

# PHOSPHALiON

Matériaux positifs PHOSPHAtes alternatifs pour  
batteries Li-iON intrinsèquement sûres

Cécile Tessier - Saft  
cecile.tessier@saftbatteries.com

**Présentation du projet et de son  
état d'avancement**



Coordinateur : **Saft**



• Organismes de recherche :

– **ICG/AIME**



– **IPREM**



• Entreprises :

– **Süd Chemie**



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

Budget (M€)	Aide (M€)	Nombre de personnes.ans
2,575	0,749	285

Date de démarrage : **01/11/2009**

Date de fin : **31/10/12**

# Objectifs du projet

- Développer un matériau positif qui assure une sécurité intrinsèque à l'élément Li-ion
  - > Tout en assurant de bonnes performances en énergie et puissance
  - > Et une bonne durée de vie pour le marché des applications industrielles
- Définir une batterie Li-ion avec un matériau phosphate présentant une tension supérieure à 3,4V
  - > Garder le niveau de stabilité de  $\text{LiFePO}_4$  en surcharge
  - > Tout en augmentant l'énergie vs.  $\text{LiFePO}_4$  par une augmentation de tension
  - > Sans diminuer les performances en puissance
- Focaliser le travail sur  $\text{LiMn}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$  (4,1V) avec  $\text{M}=\text{Fe}, \dots$ 
  - > Comparer avec  $\text{LiFePO}_4$  (3,4V) et  $\text{LiCoPO}_4$  (4,8V) qui servent de référence de phosphates basse et haute tension

# Défis scientifiques et techniques

## ■ Limitation cinétique de $\text{LiMnPO}_4$

- > Etude fine des mécanismes structuraux à l'origine de cette limitation
- > Substituer Mn par Fe et/ou autre
- > Diminuer la taille des particules, optimiser les paramètres de synthèse
  - Complique la réalisation de l'électrode: percolation électronique, tenue mécanique
  - Nécessite d'optimiser la formulation d'électrode

## ■ Réactivité interfaciale matériau/électrolyte

- > Due au potentiel élevé de plateau pour  $\text{LiMnPO}_4$ , accentuée par la faible taille de particules (large surface de contact)
- > Caractérisation fine de l'interface par XPS
- > Deux voies pour diminuer cette réactivité
  - Matériau: appliquer un revêtement minéral protecteur
  - Electrolyte: optimiser la formulation des solvants et sels

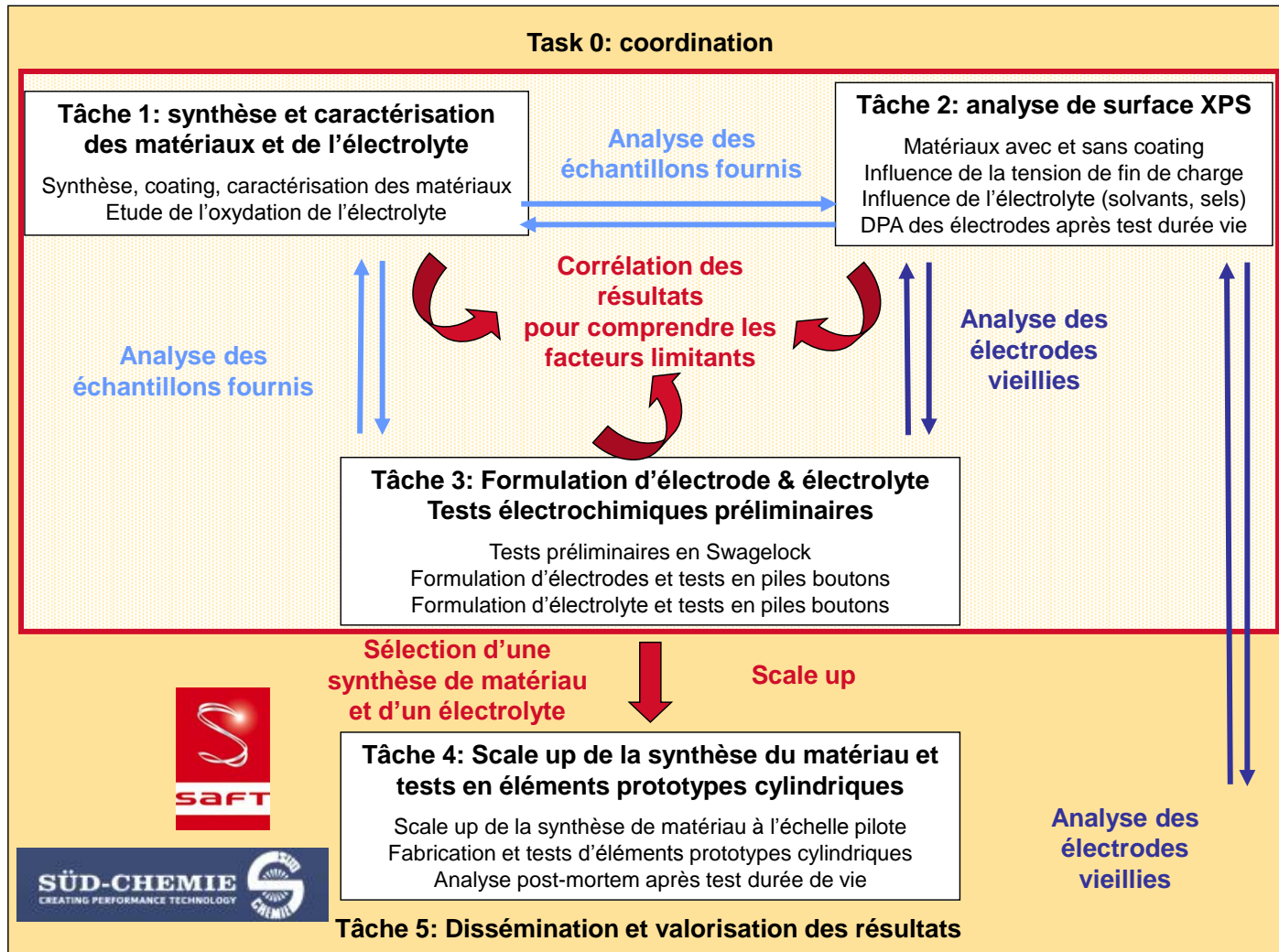
# Résultats majeurs escomptés

## Objectifs fin de projet

Mécanismes	Compréhension des mécanismes limitant la cinétique et de la réactivité interfaciale
Synthèses et formulations	Sélection d'une composition de matériau optimisé et de son mode de synthèse Synthèse à l'échelle pilote industriel (10-50kg) Sélection de formulations d'électrode et d'électrolyte optimisées
Réalisation d'éléments prototypes spirales Design énergie	+20% énergie vs. éléments de référence avec $\text{LiFePO}_4$ 70% capacité à 2C
Réalisation d'éléments prototypes spirales Design puissance	70% capacité à 10C
Durée de vie en cyclage en éléments énergie	90% capacité après 1000 cycles
Durée de vie calendaire Stockage à l'état chargé	Tests en éléments prototypes spirales 90% capacité après 9 mois
Sécurité	Sécurité en éléments puissance et énergie



# Programme de travail



**ICG**  
Montpellier



**IPREM**  
CNRS UMR 5254

**ICG**  
Montpellier

**IPREM**  
CNRS UMR 5254

AGENCE NATIONALE DE LA RECHERCHE  
**ANR**

Séminaire mi parcours édition Stock-e 2009



« PHOSPHALION »

**SAFT**

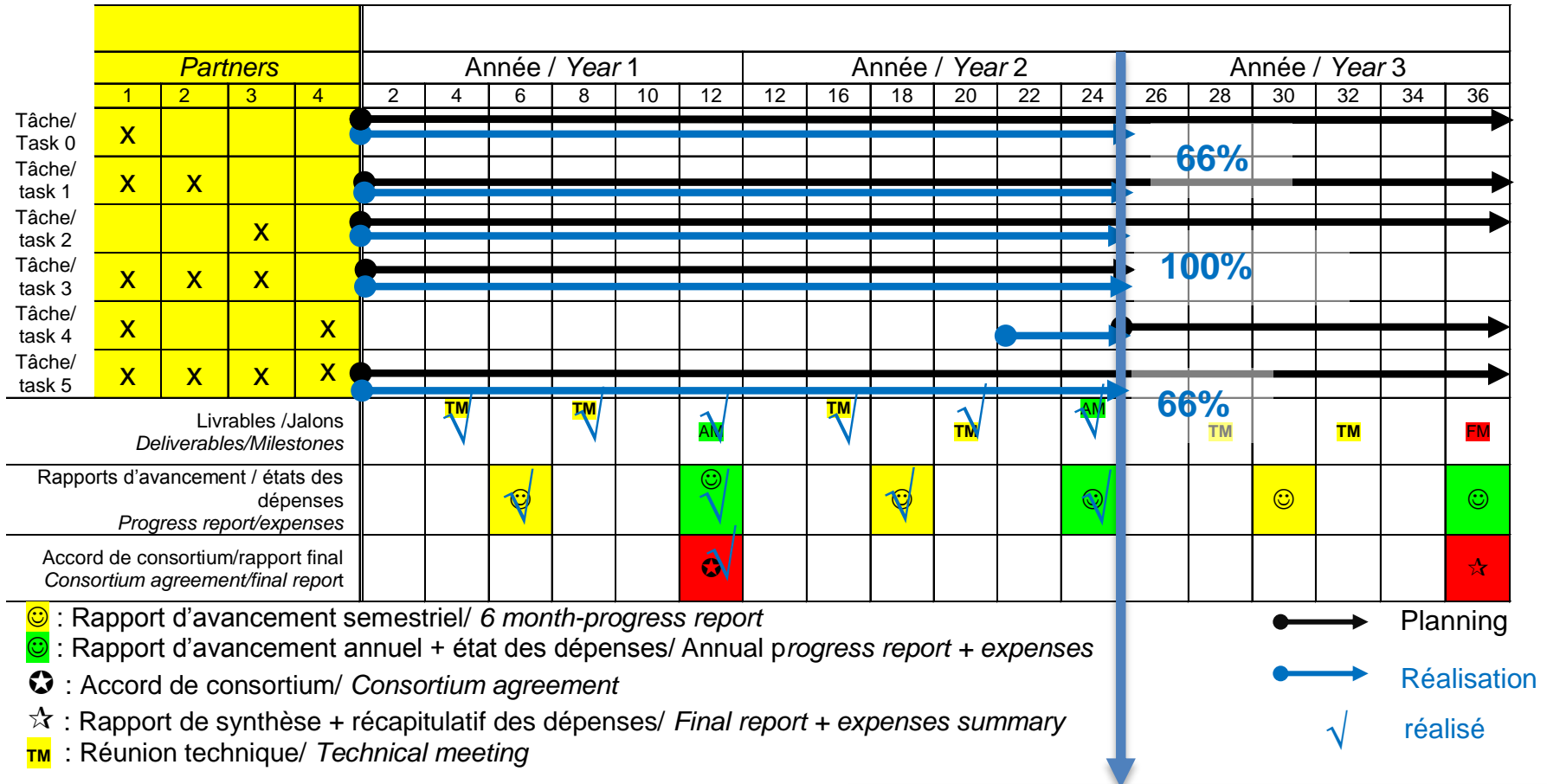
# Jalons

Tâche	Description du jalon	Réalisation date prévue	% de réalisation
3	M5: Première sélection de matériaux après tests en éléments Swagelock	T0+6	100%
1	M1: Première sélection de solvants et sels plus stables en oxidation	T0+12	100%
3	M6: Seconde sélection de matériaux après tests en éléments Swagelock	T0+12	100%
1	M2: Seconde sélection de solvants et sels plus stables en oxidation	T0+18	100%
3	M7: Troisième sélection de matériaux après tests en éléments Swagelock	T0+18	100%
1	M3: Sélection d'une composition de matériau et d'un mode de synthèse pour le scale up à l'échelle pilote industrielle de la tâche 4	T0+21	100%
3	M8: Sélection d'une formulation d'électrode et d'électrolyte optimisés pour les éléments prototypes cylindriques	T0+24	100%
1	M4: Troisième sélection de solvants et sels plus stables en oxydation	T0+36	0%

A ce jour, l'avancement du projet est conforme au planning



# Réalisation des tâches



- 😊 : Rapport d'avancement semestriel/ 6 month-progress report
- 😊 : Rapport d'avancement annuel + état des dépenses/ Annual progress report + expenses
- 🚫 : Accord de consortium/ Consortium agreement
- ☆ : Rapport de synthèse + récapitulatif des dépenses/ Final report + expenses summary
- TM : Réunion technique/ Technical meeting
- AM : Réunion annuelle/ Annual meeting
- FM : Réunion finale/ Final meeting

- Planning
- Réalisation
- ✓ réalisé

La réalisation des tâches est

- conforme au planning pour les tâches 0 à 3 et 5
- en avance de phase pour la tâche 4

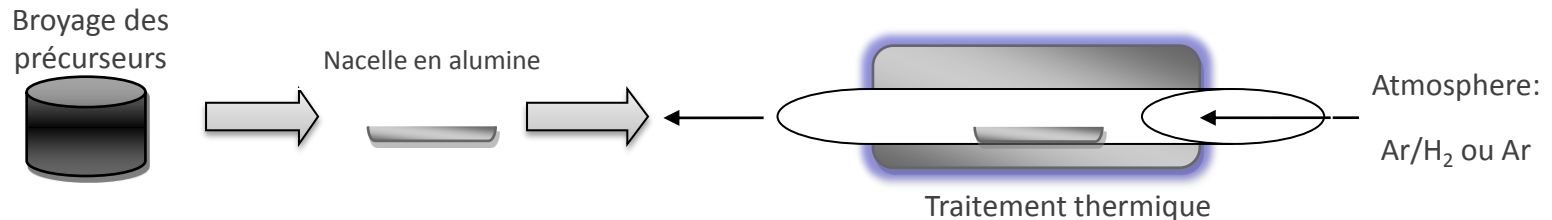




# Principaux résultats atteints par le projet

## Synthèses des matériaux et réalisation de coatings

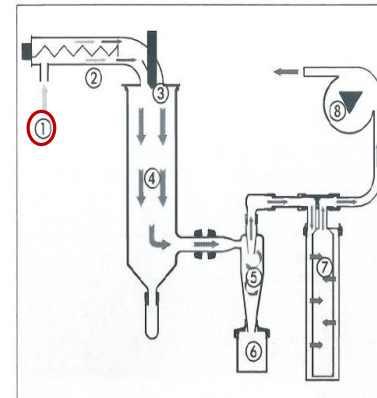
- > Beaucoup de matériaux synthétisés « one pot » avec succès:  $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ,  $x=0,2 ; 0,25 ; 0,4 ; 0,5 ; 0,6 ; 0,67$  et  $0,75$  et  $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ ,  $x=0,25 ; 0,5$  et  $0,75$



Précurseurs:

- $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (oxalate),  $\text{M}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$  (M=Co, Mn) acetate
- Précurseur de carbone (coating)

- > Différentes techniques de coating ont été pratiquées (Spray Dryer, co-précipitation...): faisabilité démontrée.  
Par DRX: phase obtenue = phase de départ  
Fluorescence X: taux des éléments d'enrobage proches des taux théoriques



- 1 :  $\text{N}_2$  entrance
- 2 : Electrical heating of entering gas flow
- 3 : Pulverization of the solution containing all precursors
- 4 : Pulverization cylinder and drying of the 'cloud'
- 5 : Separation of gas and powder
- 6 : Receiving container for powder
- 7 : Filtration of residual dust
- 8 : Aspiration generating air flow

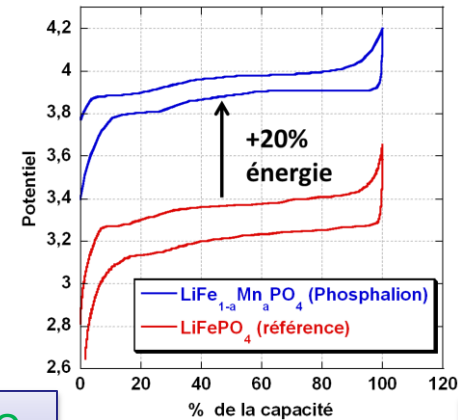
- Synthèse à l'échelle pilote industriel démontrée: Süd Chemie a pu développer la synthèse afin d'obtenir des quantités de matière de l'ordre de 20kg.

# Principaux résultats atteints par le projet

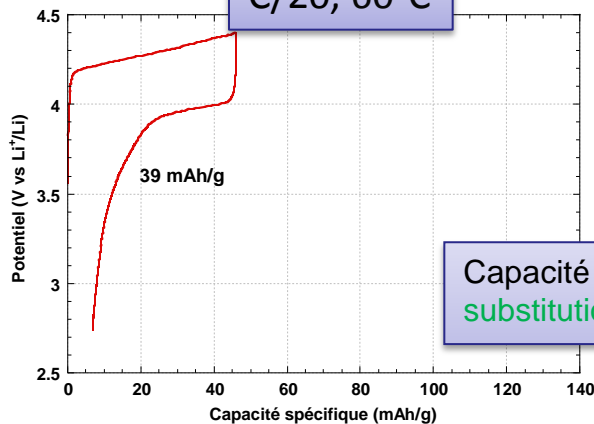
Augmentation d'énergie: OK à 60°C

Limitation cinétique

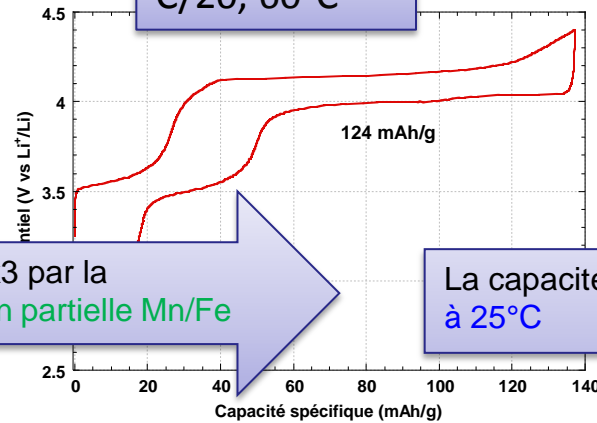
Cellule complète LiMPO4//Graphite



LiMnPO<sub>4</sub>  
C/20, 60°C

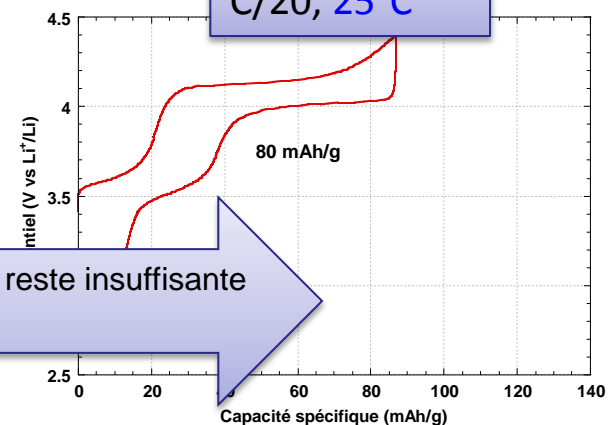


LiFe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>  
C/20, 60°C



Capacité x3 par la  
substitution partielle Mn/Fe

LiFe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>  
C/20, 25°C



La capacité reste insuffisante  
à 25°C

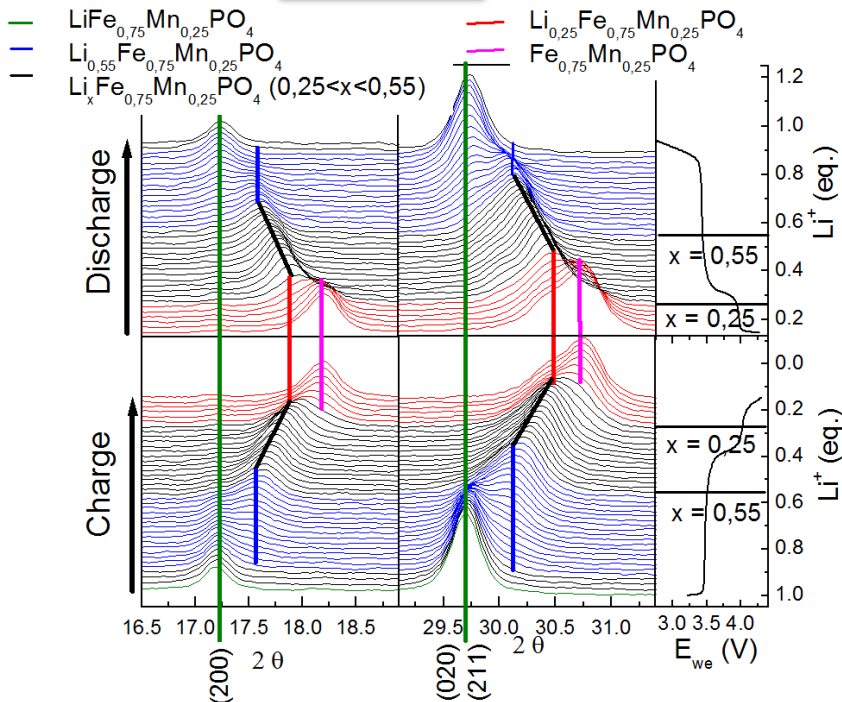
➤ Nouveaux dopages en cours pour augmenter les performances à 25°C

# Principaux résultats atteints par le projet

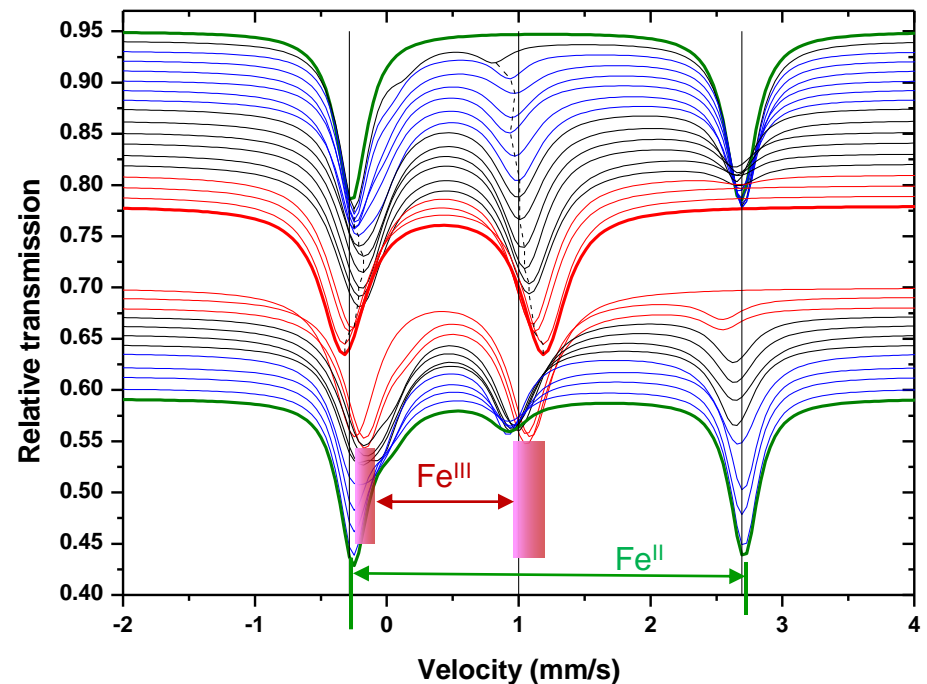
## Limitation cinétique

- Compréhension des mécanismes réactionnels: rôle de la substitution du Mn par Fe

DRX *in situ*



Mössbauer *in operando*

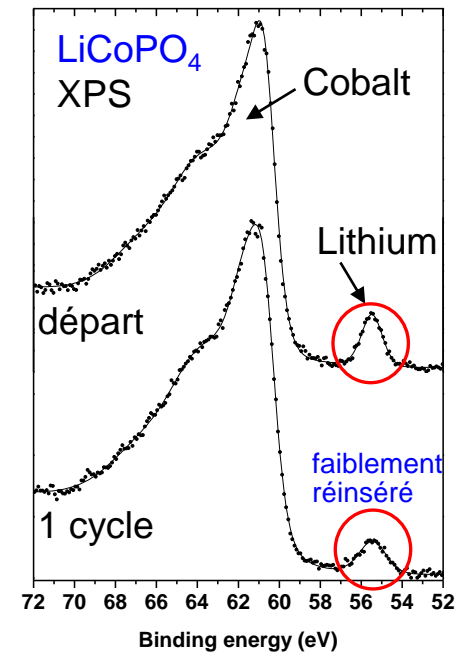
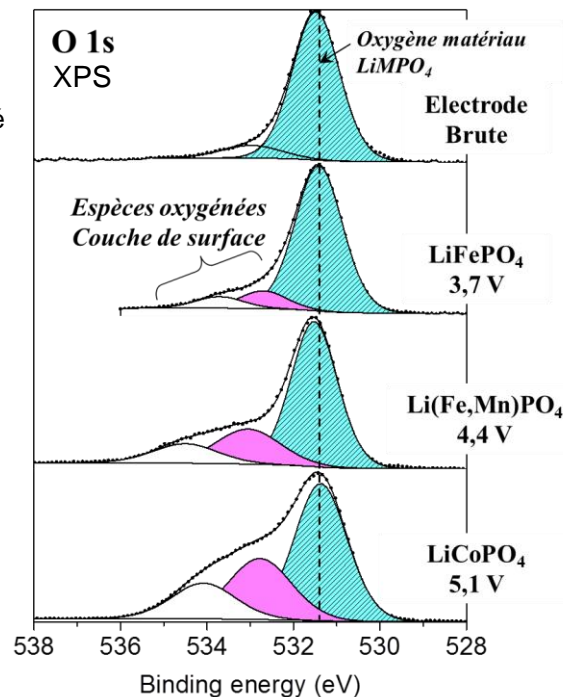
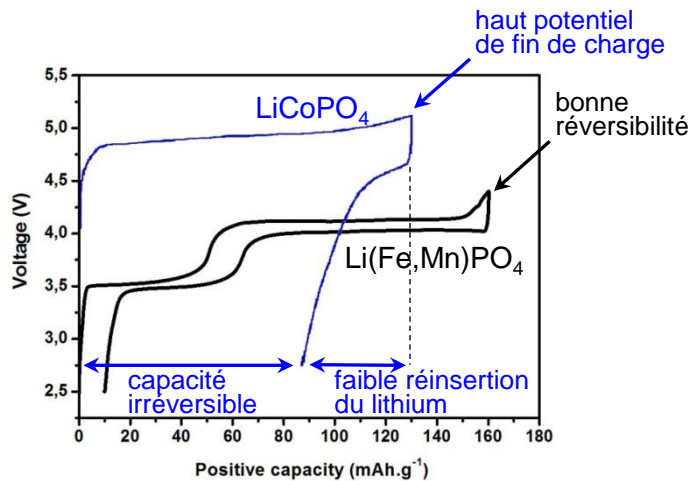


- Un mécanisme en trois étapes en charge a été identifié pour les compositions  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4/\text{C}$
- La spectrométrie Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  a permis de sonder directement le couple redox  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  et indirectement le couple redox  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$

# Principaux résultats atteints par le projet

## Réactivité interfaciale

- > Compréhension de l'interface matériau/électrolyte:
  - Augmentation de l'épaisseur de la couche interfaciale avec le potentiel de travail:  $Fe < (Fe,Mn) < Co$
  - Interface stable et maîtrisée pour la substitution partielle Fe/Mn: performances intéressantes



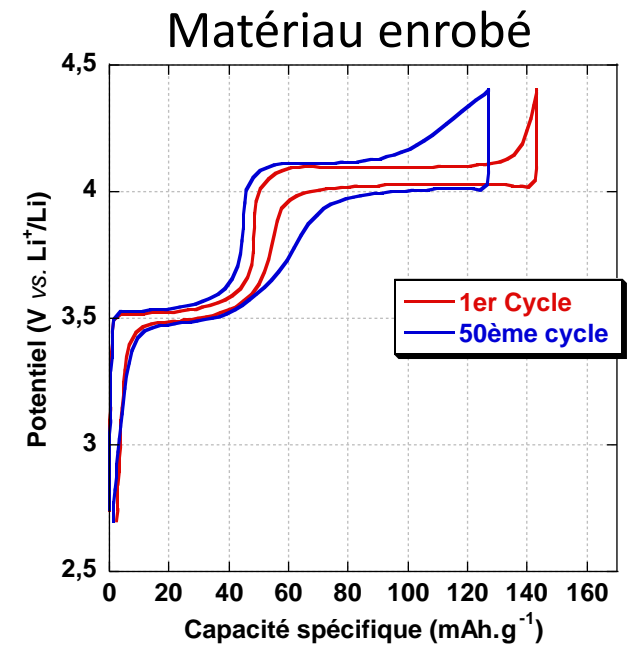
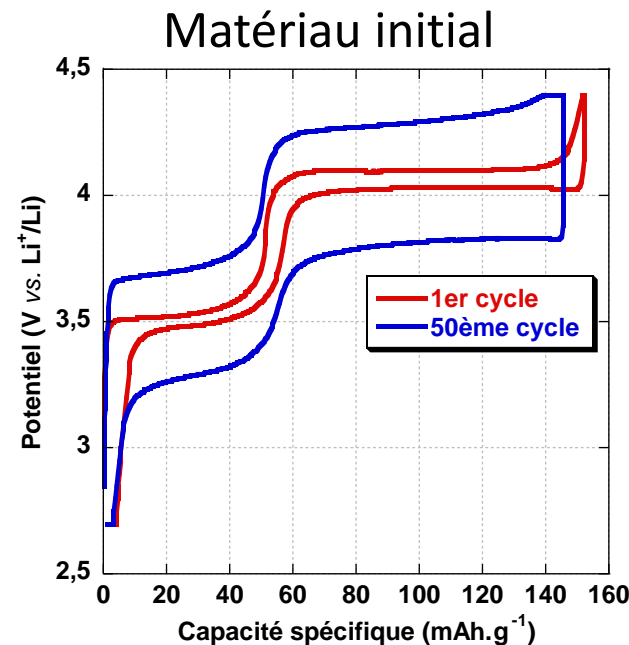
- > Substitution par le Co non favorable: instabilité structurale et interfaciale
- Confirme le choix de la famille  $LiFe_{1-x}Mn_xPO_4$  pour le reste du projet

# Principaux résultats atteints par le projet

## Réactivité interfaciale

- > Test d'un électrolyte optimisé, ajout d'additif
- > Effet du coating : modification des phénomènes de vieillissement mais la perte de capacité reste trop importante, nécessité de comprendre et d'optimiser

Cyclage C/5, 60°C  
vs Li<sup>+</sup>

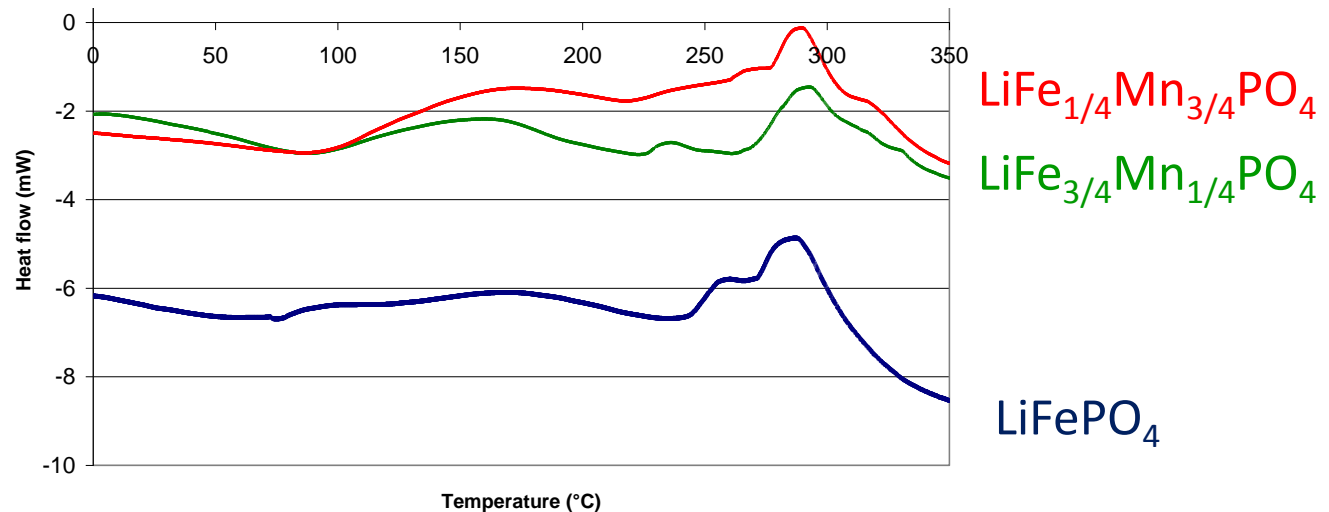


➤ Limitation en durée de vie chaud: tests accélérés à 60°C trop sévères

# Principaux résultats atteints par le projet

■ Sécurité: stabilité thermique similaire à  $\text{LiFePO}_4$  démontrée par DSC sur matériaux chimiquement délithiés

10°C/min



■ Fabrication des prototypes:

- Formulation optimisée OK – électrodes réalisées
- Eléments en cours d'assemblage
- Tests à 45°C pour un compromis durée de vie et cinétique

# Faits marquants

Compréhension des limitations des matériaux  
 $\text{Li}(\text{Mn},\text{M})\text{PO}_4$

- Limitation cinétique - effet bénéfique de la substitution
- Limitation interfaciale – instabilité de  $\text{LiCoPO}_4$

Choix du matériau

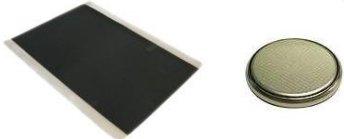
- Composition optimisée:  $\text{LiFe}_{1-a}\text{Mn}_a\text{PO}_4$
- Mode de synthèse optimisé
- Synthèse à l'échelle pilote industriel  
20 à 100kg réalisée

Choix du design d'élément

- Optimisation de la formulation d'électrode
- Optimisation de la formulation d'électrolyte
- Validation par tests préliminaires (Swagelock /boutons): +20% énergie démontré

Prototypes

- Fabrication en cours
- Tests durée de vie et expertise post-mortem prévus en année 3



# Conclusions et perspectives

## ■ Conclusions :

- > Gain d'énergie démontré à 60°C
- > Amélioration de la cinétique, mais encore insuffisant à 25°C
- > Possibilité de diminuer la réactivité interfaciale: additif d'électrolyte/coating
- > Faisabilité d'une synthèse de  $\text{Li(Fe,Mn)PO}_4$  démontrée à l'échelle industrielle
- > Stabilité thermique démontrée au niveau matériau
- > Faisabilité de prototypes de laboratoire en puissance et énergie

## ■ Retombées et perspectives scientifiques et industrielles :

- ✓ Production commerciale du matériau  $\text{Li(Fe,Mn)PO}_4$  par Süd Chemie
- ✓ Fabrication d'éléments échelle 1 utilisant ce matériau par Saft
  - ✓ Des éléments de 3Ah (très forte puissance) et 45Ah (énergie) sont déjà prévus à court terme
- ✓ Niveau académique: avancée très significative dans la compréhension des limitations cinétiques et interfaciales et dans les mécanismes de vieillissement de ces matériaux
  - ✓ 2 publications soumises, 6 présentations à des congrès (4 communications, 2 posters dont 1 award)
- ✓ Perspectives:
  - ✓ Optimisation et compréhension du rôle du coating sur le matériau
  - ✓ Optimisation de la composition du matériau: mode de synthèse alternatif/dopant additionnel





Merci pour votre attention

