI-ION FONCTIONNANT A HAUTE TEMPERATURE

IDENTIFICATION DU PROJET

Edition : 2009

Partenaire (organisme) coordinateur : SAFT

Autres partenaires (organismes) du projet : ICMCB, IPREM

Projet labellisé par le(s) pôle(s) de compétitivité : Non

Contact : Florent FISCHER mail : florent.fischer@saftbatteries.com

Date de début / date de fin du projet : 01.11.2009 / 31.10.2012

ELEMENTS FINANCIERS

Budget total du projet (M€)	dont Aide ANR (M€)	Nombre de personne.mois
2.359	0.767	223

RESUME DU PROJET

Le projet a pour objectif d'étudier des batteries lithium-ion fonctionnant dans des gammes de températures inhabituelles, impossibles à atteindre avec les éléments actuels, afin de répondre aux besoins de nouveaux marchés dans différentes gammes : [+20 à +150°C] pour le forage pétrolier, [-10 à +85°C] pour le tracking (géolocalisation) ou bien à des températures supérieures à 100°C pour la stérilisation du matériel médical. Le projet comporte un défi technique important : aujourd'hui, au-dessus de 60°C, les accumulateurs lithium-ion vieillissent rapidement. Ce n'est cependant pas une utopie d'envisager le développement de systèmes fonctionnant dans des gammes de températures plus extrêmes. La faisabilité d'un produit pour le forage pétrolier fonctionnant à 120°C a été démontrée par des études récentes mais il faut encore progresser en durée de vie. En revanche, la faisabilité aux températures supérieures n'est pas démontrée. Il s'agit d'un projet de recherche industrielle assez amont, nécessitant une part importante de recherches fondamentales pour comprendre les processus de vieillissement et donner des orientations pour progresser. L'utilisation d'accumulateurs au lieu de piles a toujours un impact environnemental positif : moins de produits sont nécessaires pour le même service et les filières de recyclage des batteries lithium-ion sont en place en Europe.

Les enjeux économiques sont importants, car les applications visées concernent des marchés très techniques, à forte valeur ajoutée et en expansion.

Le projet rassemble 3 partenaires (un industriel et deux laboratoires universitaires) aux compétences complémentaires, tous trois possédant une longue expérience des batteries Li-ion (matériaux d'électrode, électrolytes, analyse des réactions aux interfaces, développement des éléments et systèmes...).

La première tâche du projet consistera à effectuer une analyse fine des mécanismes de vieillissement à haute température d'une première génération de prototypes industriels, pour orienter les études d'amélioration des tâches 2 (nouvelles solutions pour les électrodes) et 3 (amélioration des électrolytes). Les résultats seront progressivement intégrés dans deux nouvelles générations de prototypes construits au cours du projet et analysés en termes de performances et vieillissement.

Une tâche spécifique sera consacrée à l'étude de faisabilité à 150°C qui nécessitera de nouveaux types d'électrolytes et matériaux.



ILLUSTRATIONS

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



Figure 1 : Prototypes 2Ah ⇒

Les essais électriques (illustrés en Figure 2) ont mis en évidence que des cyclages à 120°C ou à 85°C sont possibles avec une électrochimie lithium-ion adaptée.

Le cyclage à 85°C, à un régime de C/5, est apparu relativement stable. Les éléments conservent plus de 90% de leur capacité initiale après 15 jours de tests à cette température. En revanche, nous avons observé une forte diminution de la capacité de l'accumulateur au cours du cyclage à 120°C, associée à une nette augmentation de la résistance interne.

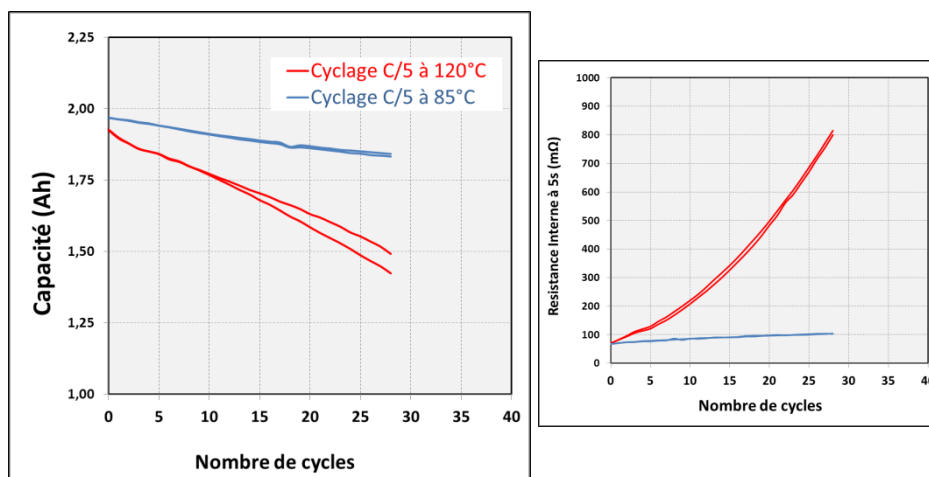


Figure 2 : Cyclage à Haute température de Prototypes 2Ah

Des analyses fines ont été menées sur les électrodes positives et négatives afin d'identifier la source principale de ce vieillissement. L'analyse de la surface des électrodes par XPS a mis en évidence une quantité significative de PVdF en surface des électrodes positive et négative.

La Figure 3 illustre ce résultat à partir d'analyses XPS et de clichés MEB réalisées sur des électrodes positives récupérées sur les prototypes industriels après des tests de stockage ou de cyclage à 120°C ou à 85°C. 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). L'augmentation de la température jusqu'à 120°C provoque un gonflement et une dissolution du liant PVdF, se traduisant par un recouvrement majeur des agglomérats de matière active de l'électrode positive. Le PVdF est également détecté en quantité non négligeable sur l'électrode négative qui n'en contient pas initialement !

Des prototypes cylindriques de 500 mAh ont également été préparés pour des essais à -20°C et à +85°C. Pour cette gamme de température incluant des très basses températures, des formulations spécifiques ont été étudiées, à base de DiEthyl carbonate (DEC) ou d'Ethyl Méthyl Carbonate (EMC), afin de combiner une stabilité à +85°C avec des propriétés physico-chimiques (viscosité, conductivité) adéquates pour le froid. Il a été mis en évidence un fort impact de la composition de l'électrolyte sur les performances de l'accumulateur. Des résultats prometteurs sont obtenus dans une plage de température supérieure à 100°C (cf. Figure 4).



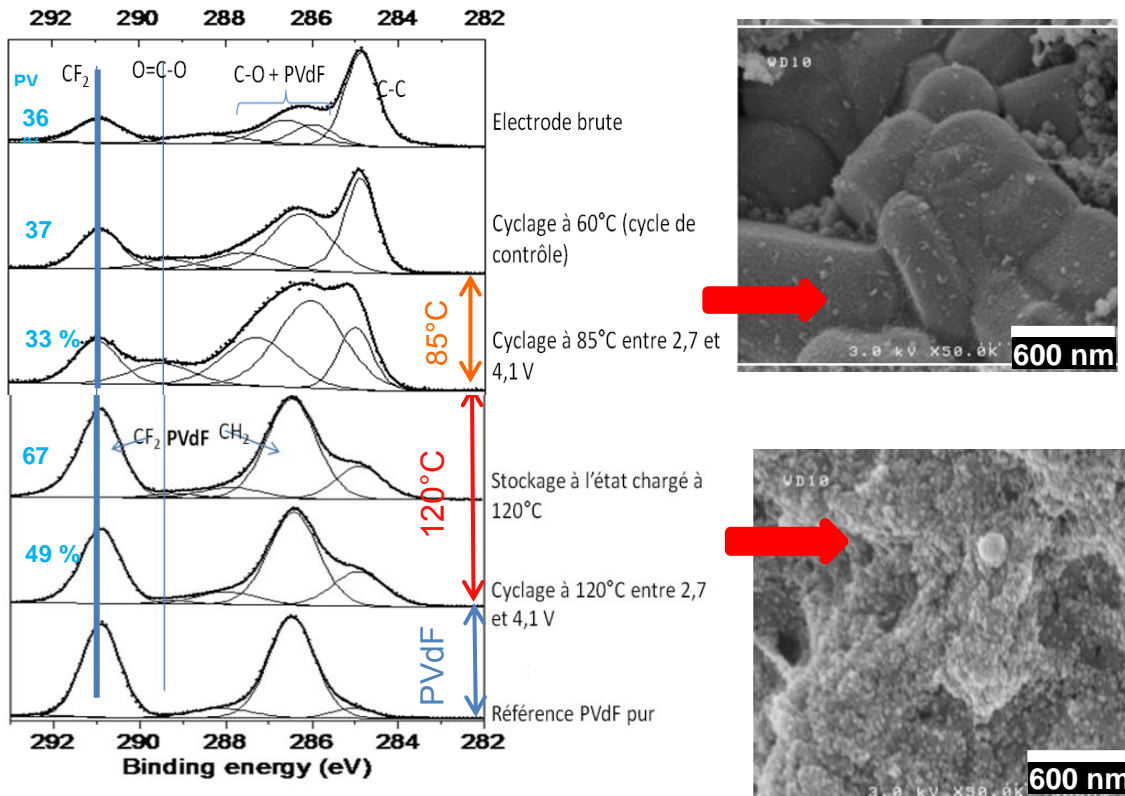


Figure 3 : Analyses XPS (Carbone 1s) des Electrodes Positives (après un rinçage à la DMC) & Clichés MEB (après un rinçage à la DMC et une métallisation)

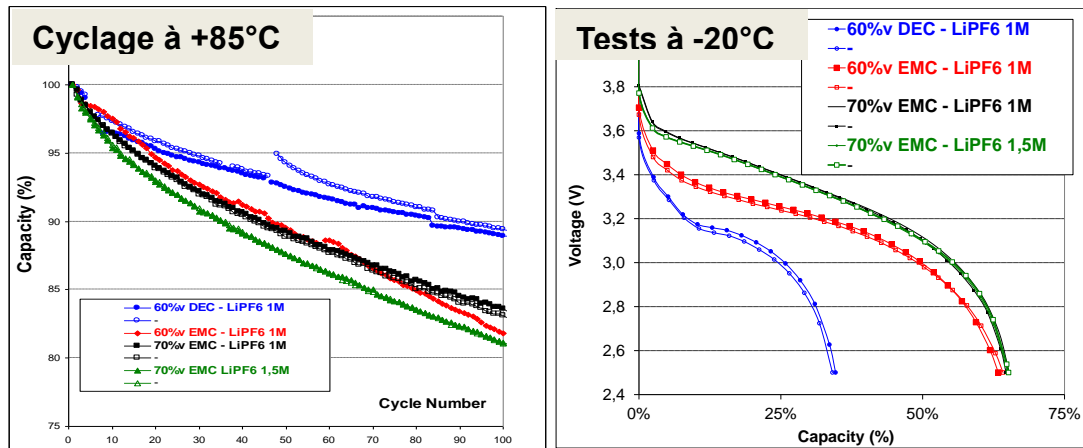


Figure 4 : Evaluation d'électrolytes fonctionnant entre -20°C et +85°C

Enfin, 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 à ces températures. En effet, l'électrochimie que nous utilisons jusqu'à 120°C est incapable de fonctionner plus de 5 cycles à 150°C (Figure 5).



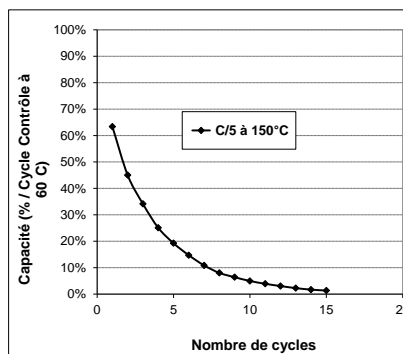


Figure 5 : Tests de faisabilité à 150°C

FAITS MARQUANTS

- 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 les principaux mécanismes de vieillissement à haute température : avec notamment 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 été étudiée.

PUBLICATIONS – COMMUNICATIONS MAJEURES

- L. Bodenes, R. Dedryvère, H. Martinez, R. Naturel, M. Ménétrier, L. Croguennec, J.-P. Pérès, F. Fischer, C. Tessier, "Etude du vieillissement d'accumulateurs Lithium-ion fonctionnant à haute température", Congrès du Groupe Français d'Etude des Composés d'Insertion (GFECI), Seine Port, 14-17 mars 2011.
- F. Fischer, D. Germond, J.P. Peres and C. Tessier, "Li-ion electrochemistry able to work in a large temperature range", Electrochemical Society (ECS), Boston, October 2011.

RETOMBÉES PRÉVISIBLES

Les résultats scientifiques issus du projet seront publiés dans des revues de renommée internationale afin d'atteindre rapidement les experts du domaine. Ils permettent de contribuer à la compréhension des mécanismes de vieillissement de batteries fonctionnant à des températures supérieures à 60°C.

Les résultats seront valorisés économiquement par Saft par le développement et la commercialisation de batteries pour les applications mentionnées (Forage pétrolier, géolocalisation et stérilisation médicale). Ce projet est important dans la stratégie de Saft qui vise des marchés très techniques et à forte valeur ajoutée.

VERROUS RESTANT À LEVER

- Le fonctionnement à 120°C reste encore à améliorer. Il est nécessaire d'évaluer des liants plus stables à haute température que le PVDF. Cependant, afin de réaliser des prototypes industriels de 2Ah, il sera nécessaire de vérifier la mise en œuvre de ces nouveaux liants sur la ligne industrielle.
- Pour le fonctionnement à 150°C, une rupture technologique est nécessaire par rapport à l'électrochimie des accumulateurs capables de cycliser jusqu'à 120°C. Des essais sont en cours avec de nouveaux liants, de nouveaux matériaux actifs positifs et négatifs et de nouveaux électrolytes, afin d'évaluer la faisabilité de ce concept.

