

PHOSPHALiON

TITRE DU PROJET: MATERIAUX POSITIFS PHOSPHATES ALTERNATIFS POUR BATTERIES LI-ION INDUSTRIELLES INTRINSEQUEMENT SURES

IDENTIFICATION DU PROJET

Edition : 2009

Partenaire (organisme) coordinateur : Saft

Autres partenaires (organismes) du projet : IPREM, ICG-AIME, Süd Chemie

Projet labellisé par le(s) pôle(s) de compétitivité : pas de labellisation

Contact : Cécile Tessier mail : cecile.tessier@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 personnes.an
2,575	0,749	285

RESUME DU PROJET

Le projet PHOSPHALiON a pour objectif de développer de nouveaux matériaux pour électrode positive qui permettent d'améliorer la sécurité intrinsèque des gros accumulateurs Li-ion pour applications industrielles. La famille des phosphates de lithium métalliques a été choisie en raison de la grande stabilité thermique de LiFePO_4 . LiFePO_4 est déjà utilisé dans des accumulateurs commerciaux, mais son introduction dans les gros accumulateurs reste limitée car il présente une faible durée de vie à chaud et induit une diminution de 15% de l'énergie disponible par rapport aux oxydes de métaux lithiés classiques en raison de sa faible tension de fonctionnement de 3,45V/Li°. Ce projet vise à développer le matériau LiMnPO_4 qui présente une tension de fonctionnement beaucoup plus intéressante de 4,1V vs. Li°. L'étude portera également sur l'optimisation d'un électrolyte pour un fonctionnement permanent à une tension supérieure à 4V. LiFePO_4 et LiCoPO_4 seront étudiés comme références basse tension et haute tension respectivement par rapport à LiMnPO_4 .

Le phosphate de manganèse présente aujourd'hui deux types de limitations. La première limitation est d'ordre cinétique et la seconde résulte d'une instabilité interfaciale avec l'électrolyte qui tend à s'oxyder à des tensions supérieures à 4V. Le but de ce projet est de comprendre ces limitations et d'y apporter une solution. Une tâche du projet concerne la synthèse et la caractérisation physico-chimique et structurale des matériaux et l'étude de l'oxydation de l'électrolyte. L'influence de la substitution du manganèse dans le matériau phosphate sera envisagée, ainsi que l'effet d'un enrobage, soit de carbone, soit minéral. Pour l'électrolyte, l'influence de la nature des solvants et du sel sera examinée. Une deuxième tâche du projet consiste à étudier la surface des matériaux par XPS et doit permettre d'identifier les mécanismes intervenant à l'interface entre le matériau et l'électrolyte. La troisième tâche du projet consiste à optimiser la formulation de l'électrode positive et de l'électrolyte et à effectuer les tests électrochimiques préliminaires. La synthèse du matériau à l'échelle de pilote industriel, la réalisation d'éléments spiralés prototypes et leurs tests électrochimiques constituent la partie 4. La corrélation des résultats obtenus dans les différentes tâches tout au long du projet permettra de progresser dans la compréhension générale des mécanismes mis en jeu. La coordination est assurée par Saft dans la tâche 0 du projet et la valorisation et dissémination des résultats fait l'objet de la tâche 5.

Ce projet implique 4 partenaires dont 2 industriels, Saft et Sued-Chemie, et 2 universitaires : l'université de Montpellier 2 et l'université de Pau. Il s'appuie d'une part sur les solides compétences de l'université de Montpellier 2 en termes de synthèse, texturation et caractérisation de poudre, y compris in-situ pendant le cyclage électrochimique, d'autre part sur la grande expertise de l'université de Pau



sur les études de surface par XPS et sur la grande expérience de Saft en matériaux et électrolytes pour batteries et en électrochimie ainsi que son positionnement sur le marché des batteries et enfin sur la forte expérience en production grand volume de matériaux phosphate de Sued-Chemie.

Ce projet doit permettre de développer un matériau de type LiMnPO_4 présentant des propriétés de conductivité et de stabilité vis-à-vis de l'électrolyte fortement améliorées. Des formulations d'électrode et d'électrolyte adaptées à ce matériau seront également proposées. Les performances de ce matériau en termes d'énergie, puissance et durée de vie seront évaluées en accumulateur prototype spirale et la sécurité sera vérifiée en conditions abusives. Les tests seront adaptés aux exigences du marché des accumulateurs industriels.

ILLUSTRATIONS

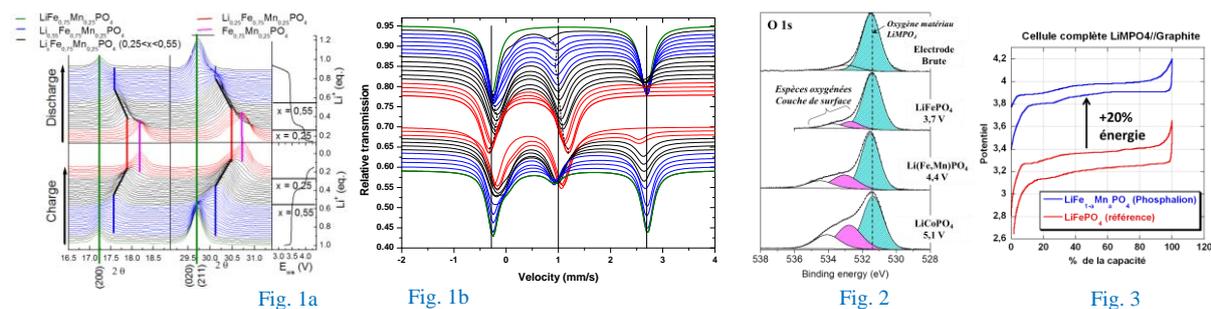


Figure 1 : Etude fondamentale des mécanismes électrochimiques *in situ operando* par DRX (1a) et Spectrométrie Mössbauer (1b)
Figure 2 : Etude XPS de la couche de surface (signal O1s) de l'électrode positive en fonction de son potentiel de fin de charge
Figure 3 : Caractérisation électrochimique en pile bouton du matériau optimisé dans le cadre du projet vs. LiFePO_4

PUBLICATIONS – COMMUNICATIONS MAJEURES

Publication

Operando ^{57}Fe Mössbauer and XRD investigation of $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4/\text{C}$ composites ($y = 0; 0.25$) Alexis Perea, Moulay T. Sougrati, Costana M. Ionica-Bousquet, Bernard Fraisse, Cécile Tessier, Laurent Aldon and Jean-Claude Jumas, submitted to Journal Royal Chemical Society Advances.

"Aging mechanisms of LiFePO_4 // graphite cells studied by XPS: redox reaction and electrode/electrolyte interfaces", L. Castro, R. Dedryvère, J.-B. Ledeuil, J. Bréger, C. Tessier, D. Gonbeau, submitted to Journal of the Electrochemical Society

Conference contributions

E-MRS, 9-11 May 2011, Nice: Combined operando study of electrochemical mechanism in $\text{LiFe}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{PO}_4$, a novel mixed-metal cathode material for Li-ion batteries, Alexis Perea, Andrea Cognini, Nicolas Tran, Laurent Aldon and Lorenzo Stievano (présentation orale)

ICSSI Warszawa, Poland, July 2011: A combined EXAFS and XANES operando study of $\text{LiFe}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{PO}_4$, a novel mixed-metal cathode materials for Li-ion batteries, Alexis Perea, Andrea Cognini, Nicolas Tran, Laurent Aldon, Lorenzo Stievano (présentation orale)

L. Castro, R. Dedryvère, A. Perea, L. Aldon, J.-C. Jumas, J. Bréger, C. Tessier, D. Gonbeau, "Etude XPS de batteries lithium-ion LiFePO_4 /graphite : matériau actif et interfaces électrode/électrolyte" 4^{ème} Conférence Francophone sur les Spectroscopies d'Electrons (ELSPEC), Fès, Maroc, mai 2010 (présentation orale)

L. Castro, R. Dedryvère, A. Perea, L. Aldon, J.-C. Jumas, J. Bréger, C. Tessier, D. Gonbeau, "Etude par XPS du système LiFePO_4 /graphite pour accumulateur Li-ion", Congrès du Groupe Français d'Etude des Composés d'Insertion (GFECI), Bats-sur-Mer, 15-18 mars 2010 (oral)

ICAME Kobe, September 2011: New ^{57}Fe Mössbauer investigations on $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x=0; 0.25; 0.5; 0.75$) materials for Li-ion batteries, Alexis Perea, Moulay T. Sougrati, Costana M. Ionica-Bousquet, Bernard Fraisse, Laurent Aldon, Jean-Claude Jumas. (Poster, Awarded)

L. Castro, R. Dedryvère, A. Perea, L. Aldon, J.-C. Jumas, J. Bréger, C. Tessier, D. Gonbeau, "XPS study of the LiFePO_4 /graphite system", 15th International Meeting on Lithium Batteries (IMLB 2010), Montréal, Canada, 27 juin - 2 juillet 2010 (poster)

BREVETS - Pas de dépôt de brevet à ce jour

FAITS MARQUANTS

De nombreuses compositions de matériaux LiMPO_4 ont été réalisées avec succès. En plus des matériaux non substitués de référence LiFePO_4 , LiMnPO_4 et LiCoPO_4 , plusieurs compositions de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$, $x=0.2; 0.25; 0.4; 0.5; 0.6; 0.67$ et 0.75 ont été obtenues pures et caractérisées, ainsi que les matériaux $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$, $x=0.25; 0.5$ et 0.75 . La complémentarité des techniques Mössbauer et XPS a permis d'identifier les matériaux actifs, leurs impuretés éventuelles et les espèces de surface. Tous ces matériaux sont synthétisés avec un enrobage de carbone afin de pallier à leur conductivité électronique intrinsèquement limitée. Un nouveau mode de synthèse a également été proposé



permettant d'obtenir des matériaux de type $\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$, $x=0,25$; $0,5$ et $0,75$ avec une bonne pureté et ayant une activité électrochimique améliorée, quoique encore nettement insuffisante. Aujourd'hui, les matériaux contenant du Cobalt n'ont pas donné de bons résultats électrochimiques et l'étude s'est focalisée sur les matériaux contenant du Mn et du Fe.

Il a été montré que la substitution partielle de Fe au Mn permet d'améliorer significativement la cinétique du matériau $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$. Une étude fine des mécanismes d'insertion au cours du cyclage a été réalisée par analyse de diffraction des rayons X (DRX) couplée à une analyse Mössbauer in-situ et par des mesures d'absorption des rayons X (XANES/EXAFS) in situ. Ces trois études menées *en mode operando* convergent pour mettre en évidence un mécanisme d'insertion/extraction du Lithium en solution solide entre les 2 plateaux de Fe et de Mn, ce qui s'accompagne d'une augmentation de 1 à 2 ordres de grandeur mesurée sur le coefficient de diffusion du lithium. La limitation cinétique se traduit par une oxydation non totale (à 70%) du Mn^{2+} en Mn^{3+} , démontrée par XPS, ce qui raccourcit le plateau du Mn.

A ce jour, une composition $\text{LiFe}_{1-a}\text{Mn}_a\text{PO}_4$ a été identifiée comme le meilleur compromis énergie/cinétique. Des travaux sont actuellement en cours visant à maintenir la cinétique de diffusion du Lithium en augmentant le taux de Mn au-delà de a . Ces études ont permis de lever en partie le premier verrou du projet, à savoir la limitation cinétique de ces matériaux. De très bonnes capacités sont obtenues à 60°C avec 150mAh/g , mais elles restent faibles à 25°C , avec 120mAh/g vs. Li° .

La réactivité interfaciale des matériaux avec l'électrolyte constitue le deuxième verrou du projet, en raison de la tension élevée du plateau du Mn. L'évolution de cette interface au cours d'un premier cycle à 60°C a été étudiée par XPS. Il a été montré que cette interface est fine après un premier cycle, plus fine que pour un oxyde lamellaire lithié, à tension de fin de charge équivalente. Cependant, cette interface s'épaissit au cours du cyclage, ce qui induit une augmentation de polarisation de l'électrode et finalement une perte de capacité. La comparaison d'électrodes de LiFePO_4 , $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ et LiCoPO_4 montre que la couche d'interface s'épaissit avec le potentiel du dernier plateau. Dans le cas de LiCoPO_4 , une destruction partielle de la structure a même été mise en évidence à la surface du matériau, expliquant en partie les performances électrochimiques très mauvaises de ce matériau. Les matériaux à base de Fe et Mn en revanche ont une structure de surface stable. Cette observation justifie le choix de la famille $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ pour le reste du projet.

Afin d'améliorer la stabilité de l'interface matériau/électrolyte, deux solutions ont été envisagées : l'optimisation de la formulation de l'électrolyte et le revêtement du matériau. Une formulation d'électrolyte améliorée vis-à-vis de la tenue en oxydation a été utilisée dès le début du projet. Cette formulation reste aujourd'hui la plus stable en cyclage : elle sera retenue pour le test des prototypes en année 3, avec l'ajout d'additifs (actuellement en test). La deuxième solution consiste à protéger la surface du matériau par un revêtement. Quatre types de revêtement ont été réalisés avec succès sur LiFePO_4 , puis sur $\text{LiFe}_{1-a}\text{Mn}_a\text{PO}_4$. Les premiers résultats ne montrent pas d'amélioration significative de la durée de vie. De nouvelles techniques de revêtement sont envisagées. L'adaptation à l'échelle pilote industriel de ce type de revêtement n'étant pas réalisable d'ici la fin de l'année 2, il a été décidé de ne pas inclure de revêtement dans le matériau final.

La stabilité thermique du matériau $\text{LiFe}_{1-a}\text{Mn}_a\text{PO}_4$ a été étudiée par DSC : à l'état chargé, elle est comparable à celle de FePO_4 .

Des tests en piles boutons avec une contre-électrode de graphite ont été réalisés avec le matériau optimisé $\text{LiFe}_{1-a}\text{Mn}_a\text{PO}_4$ en comparaison de LiFePO_4 afin de valider les performances initiales et de réaliser un test préliminaire de durée de vie. L'apparition d'un déséquilibre de l'électrode de graphite par rapport à l'électrode positive a été mis en évidence après cyclage à 60°C . Il est induit par la dissolution des métaux de l'électrode positive suivie de leur réduction sur l'électrode négative. Il est responsable en grande partie de la perte de capacité en cyclage en bouton complet à 60°C . La corrélation entre perte de capacité et présence accrue de l'espèce $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}^{\text{III}}_{1-a}\text{Mn}^{\text{II}}_a\text{PO}_4$ en fin de décharge a été clairement mise en évidence par Mössbauer. Pour le test en prototypes de l'année 3, il a été décidé de réduire la température de test de 60°C à 45°C , afin de minimiser cet effet.



SEMINAIRE MI-PARCOURS PROGRAMME ANR STOCK-E 2009
Bordeaux, 24 Novembre 2011

Les résultats obtenus sont comparés avec les objectifs dans le tableau suivant :

	Objectifs Mi-parcours	Réalisé à T0+2 ans	Objectifs fin de projet	Réalisé à T0+2 ans
Synthèses	Synthèse de LiCoPO_4 (référence haute tension) Au moins 2 propositions de synthèse de phosphate base Mn Etude de faisabilité à l'échelle industrielle Au moins deux formulations d'électrolyte optimisé	OK 7 matériaux avec Fe,Mn et 3 avec Mn,Co synthétisés Formulation standard la plus stable + additif	Sélection d'une composition de matériau optimisé et de son mode de synthèse – synthèse à l'échelle pilote industriel (10-50kg) Sélection d'une formulation d'électrolyte optimisée	Sélection de la composition optimisée $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ Synthèse à l'échelle de 20 kg réalisée avec 4 mois d'avance par rapport au planning – Faisable à l'échelle 100kg Choix de l'électrolyte standard + additif
Design énergie	Tests en piles bouton +15% énergie vs. éléments de référence avec LiFePO_4 70% capacité à C	OK à 60°C	Tests en éléments prototypes spirales +20% énergie vs. éléments de référence avec LiFePO_4 70% capacité à 2C	Reste à faire année 3
Design puissance	Tests en piles boutons 70% capacité à 2C	Sera testé en éléments prototypes	Tests en éléments prototypes spirales 70% capacité à 10C	Reste à faire année 3
Cyclage en éléments énergie	Tests en piles boutons 90% capacité après 200 cycles	63% capacité après 50cycles à 60°C	Tests en éléments prototypes spirales 90% capacité après 1000 cycles	Reste à faire année 3
Durée de vie calendaire Stockage à l'état chargé	Tests in coin cells 90% capacity after 1 month	Très mauvais comportement en calendaire à 60°C	Tests en éléments prototypes spirales 90% capacité après 9 mois	Reste à faire année 3
Sécurité	Sécurité en éléments puissance	DSC sur électrode de puissance OK	Sécurité en éléments puissance et énergie	Reste à faire année 3

L'année 3 du projet consiste en une étape de production à l'échelle pilote industrielle du matériau choisi, à la réalisation de prototypes spirales et aux tests électrochimiques (performances initiales et durée de vie). Le matériau a déjà été livré avec 4 mois d'avance par rapport au planning. Les éléments vieillis seront expertisés pour déterminer les mécanismes de vieillissement.

A ce jour, l'avancement du projet est conforme et même en avance pour certains points par rapport au planning.

RETOMBÉES PRÉVISIBLES

Les retombées prévisibles concernent en premier lieu la production commerciale du matériau $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ pour Süd Chemie. Pour Saft, il s'agit de la fabrication d'éléments échelle 1 utilisant le matériau $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$. Il est d'ores et déjà prévu de faire des éléments échelle 1 de très forte puissance (3Ah) et d'énergie (45Ah).

Du point de vue académique, ce projet a déjà apporté des éléments importants de compréhension fine des limitations actuelles cinétiques et interfaciales et des mécanismes de vieillissement de cette famille de matériaux. Cette étude permet d'orienter les propositions d'amélioration.

En parallèle des tests des éléments prototypes, l'étude plus fondamentale va se poursuivre au cours de l'année 3 et doit amener à une amélioration des performances avec des dopants et/ou un revêtement et/ou des modes de synthèse alternatifs.

VERROUS RESTANT À LEVER

Même si le matériau optimisé présente des cinétiques de réaction nettement améliorées avec une très bonne capacité à 60°C, il apparaît aujourd'hui que la capacité reste faible à 25°C.

Par ailleurs, la durée de vie à 60°C reste très mauvaise.

Il apparaît donc que le test à 60°C est trop sévère pour cette famille de matériaux. Il a donc été décidé de faire les tests en éléments prototypes à 45°C, ce qui permettra d'une part de travailler avec une capacité raisonnable du matériau et d'autre part d'étudier son vieillissement dans des conditions plus proches de la réalité, puisque dans l'application, la température maximum se situe plutôt vers 40°C.

