

HT-LION

Accumulateur Li-ion fonctionnant à haute température

Florent Fischer - SAFT
florent.fischer@saftbatteries.com

Présentation du projet et de son état d'avancement

Coordinateur :
SAFT



Organismes de recherche :

– **CNRS - ICMCB Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux**



– **Université Pays de l'Adour – IPREM, Pau.**



Projet labélisé par le(s) pôles(s) de compétitivité : Non

Budget (M€)	Aide (M€)	Nombre de personne.mois
2,359	0,767	223

Date de démarrage : **01/11/2009** Date de fin : **31/10/2012**

Objectifs du Projet

■ Développer un accumulateur lithium-ion industriel capable de fonctionner à des températures comprises entre 110°C et 150°C

- > La plupart des produits lithium-ion commerciaux sont limités à 60°C !
- > La Faisabilité d'un accumulateur fonctionnant à 120°C a été démontrée par SAFT

■ Comprendre les mécanismes de vieillissement des accumulateurs lithium-ion au-dessus de 85°C

- > À partir de méthodes d'analyses fines (XPS, MEB, RMN,...) sur des prototypes industriels après des essais à haute température
- > Identifier la part attribuable à chaque composant (matériaux actifs, liants, électrolyte,...)

■ Proposer des améliorations pour ralentir les mécanismes de vieillissement à Haute Température

- > Composés lamellaires de type NMC pour électrode positive
- > Nouveaux liants d'électrodes stables au-dessus de 85°C
- > Nouveaux additifs, sels, solvants

Applications visées

Forage pétrolier



Alimentation de capteurs pour mesures en fond de puits

Fond de puits : **120 – 150°C**
T min demandée : **0°C**
Durée de vie: 2 mois
Pics de puissance

Stérilisation de matériel médical



Utilisation en milieu médical confiné (blocs opératoires...)

T **supérieures à 100°C**
(non permanent)
Durée de vie: 2-3ans
Moyenne puissance

Géolocalisation



Alimentation de capteurs pour localisation à distance des conteneurs

T variant **de -20°C à 85°C**
Faible régime, mais pics de puissance en émission
Durée de vie: plusieurs années

⇒ **Projet de Recherche Industrielle** nécessitant une part importante d'aspects fondamentaux pour comprendre le vieillissement des accumulateurs à des températures $\geq 85^\circ\text{C}$ et donner des orientations pour progresser

Défis Scientifiques et Techniques

- Stabilité insuffisante des liants des batteries lithium-ion à haute température (notamment du PVDF pour la cathode)
- Défaut de stabilité de la couche de passivation sur la négative
- Stabilité des matériaux actifs (par ex. dissolution des métaux de la cathode)
- Oxydation des solvants à haute température sur la surface du matériau actif positif
- Stabilité du couple électrolyte/séparateur

⇒ Il est nécessaire de savoir quantifier les principaux phénomènes à chaque interface pour pouvoir proposer des électrochimies plus stables à haute température.



Résultats majeurs escomptés

Objectifs	Critères de Réussite
Mécanismes de vieillissement	Compréhension et identification des phénomènes intervenant au sein des interfaces et des matériaux d'accumulateurs Lithium-ion fonctionnant à haute température (85°C, 120°C)
Réalisation de prototypes spiralés de format C (Diamètre 25 mm, Hauteur 50mm) satisfaisant le cahier des charges du forage pétrolier	Fonctionnement de 2 mois à 120°C avec 70% de la capacité initiale & 30 cycles minimum
Réalisation de prototypes spiralés satisfaisant au cahier des charges de la géolocalisation	Fonctionnement à -20°C et à +85°C Min 100 cycles à +85°C
Fonctionnement à 150°C	Evaluation de la faisabilité à l'échelle laboratoire. Pas de critères de réussite. Obtention d'une première base de données expérimentales.

Programme de Travail

Tâche 0 : Coordination & Management du projet



Tâche 1: Etude des Mécanismes de vieillissement

50 pers.mois

Expertise des prototypes SAFT
Analyses XPS, MEB et RMN des couches de surface
DRX des matériaux actifs positifs



Tâche 5 :
Faisabilité d'une
électrochimie
Lithium-ion
fonctionnant à
150°C

30 pers.mois
Conception d'une
cellule d'essai

Evaluations de
nouvelles
électrochimies
innovantes (sels,
Liquides ioniques,..)



Tâche 2: Amélioration des Electrodes

46 pers.mois

Evaluations de nouveaux grades de
composés lamellaires NMC
Evaluations de nouveaux liants
d'électrodes positives stables à chaud



Tâche 3: Amélioration des Electrolytes

46 pers.mois

Evaluations de nouveaux électrolytes
pour fonctionner jusqu'à 120°C
Optimiser une formulation d'électrolyte
pour un fonctionnement entre
[-20°C, +85°C]



Tâche 4: Réalisation de prototypes industriels

40 pers.mois

3 Générations de prototypes à préparer et à tester
Inclure les innovations proposées par le projet



Tâche 6 : Exploitation et Valorisation du projet



Réalisation des tâches

	Partenaires			Année 1				Année 2				Année 3			
	SAFT	ICMCB	IPREM	3	6	9	12	15	18	21	24	27	30	33	36
Tâche 0 <i>Coordination & Management</i>	Resp			●————→											
Tâche 1 <i>Mécanismes de vieillissement</i>			Resp	●————→ 65%											
Tâche 2 <i>Amélioration Electrodes</i>		Resp		●————→ 90%											
Tâche 3 <i>Amélioration Electrolytes</i>	Resp			●————→ 90%											
Tâche 4 <i>Prototypes Industriels</i>	Resp			●————→ 80%											
Tâche 5 <i>Faisabilité 150°C</i>	Resp			●————→ 50%											
Tâche 6 <i>Valorisation</i>				●————→											
Livrables /Jalons				TM	TM	TM	AM	TM	TM	TM	AM	TM	TM	TM	FM
Rapports d'avancement / états des dépenses					✓	😊	😊		😊		😊 En cours			😊	😊
Accord de consortium/rapport final							⊕ ✓								☆

- 😊 : Rapport d'avancement semestriel/
- 😊 : Rapport d'avancement annuel + état des dépenses
- ⊕ : Accord de consortium
- ☆ : Rapport de synthèse + récapitulatif des dépenses
- TM : Réunion technique
- AM : Réunion annuelle
- FM : Réunion finale

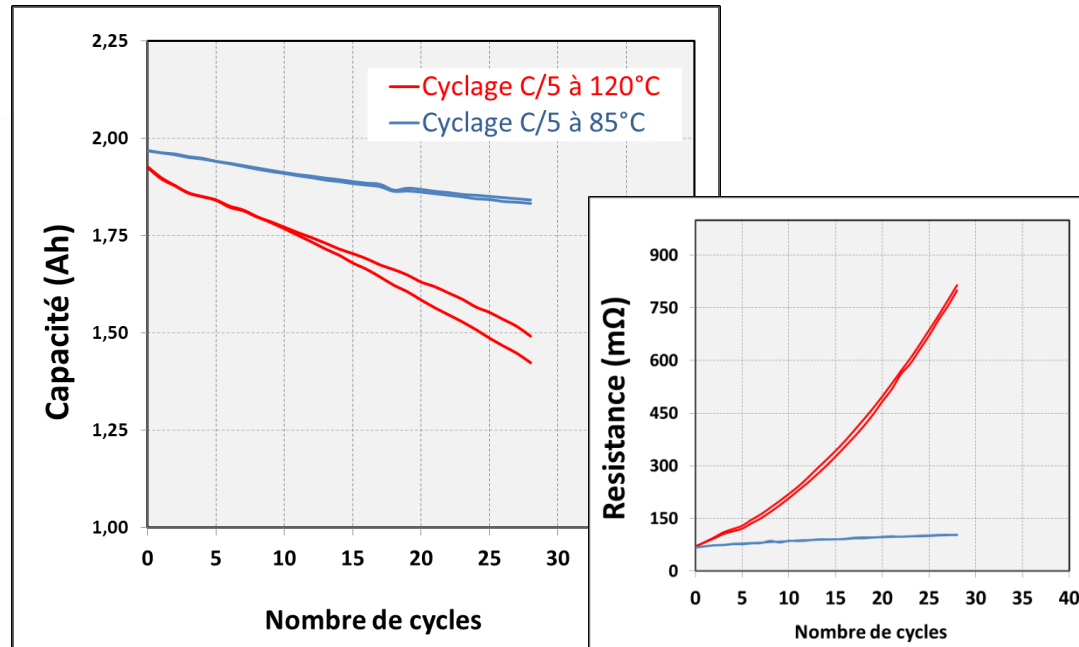
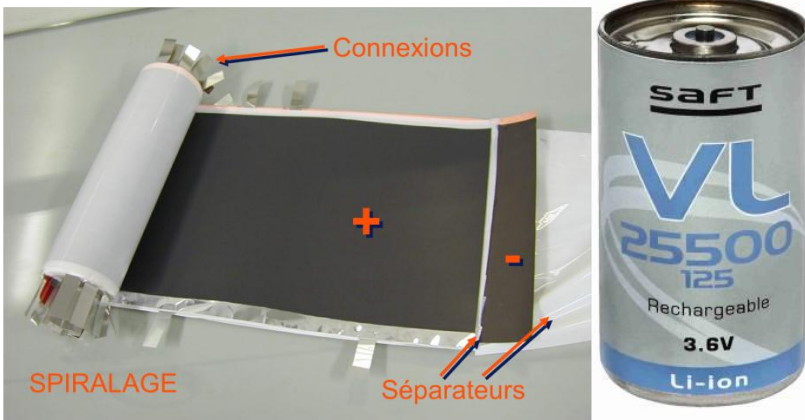
La réalisation des tâches est globalement conforme au planning

- Planning
- Réalisation
- ✓ réalisé

Principaux résultats atteints par le projet

Elaboration de Prototypes Industriels et tests en température

Prototypes Eléments Cylindriques 2Ah
(Format C : diamètre 25 mm et Hauteur 50 mm)



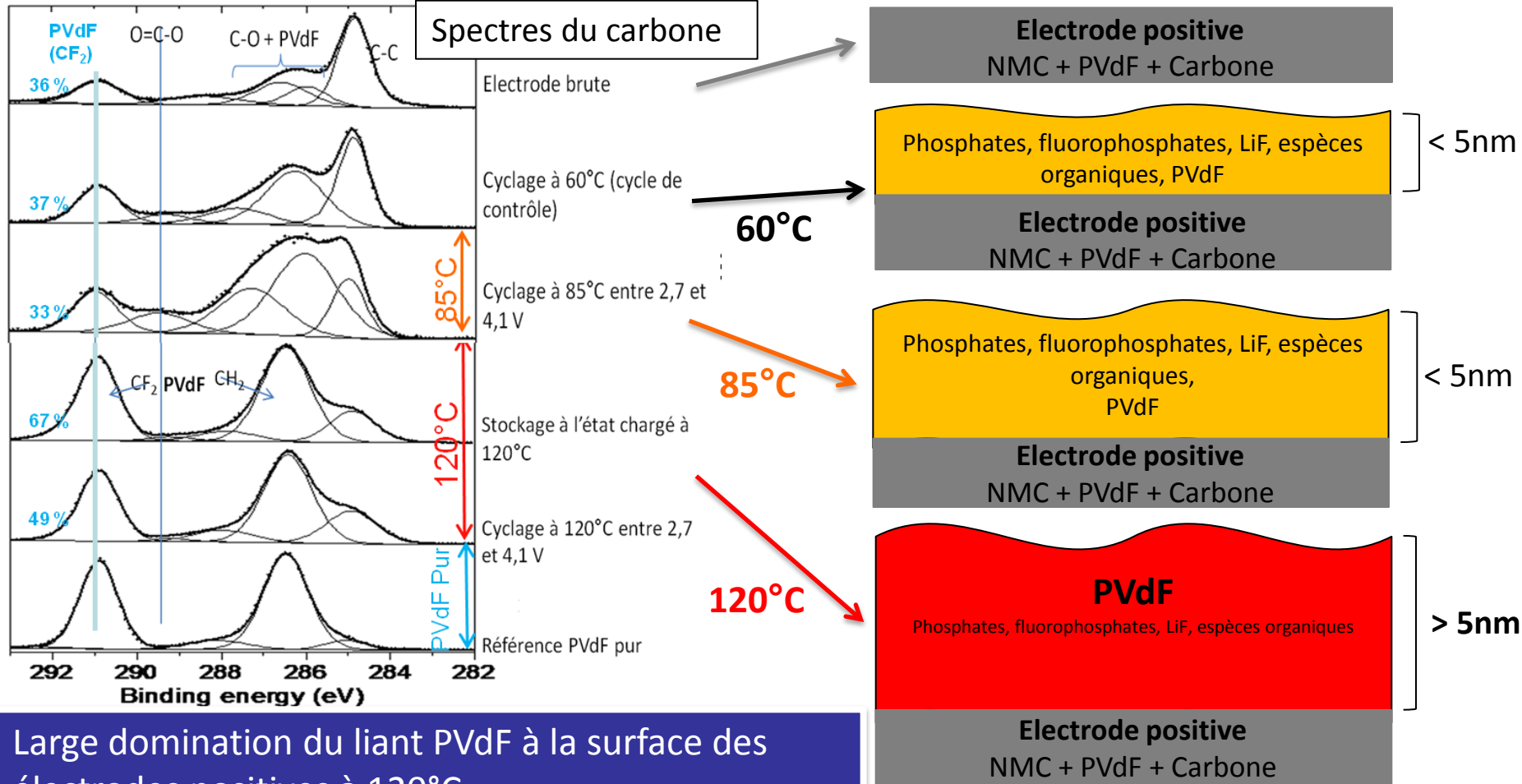
	Nombre de cycles	Perte de capacité (%) / 1 ^{er} cycle en température	Augmentation Résistance (%) / 1 ^{er} cycle en température
Cyclage 85°C C/5 entre 2,7V et 4,1V	28 (15j)	- 7%	+55%
Cyclage 120°C C/5 entre 2,7V et 4,1V	28 (15j)	- 22%	+1115%

Stabilité en cyclage à 85°C

Le cyclage est possible à 120°C
mais nette augmentation de la résistance ohmique

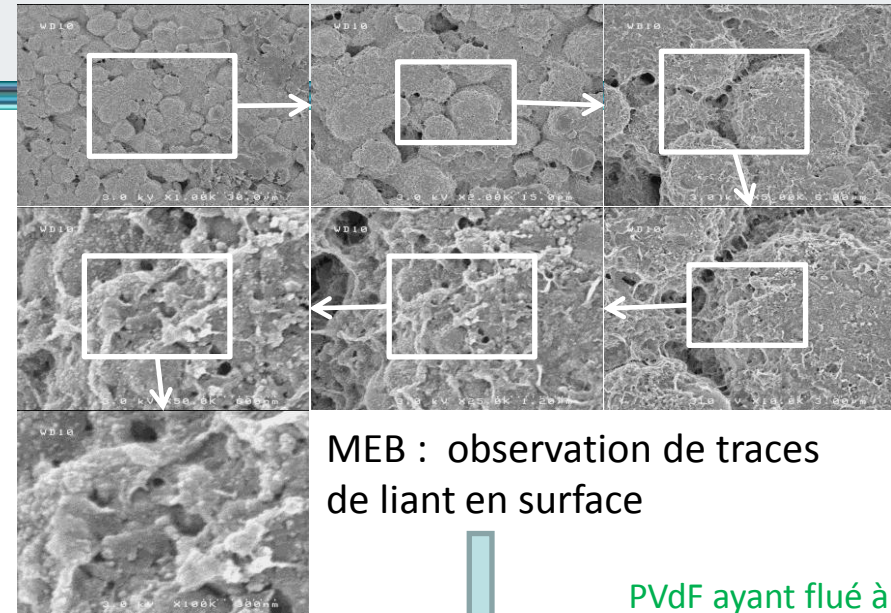
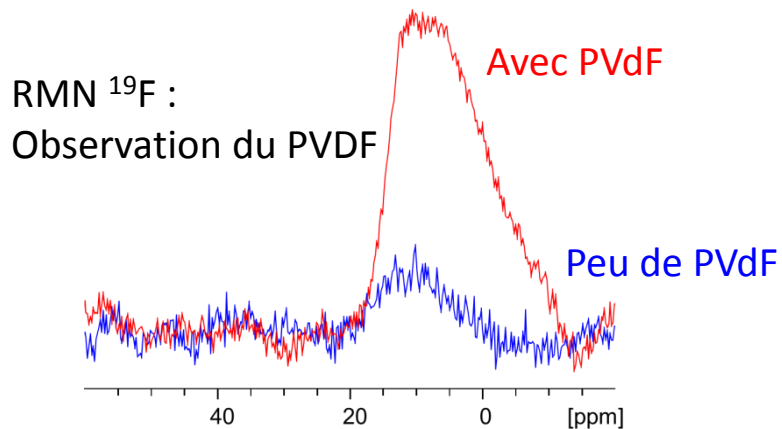
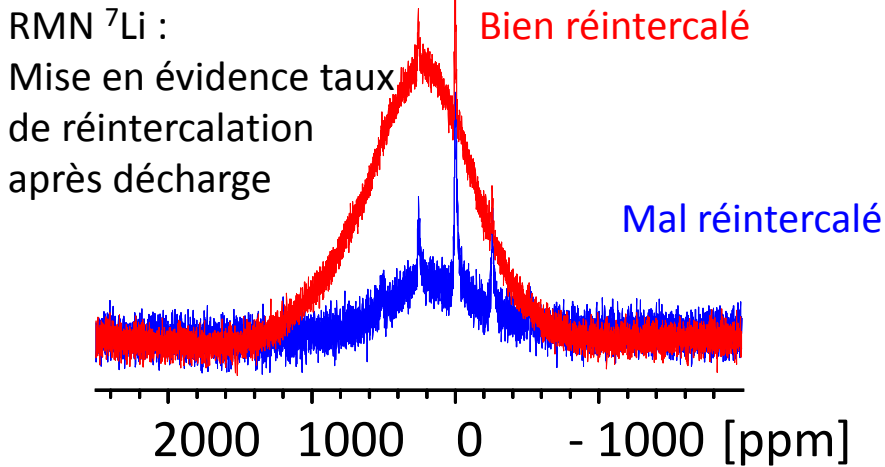
Principaux résultats atteints par le projet

Mécanismes de vieillissement sur prototypes industriels - XPS positives 85 et 120°C



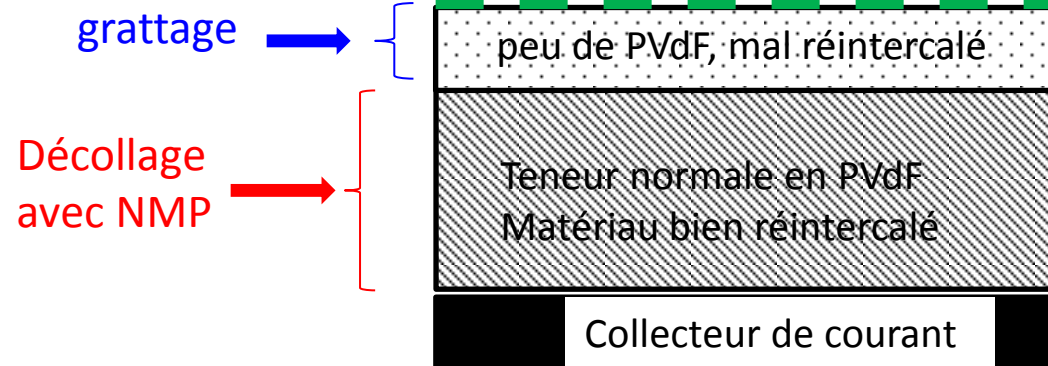
Principaux résultats atteints par le projet

Mécanismes de vieillissement d'une électrode positive cyclée à 120°C



MEB : observation de traces de liant en surface

PVdF ayant flué à l'interface avec le séparateur

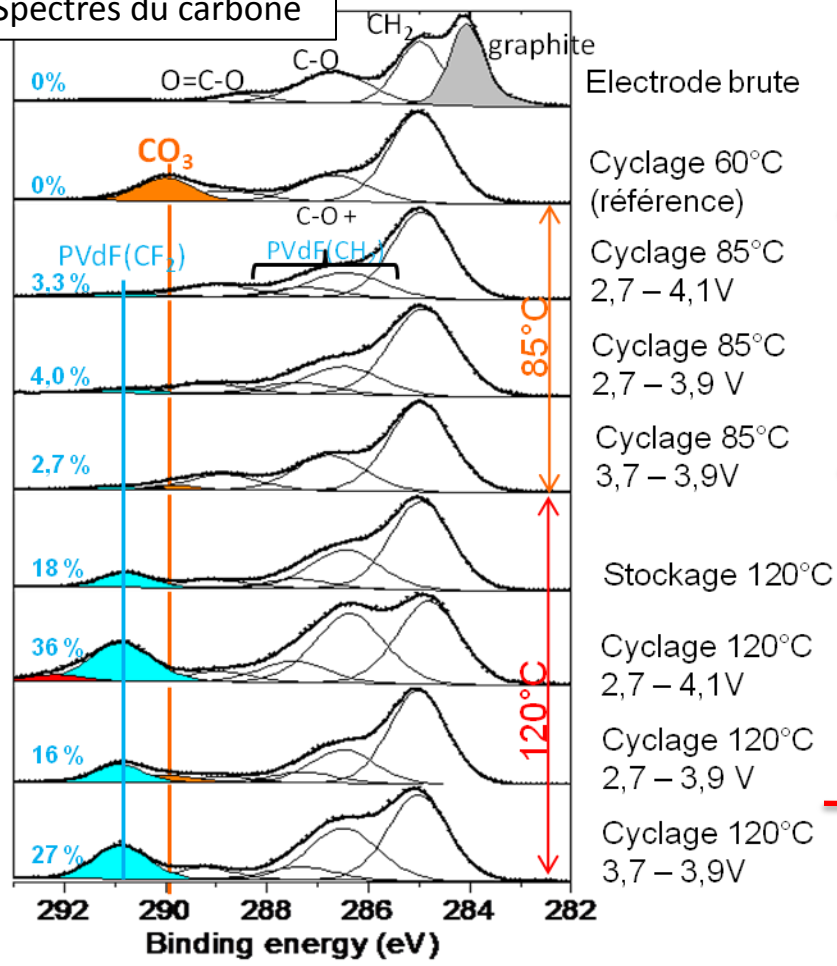


Forte Hétérogénéité des Electrodes positives après cyclage à 120°C.

Principaux résultats atteints par le projet

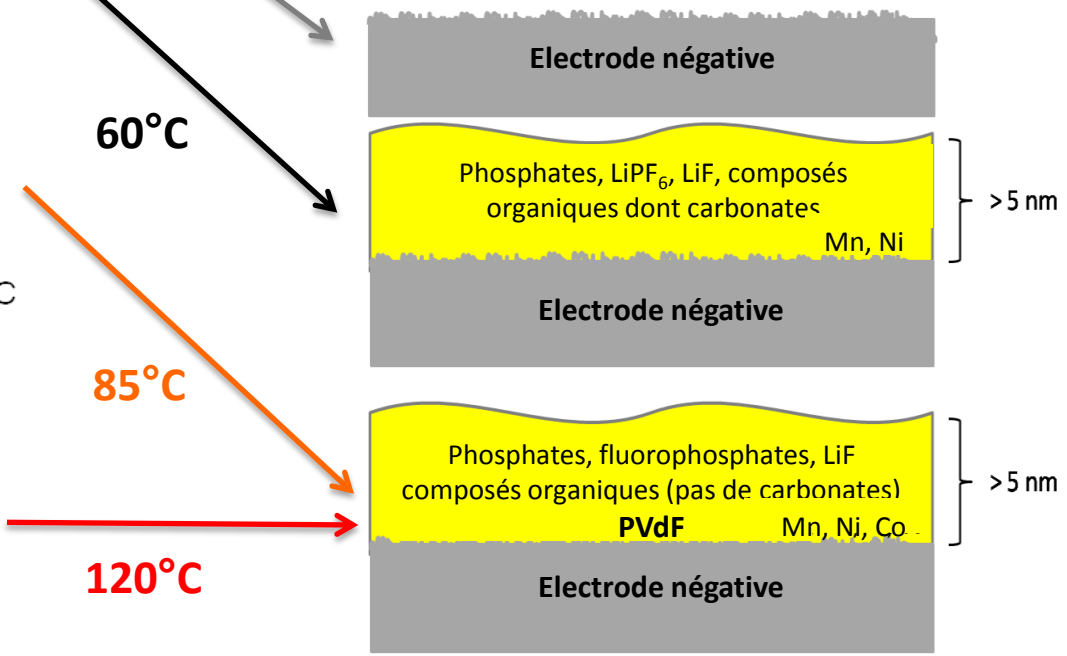
Mécanismes de vieillissement sur prototypes industriels - XPS négatives 85 et 120°C

Spectres du carbone



Liant de la positive détecté à la surface des négatives à hautes températures (surtout à 120°C)

Nette augmentation des teneurs en espèces inorganiques (phosphates) à partir de 85°C



Principaux résultats atteints par le projet

Amélioration des électrodes

> Evaluation de différents matériaux positifs :

Matériaux	Après 7 jours de stockage dans l'électrolyte à 120°C			Après 31 jours de stockage dans l'électrolyte à 120°C		
	Concentrations en ppm			Concentrations en ppm		
	Ni	Mn	Co	Ni	Mn	Co
Référence	3	3	4	[6-45]	[8-15]	[5-18]
Référence avec Coating	4	4	3	[5-16]	[10-35]	[4-15]
Matériau riche en Ni	3	2	1	[2-7]	[1-2]	[1-3]

> Comparaison de différents liants :

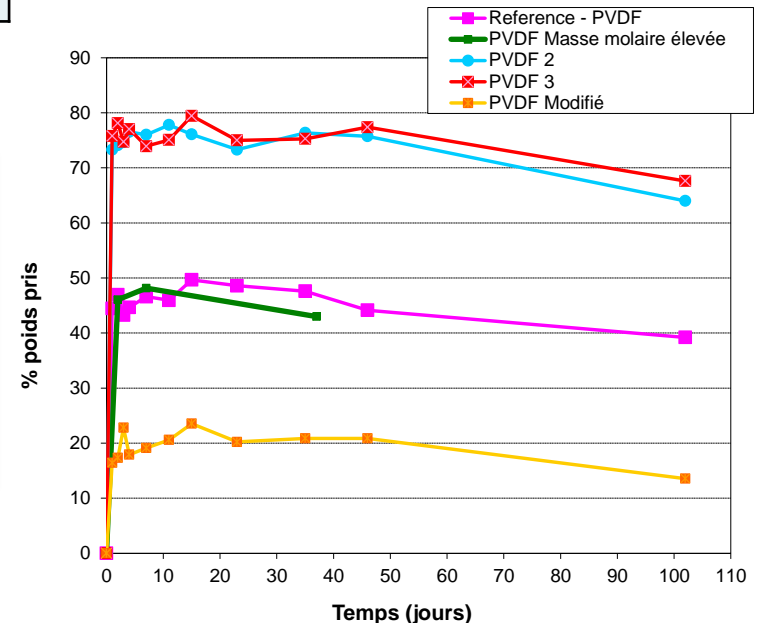
Tests de gonflement de films de liants dans l'électrolyte à 60°C
Tests en piles boutons à 110°C à l'échelle laboratoire

Nouvelle famille de liant moins sensible au gonflement dans l'électrolyte sera testée dans la prochaine génération de prototypes industriels

Tests de Dissolution des matériaux dans l'électrolyte à 120°C



Les matériaux sont globalement stables. Matériau riche en Ni résiste mieux à la dissolution des métaux
Ce matériau sera testé en prototypes industriels

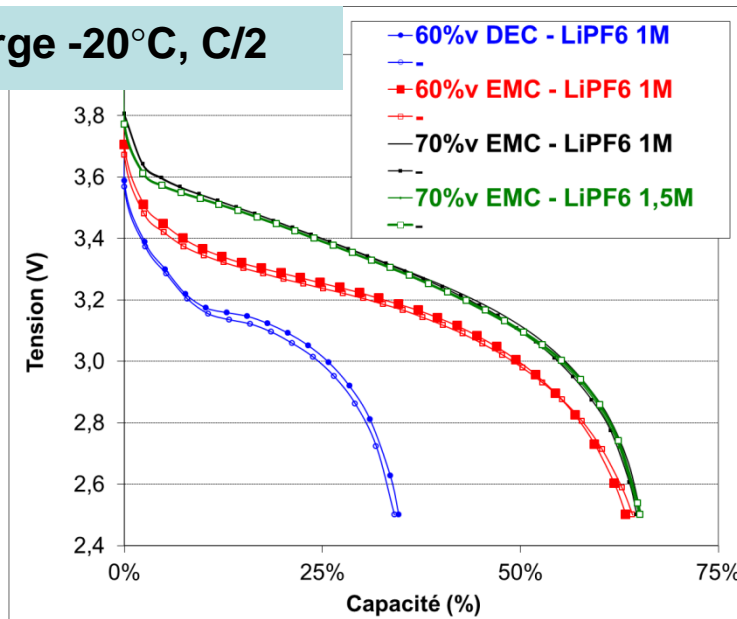


Principaux résultats atteints par le projet

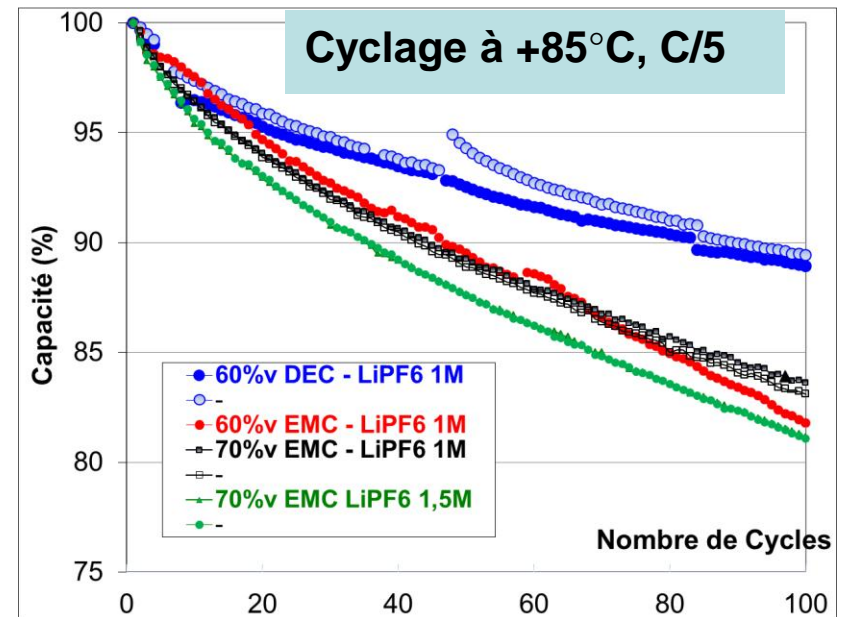
Amélioration des électrolytes

- > Evaluer des électrolytes capables de fonctionner dans une gamme de température élargie : $[-20^{\circ}\text{C}, +85^{\circ}\text{C}]$. Tests en prototypes 500 mAh.

Décharge -20°C , C/2



Cyclage à $+85^{\circ}\text{C}$, C/5

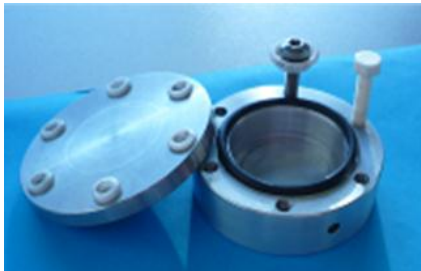


Fort impact de la composition de l'électrolyte sur les performances à -20°C ou à $+85^{\circ}\text{C}$:
DEC > EMC en cyclage à $+85^{\circ}\text{C}$
EMC > DEC en décharge à -20°C

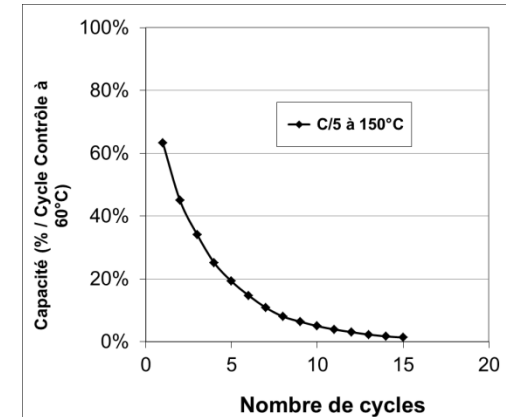
Principaux résultats atteints par le projet

Faisabilité 150°C

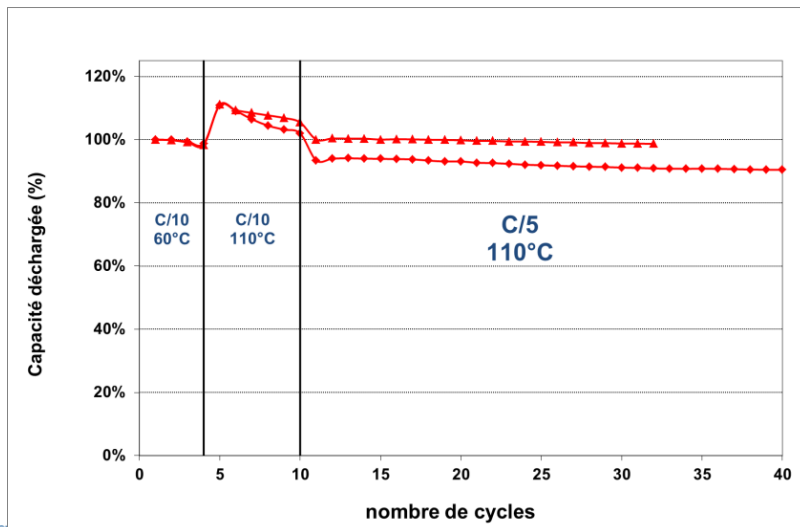
- > Mise en place d'une cellule d'essais à 150°C



Evaluation de l'électrochimie de Référence



- > Evaluation de nouvelles électrochimies à l'échelle laboratoire:



Electrochimie de Référence ne fonctionne pas à 150°C : Rupture technologique nécessaire

Premiers résultats très prometteurs :
-6% de capacité après 35 cycles à 110°C (16j)

Conclusions & Faits Marquants



Le fonctionnement d'accumulateurs Li-ion est possible à Haute Température

-7% capacité après 28 cycles C/5 (15j) à 85°C
-22% capacité après 28 cycles C/5 (15j) à 120°C

Minéralisation des couches d'interfaces

Bonne stabilité du matériau actif positif

Mise en place d'électrolytes capables de fonctionner de -20°C à +85°C et répondant au cahier des charges du tracking

La dissolution du PVDF est le facteur d'ordre 1 identifié sur le vieillissement à 120°C

Rupture technologique nécessaire à 150°C: nouveau système électrochimique très prometteur
-6% capacité après 35 cycles à 110°C



Verrous Restant à Lever & Perspectives

■ Verrous :

- > Pour améliorer le fonctionnement des prototypes industriels à 120°C, **il est nécessaire d'utiliser de nouveaux liants. La mise en œuvre de ces liants sur une ligne industrielle de production d'électrodes reste à vérifier. L'amélioration des performances reste à valider en prototypes industriels.**
- > Pour le fonctionnement à 150°C, une rupture technologique est nécessaire. **Des pistes prometteuses sont à l'étude au niveau laboratoire.** Il reste à démontrer les performances à 150°C (Etude de faisabilité).

■ Retombées et perspectives scientifiques et industrielles :

- > **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.
- > **Objectif de 2 publications** dans des revues à comité de lecture internationale

Merci pour votre attention

