Physique et Chimie au Printemps 2023

Cycle de conférences organisé par
La Fédération de Physique André Marie Ampère
la Société Française de Physique
et l'Union de Professeurs de Physique et de Chimie

Le Défi Énergétique

5 avril. 2023:
Université de Lyon

Le défi des batteries: sont-elles une bonne option pour un développement durable ?

J.M. Tarascon

cnrs dépasser les frontières

COLLÈGE DE FRANCE 1530

ENERGIE RS2E

Energies renouvelables/Batteries : Font la une des journaux

The New York Times

SUBSCRIBE NOW | LOG IN

LIVING IN

Battery Park City: A Resort-Like Community Built on Landfill

Monthly expenses may be slightly higher in this landfill neighborhood than elsewhere in Mar residents say the costs.

THE HILL

À la SNCF, le

Just In...

Macron a promis une « libération du foncier » pour déployer massivement le photovoltaïque en France. Une procédure déjà mise en œuvre par la compagnie ferroviaire.

Par Charles Guyard

Publié le 25/09/2022 à 12h00

THE WALL STREET JOURNAL.

KEYWORDS
The Battery Boost We've Been Waiting for Is Getting Close

Why Some 'Fortnite' Friends Can't Play Together

TECH | KEYWORDS

The Battery Boost We've Been Waiting for Is Only a Few Years Out

Batteries that power our modern world are expected to get a jump in storage capacity of 30% or more

THE DAILY NEWSLETTER
Sign up to our daily email newsletter

NewScientist

News Technology Space Physics Health Environment Mind | Travel Live Jobs

Home | BASF We create chemistry

94

Sponsored by BASF

BASF WE CREATE CHEMISTRY 20 September 2017

Beating the battery barrier

Electric cars need batteries that store plenty of energy, deliver it quickly and then recharge in the time it takes to gulp a cup of coffee. BASF researchers are developing the solution

Battery technology will define the future of renewable energy

BY JOHN CAMPION, OPINION CONTRIBUTOR — 02/07/18 11:35 AM EST
THE VIEWS EXPRESSED BY CONTRIBUTORS ARE THEIR OWN AND NOT THE

65 SHARES

A better battery? MIT researchers say discovery could improve storage of energy from wind, sun

Opinion **Batteries**

Batteries are the next frontier of industrial competition

Why the race is on to host the factories that will serve the electric vehicle market

NICK BUTLER + Add to myFT

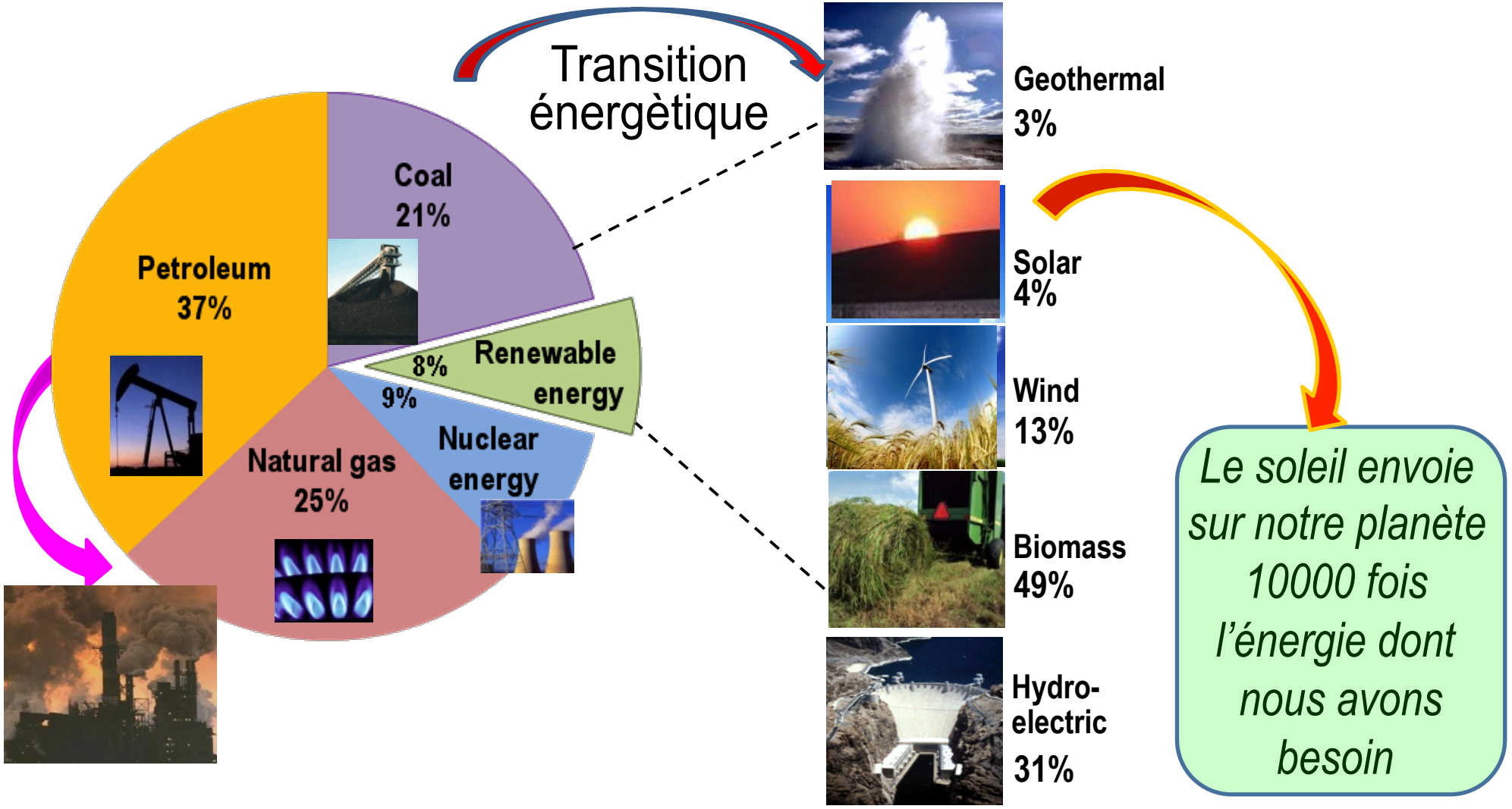
Renewable energy sources, such as wind and solar, emit little to no greenhouse gases, are readily available and in most cases cheaper than coal, oil or gas.

Renewable energy – powering a safer future

Energy is at the heart of the climate challenge – and key to the solution.

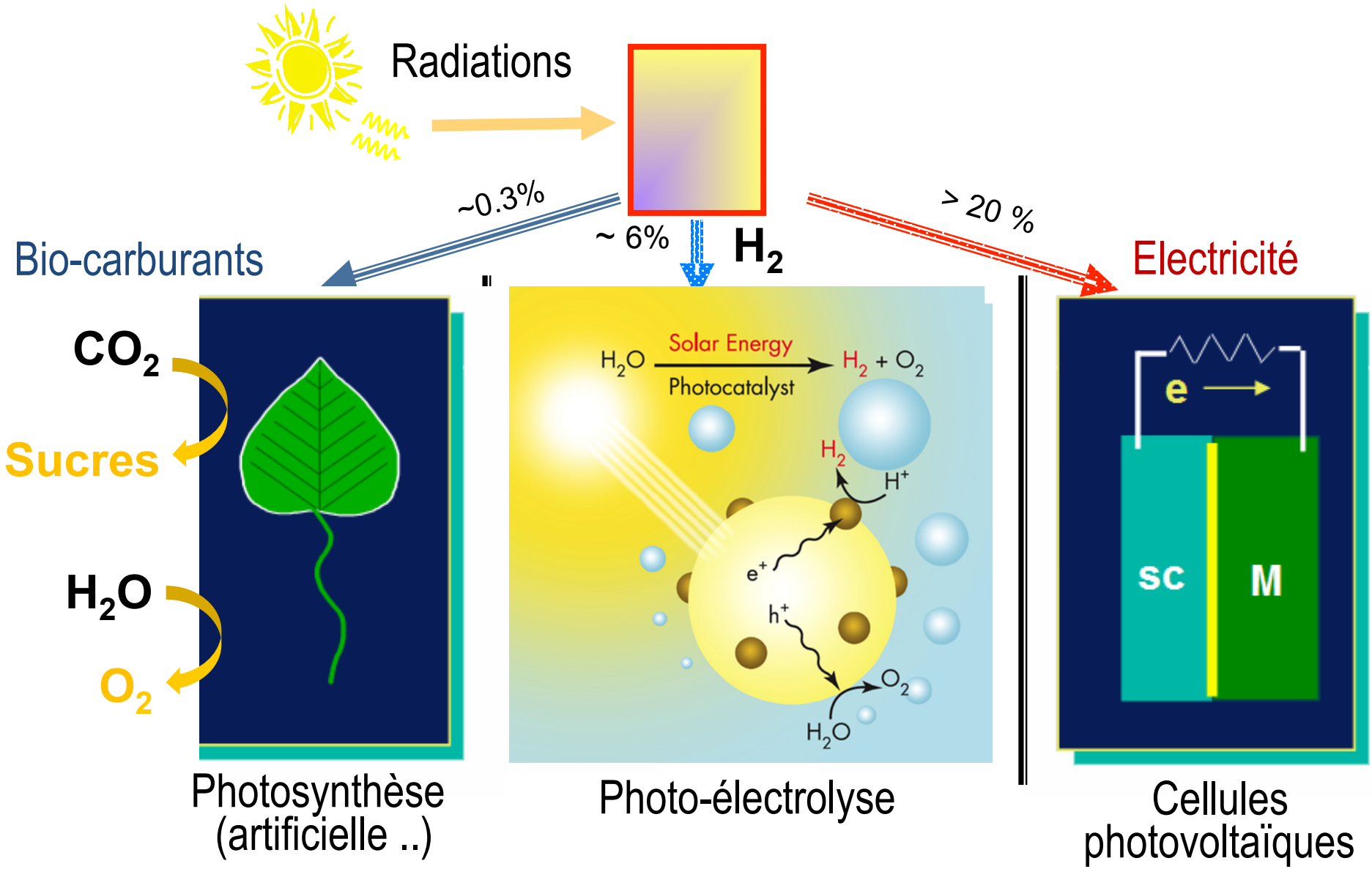
A large chunk of the greenhouse gases that blanket the Earth and trap the sun's heat are generated through energy production, by burning fossil fuels to generate electricity and heat.

Différentes stratégies pour un développement durable
(Décarboner ou défossiliser le monde de demain)



Utilisation des énergies renouvelables → *Maitriser leur production, transport , conversion et stockage*

Différentes stratégies pour la conversion d'énergie solaire

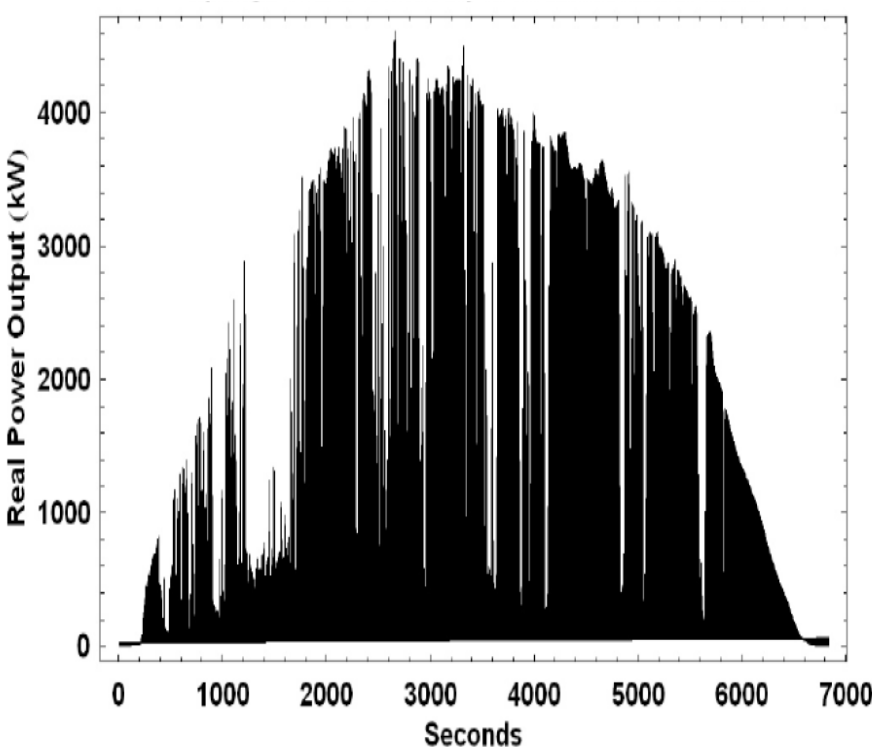


N.S. Lewis, MRS Bulletin, Vol. 32, Oct. 2007

L'énergie photovoltaique : Progrés spectaculaires mais ..

Efficacité dépasse les ~ 20% avec un coût de of 0.33€ per kWh

EPRI ELECTRIC POWER RESEARCH INSTITUTE

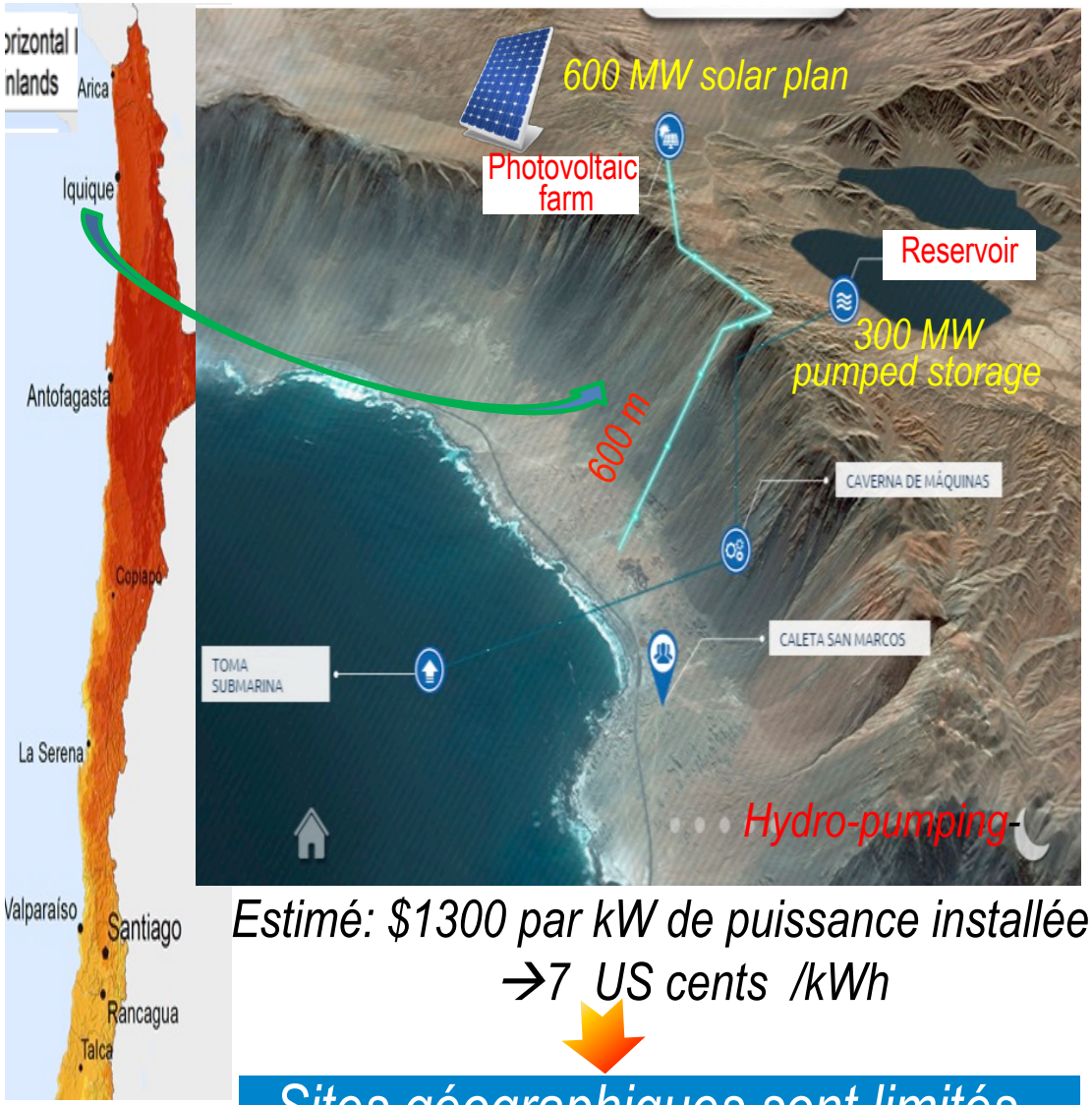


Stockage ← *Comment lisser ces fluctuations* ← *Larges variations*

Stockage des énergies renouvelables: Stockage hydraulique

Meilleur moyen de stocker de l'énergie

Le projet hydroélectrique solaire de Valhalla



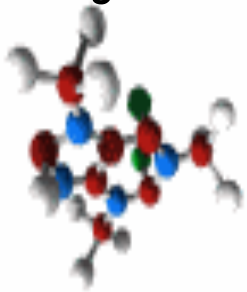
Estimé: $1300 par kW de puissance installée

→7 US cents /kWh

Sites géographiques sont limités

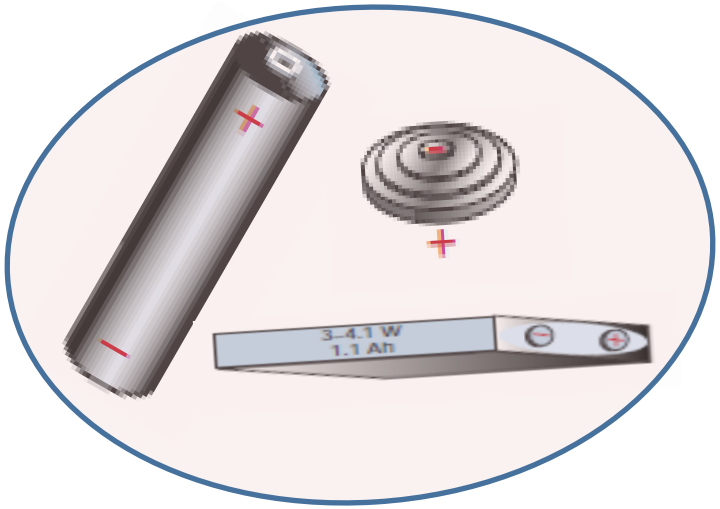
Stockage des énergies renouvelables: Stockage électrochimique

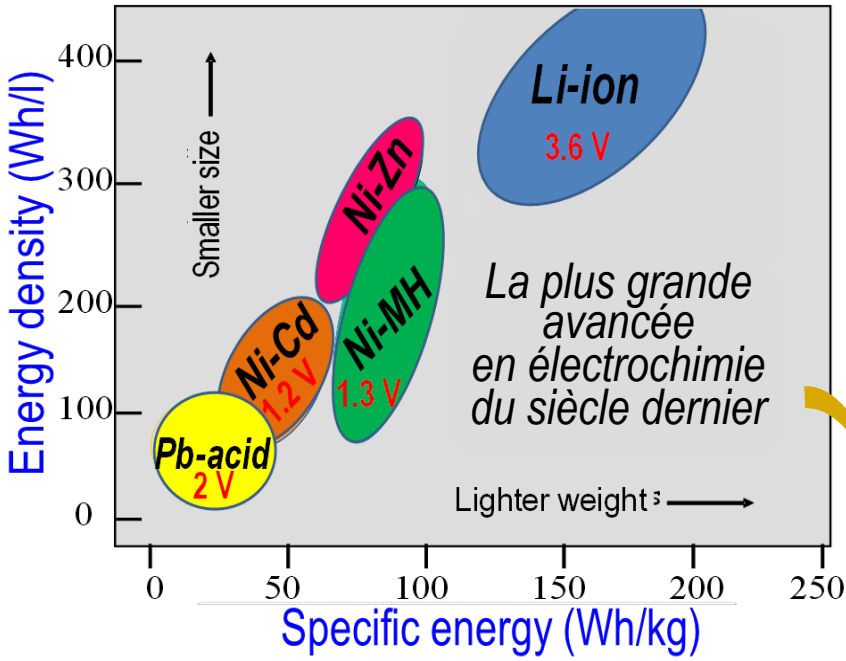
Energie chimique



Energie électrique

Batteries





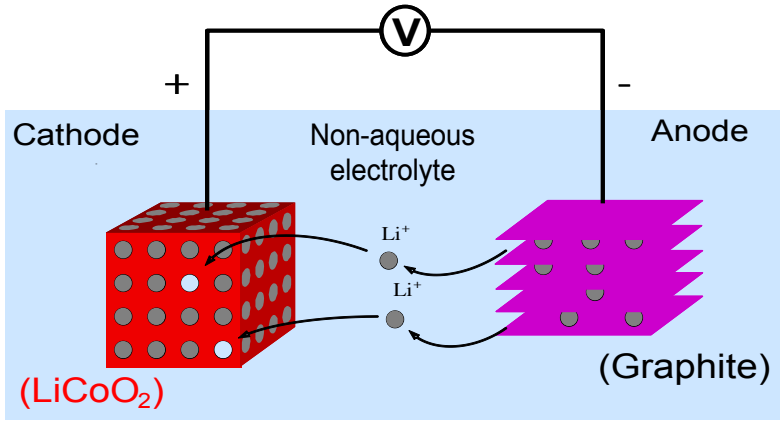
NOBEL 2019

John B Goodenough

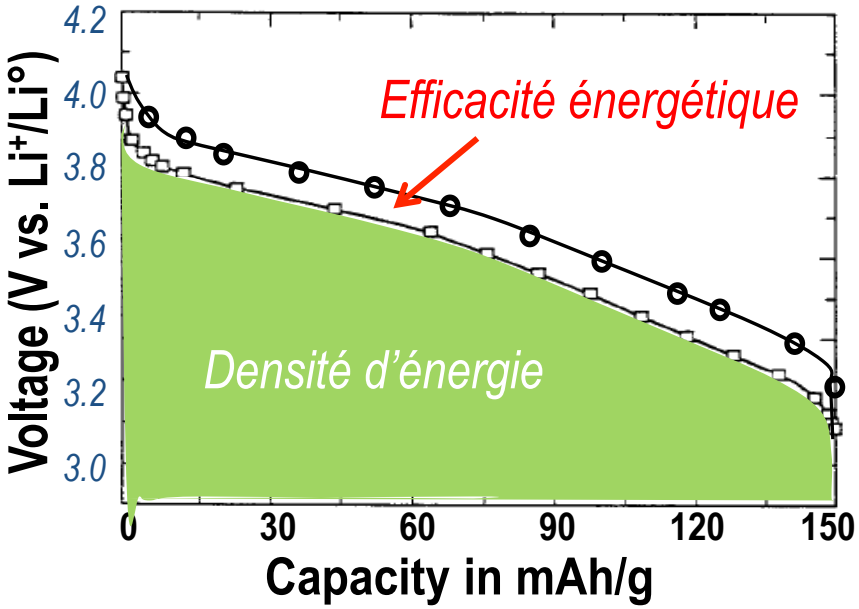
Stam Whittingham

Akira Yoshino

Batteries à ions lithium: principes de fonctionnement

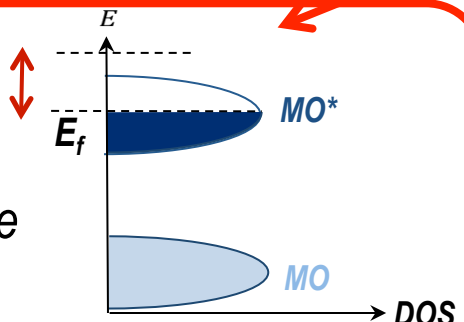


$Li_{1-x}CoO_2 + xLi^+ + xe^- \rightarrow LiCoO_2$ $\qquad$ $LiC_6 \rightarrow Li^+ + C_6 + e^-$



Densité d'énergie (Wh/kg) = Potentiel V (volts) x Capacité (Ah/kg)

Tension de sortie d'une batterie qui dépend de la structure électronique du matériau



Nb d'électrons /mol

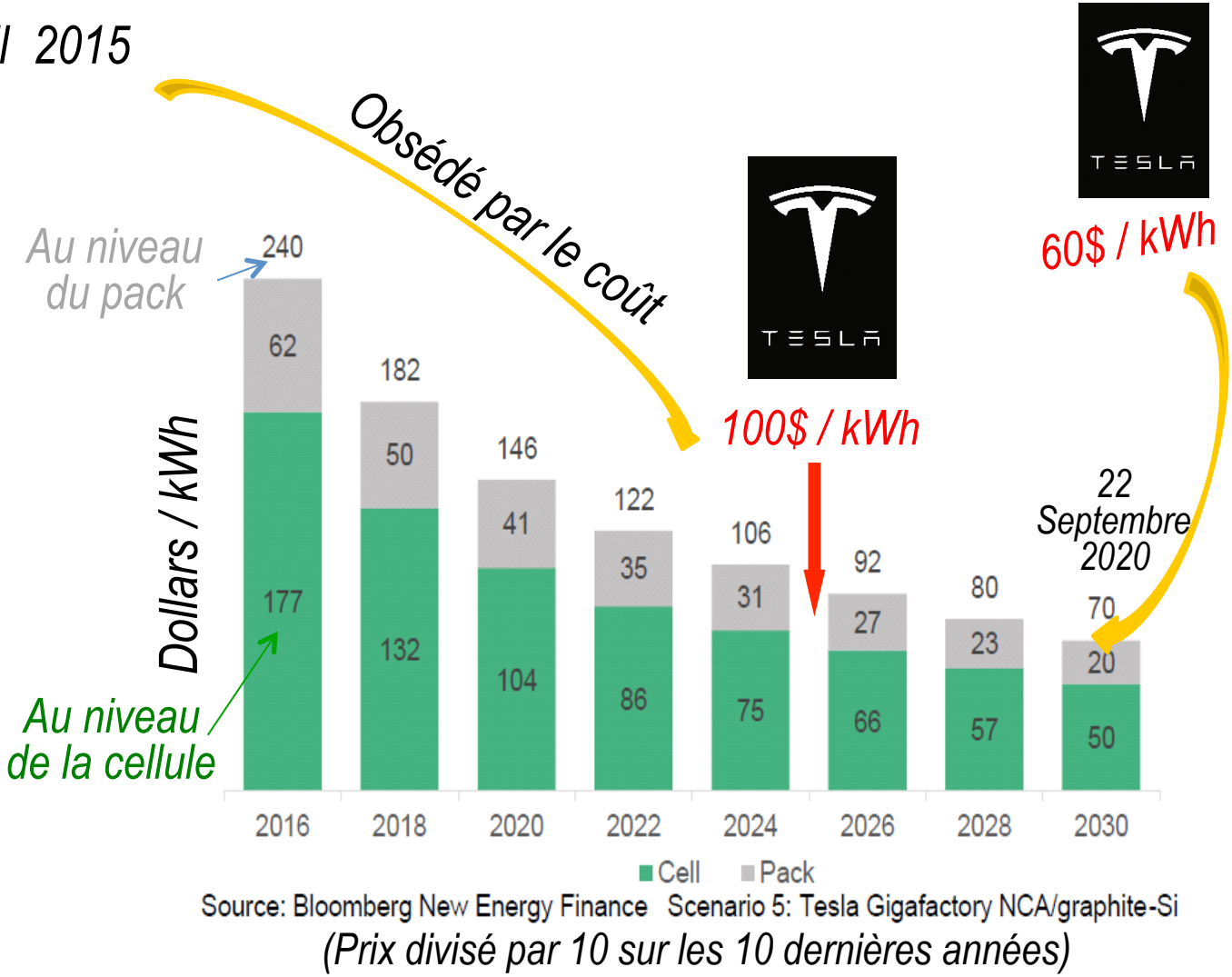
Capacité (Ah/kg) = 26,8 * x/M

Masse molaire (kg)

Un autre personnage clé dans le développement du Li-ion

Annonce d' E. Musk en avril 2015

(5 milliards de cellules par an !!!)



Source: Bloomberg New Energy Finance Scenario 5: Tesla Gigafactory NCA/graphite-Si

(Prix divisé par 10 sur les 10 dernières années)

Révolution dans le monde des fabricants et utilisateurs de batteries

Le BOOM du véhicule électrique (VE)

- *Ventes de VE devraient dépasser la limite des*

150 millions
en 2040

- *Stockage stationnaire pour énergies renouvelables*

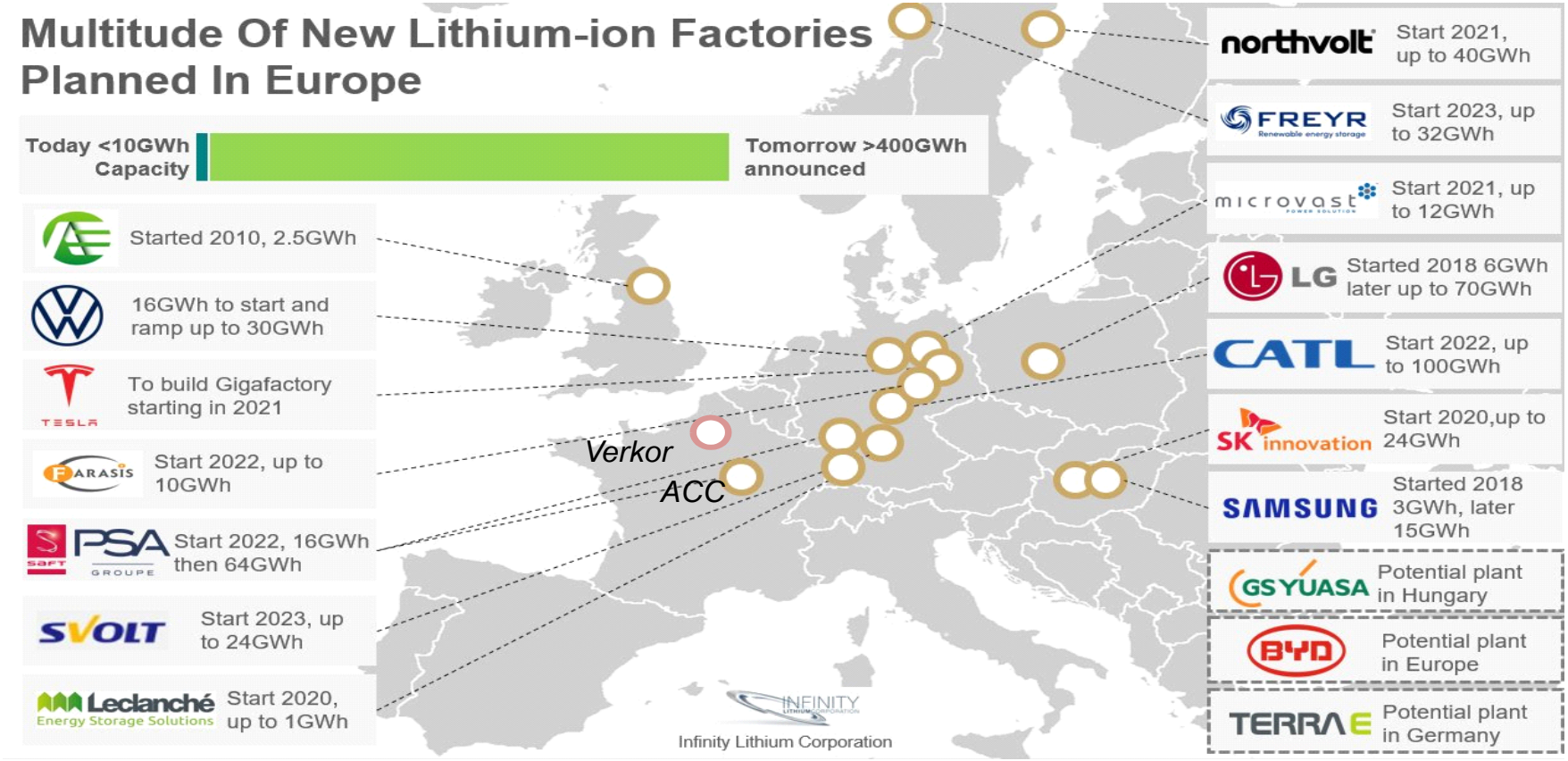
de 3-4 GWh
à 1300GWh
en 2040

Expansion spectaculaire de la production annuelle de batteries ?

I. Tsiropoulos et al. JRC Science for Policy Report , Scenarios for costs and market growth , 2018

Répercussions en cours au niveau de l'Europe

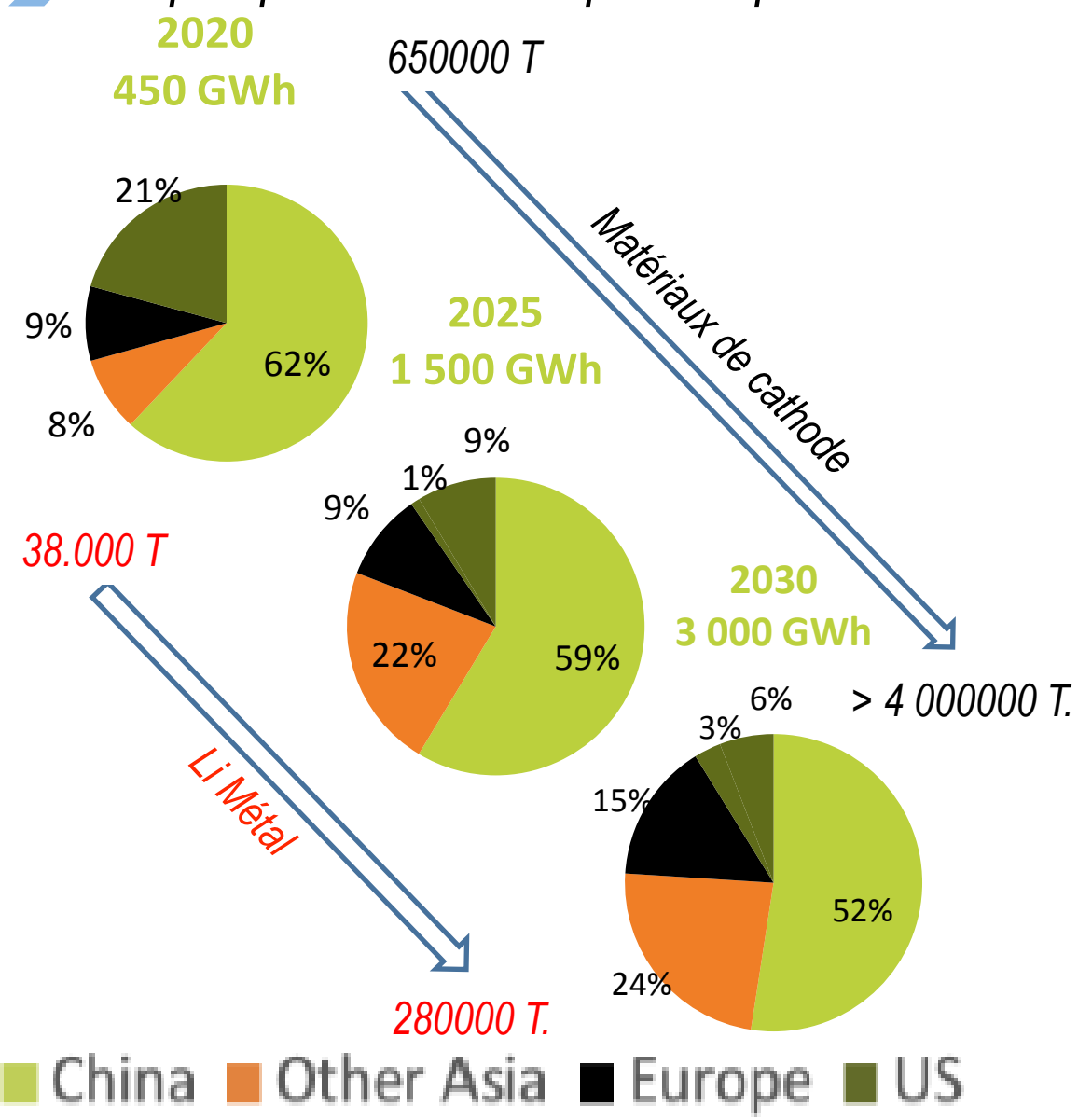
Gigafactories poussent comme des champignons

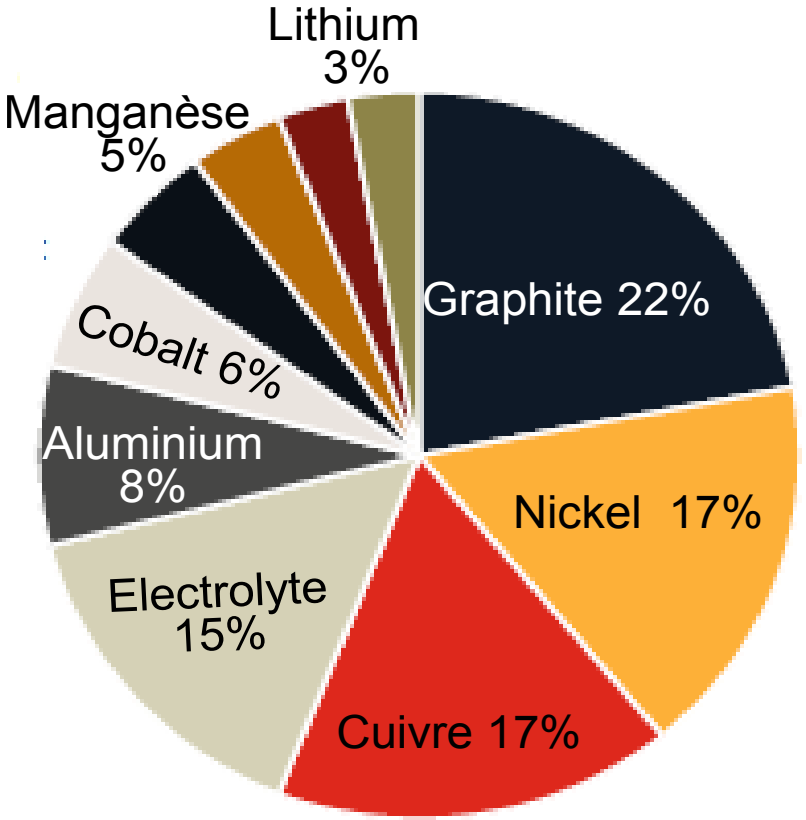


*L'Europe espère produire **19%** de la production de batteries en 2029 contre à peine **1%** aujourd'hui*

Conséquences au niveau des ressources minières

De quoi parle t-on: De quelles quantités ?





% d'éléments chimiques au sein d'une batterie Li-ion

A ce jour, on doit importer plus de 95 % des matériaux utilisés dans les batteries Li-ion…

La technologie à ions Li: maitrisée chimiquement

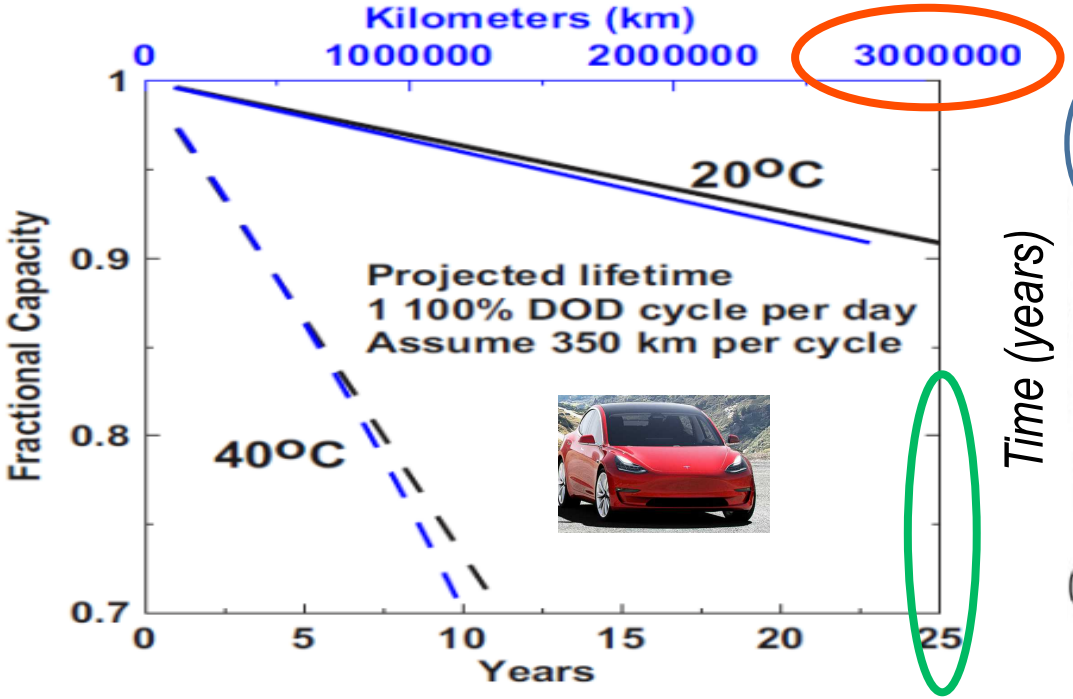
A Wide Range of Testing Results on an Excellent Lithium-Ion Cell Chemistry to be used as Benchmarks for New Battery Technologies

Jessie E. Harlow,[1,2] Xiaowei Ma,[1,2] Jing Li,[1,2] Eric Logan,[1,2] Yulong Liu,[1,2] Ning Zhang,[1,2] Lin Ma,[1,2] Stephen L. Glazier,[1,2] Marc M. E. Cormier,[1,2] Matthew Genovese,[1,2,*] Samuel Buteau,[1,2] Andrew Cameron,[1,2] Jamie E. Stark,[1,2] and J. R. Dahn[1,2,**,z]

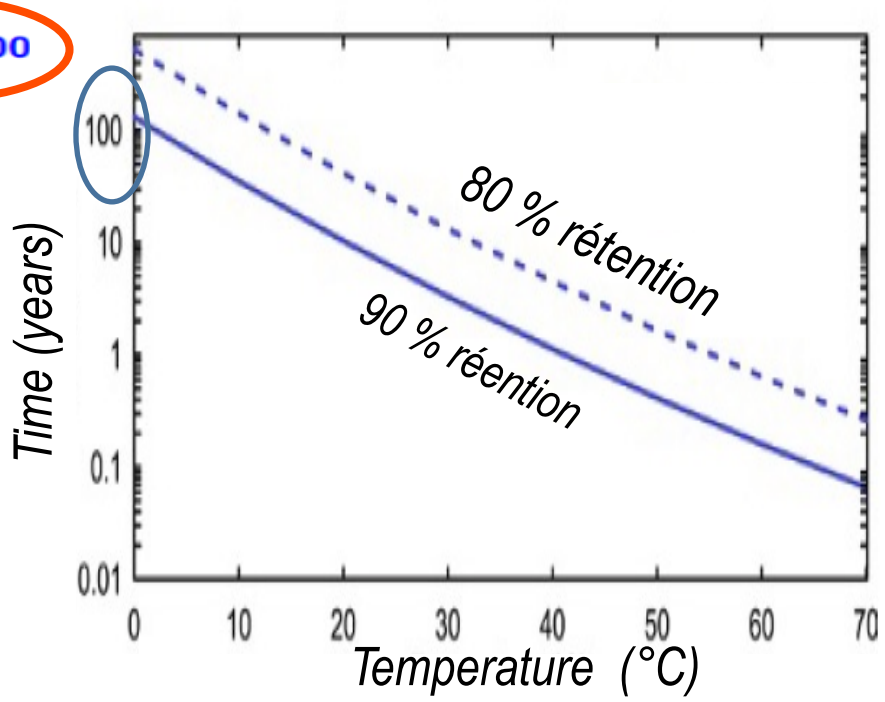
September2019

Mars 2022

Trois années de tests sur cellules (NMC-532)/Carbone)



"The Century Battery "



Avancées au niveau de la chimie de ces systèmes a permis d'en améliorer leur durée de vie ; Quels sont les challenges restants ?

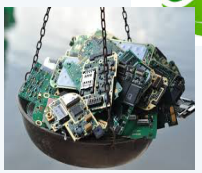
Science et innovation pour des meilleures batteries …

Comment augmenter autonomie et puissance?

- *Nouveaux matériaux / nouveaux concepts*
- *Espérances associées aux batteries tout solide*

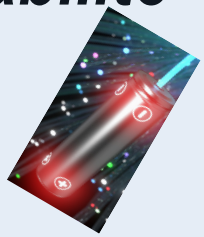
Comment en augmenter leur écocompatibilité

- *Développement de la technologie Na-ion*
- *Choix des matériaux et recyclage*



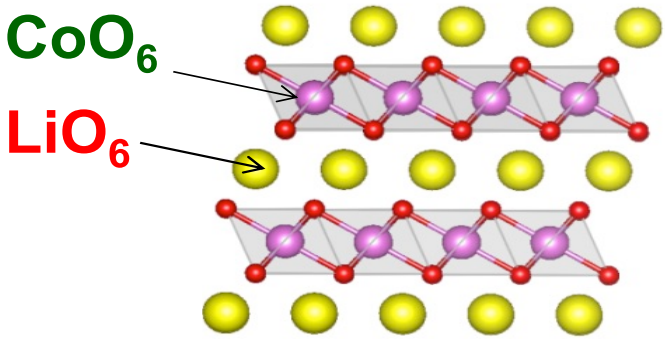
Comment augmenter durée de vie et fiabilité

- *Développement de batteries intelligentes*
- *Addition de fonctionnalités de diagnostic*



Les oxydes lamellaires : Evolution de leur capacité au fil des années via la chimie

- $LiCoO_2$ (1991)



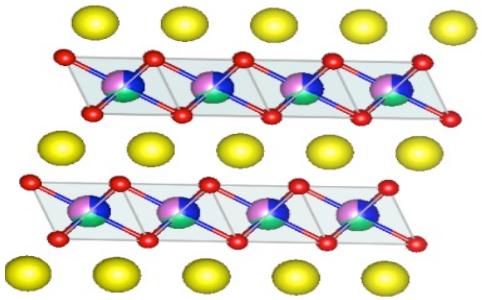
(150 mAh/g)

Replacement of Co par le Ni et Mn

$Li[NiMnCo]O_2$

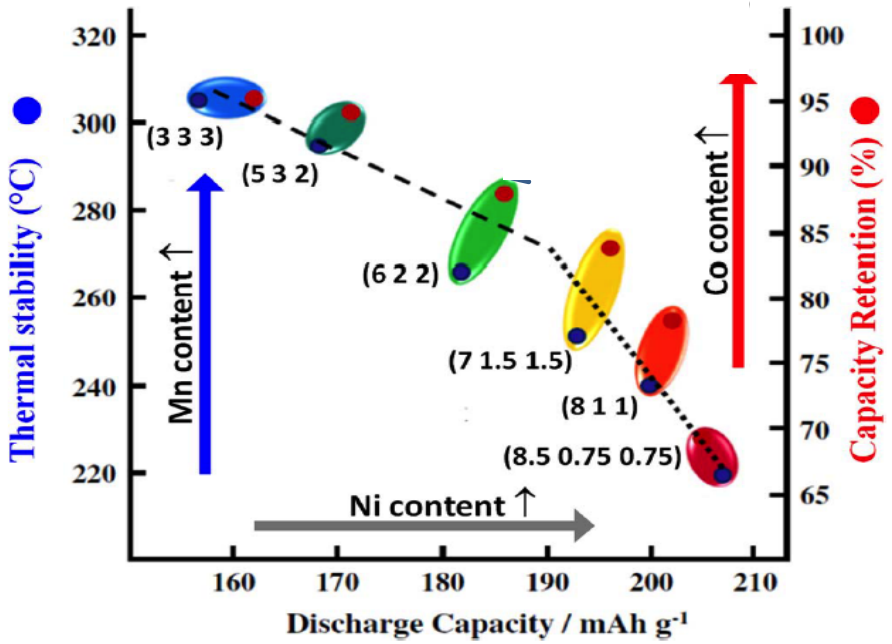
NMC phases

- Oxides lamellaires (2008)



(180 mAh/g)

Cobalt extraction : an ethical issue

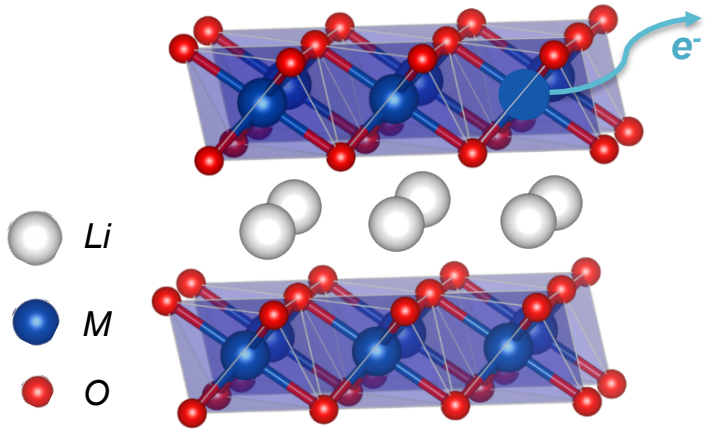


Moins de 1 Li+ échangé par métal 3d …

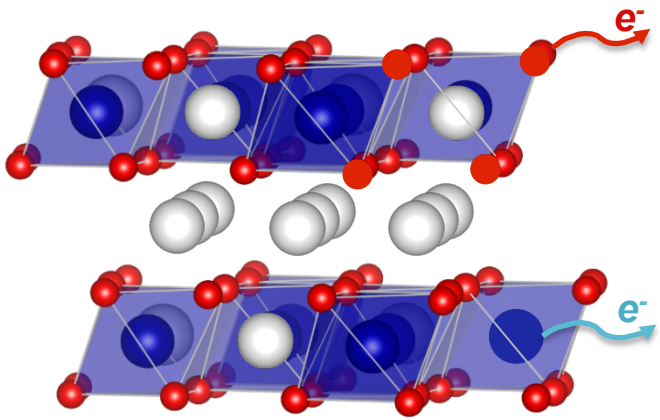
Comment augmenter la densité d'énergie ?

Augmentation de la densité d'énergie: Le nouveau paradigme du redox anionique

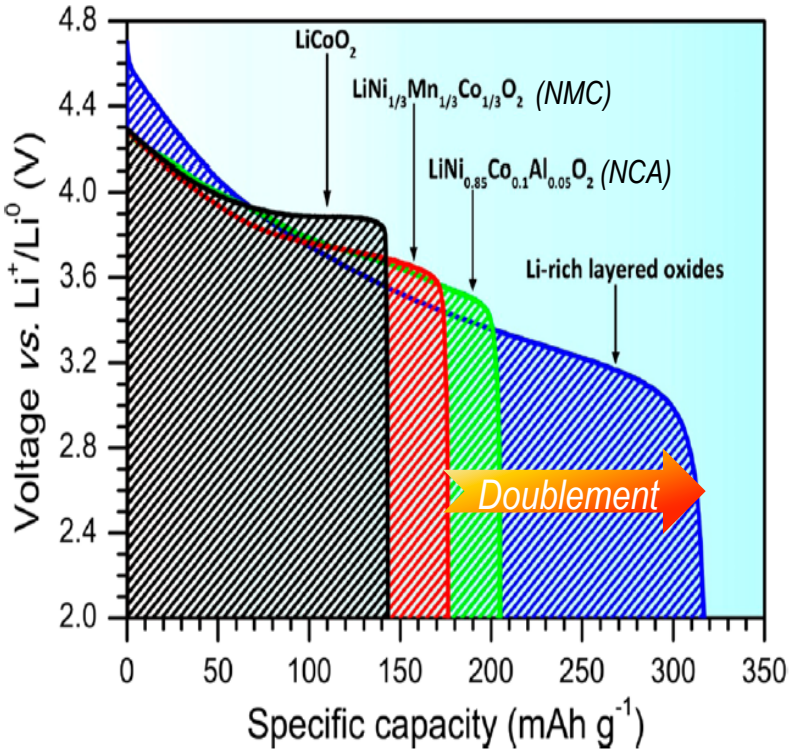
Le redox cationique: seule croyance (1991)



Depuis 2014, ce n'est plus vrai: redox anionique



Les oxydes lamellaires classiques (cationique) → *Les oxydes lamellaires riches en Li (cationique + anionique)*



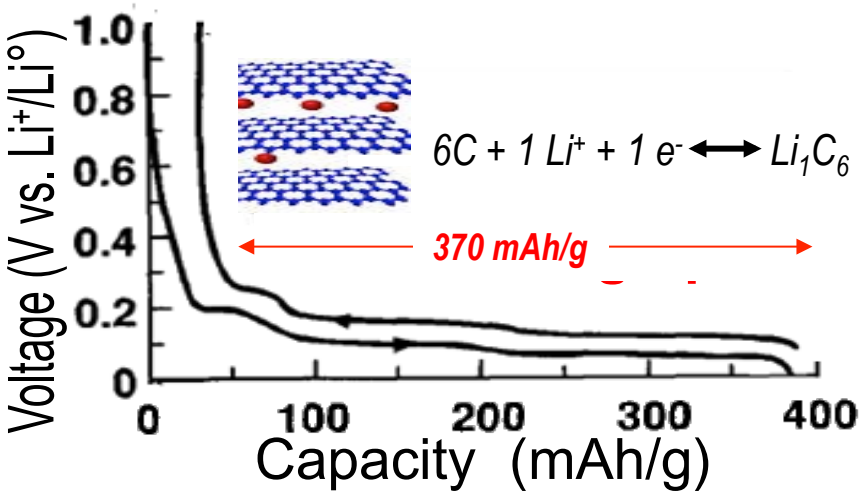
Quelques verrous technologiques restent à être levés ….

BASF The Chemical Company

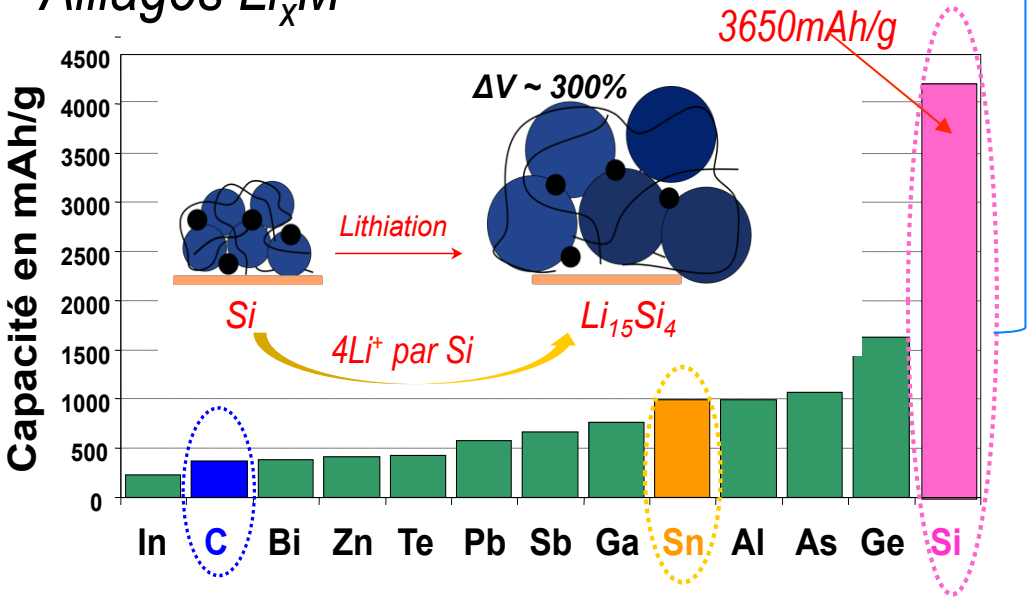
Sathiya et al , *Nature Mater.*, 2013, Science 2015b + worldwide patent *

Négatives électrodes: à quoi s'attendre ?

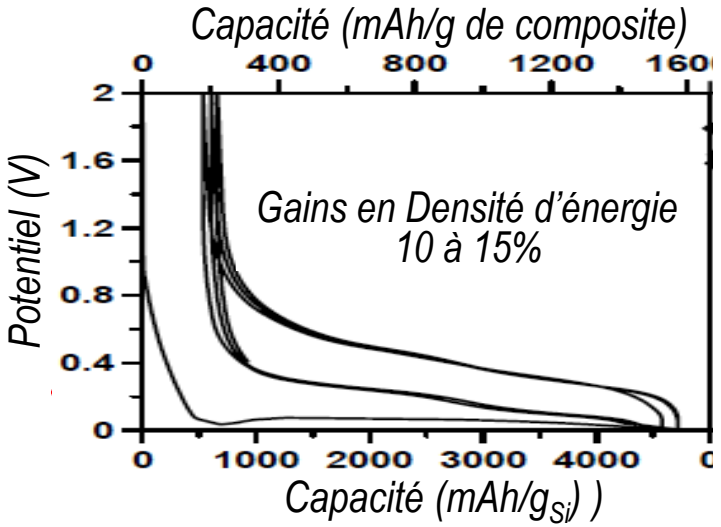
Carbone, graphites naturels et synthétiques



Alliages Li_xM

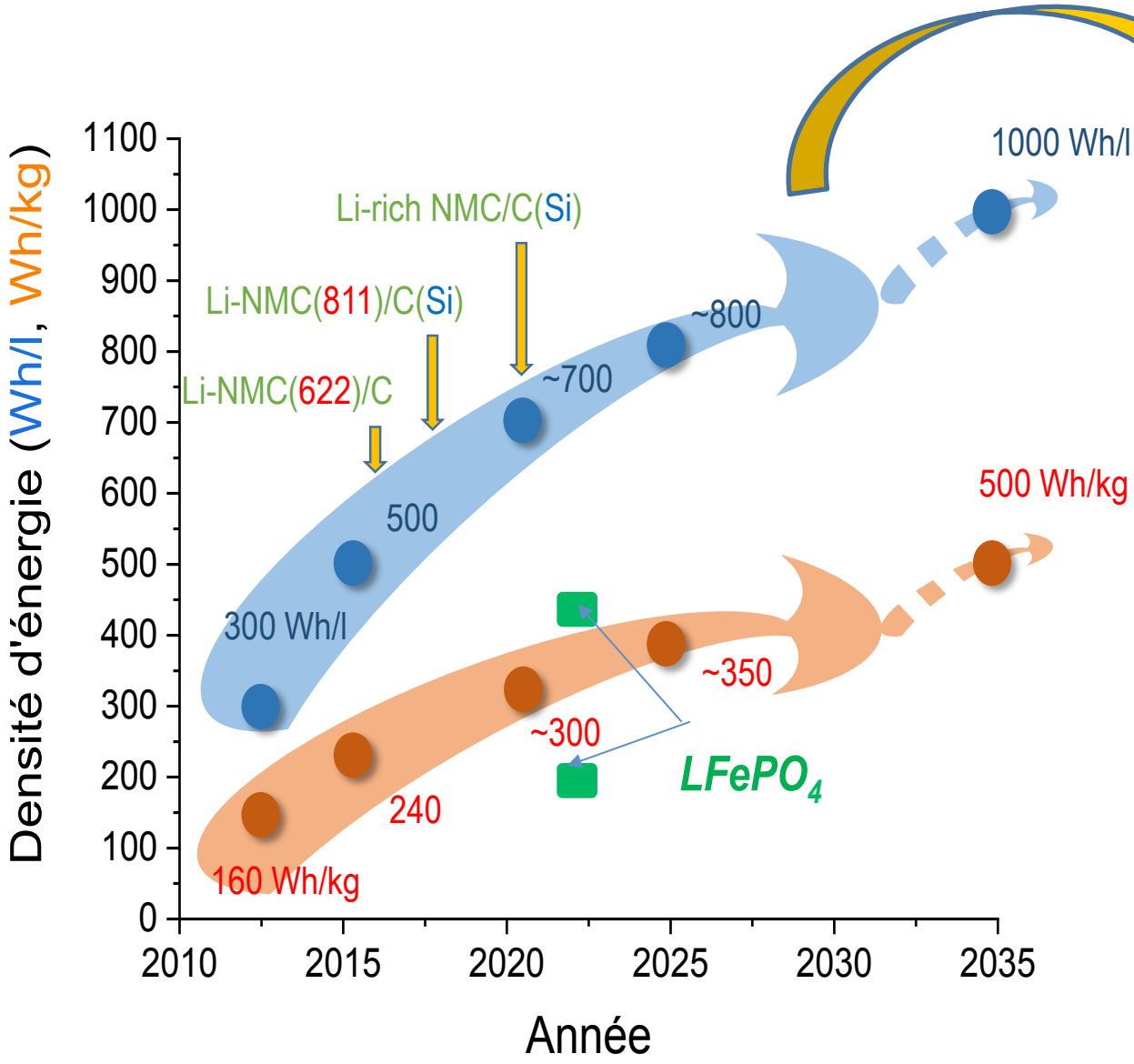


Composites
C + 10%Si



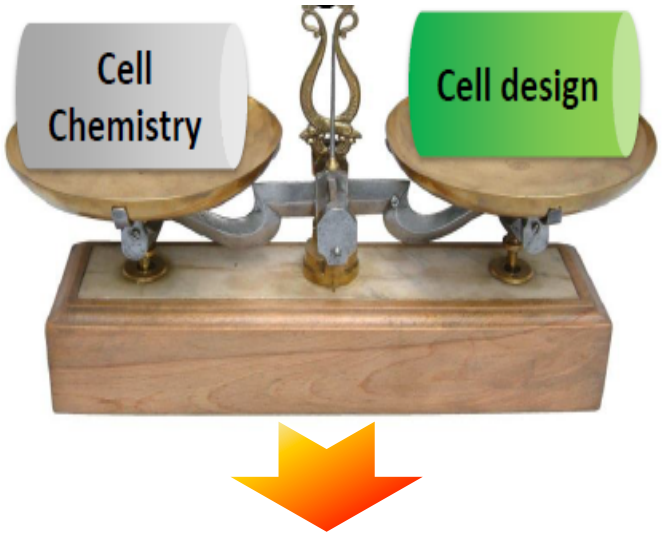
Panasonic
et
Beaucoup d'autres

La technologie Li-ion : Que pouvons-nous espérer ?



Comment obtenir 800 Wh/l et aller au-delà

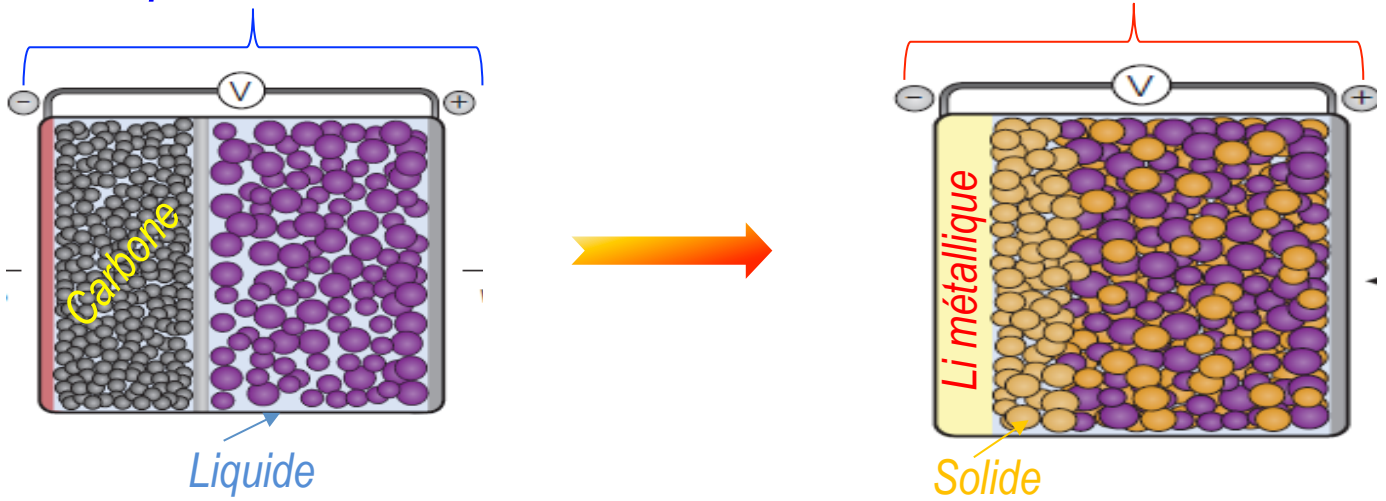
?



Les batteries Tout-solide

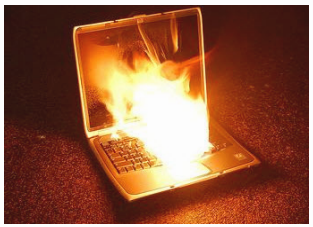
Les batteries tout-solide : Le plus grand engouement d'aujourd'hui dans le domaine

Des batteries *liquides Li-ion* aux batteries *Li-métal tout solide*



Sécurité

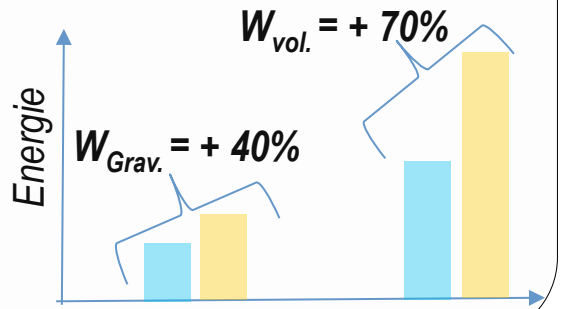
Electrolyte solide plutôt que liquide



Meilleure sécurité

Densité d'énergie

Carbone par Li-métal M



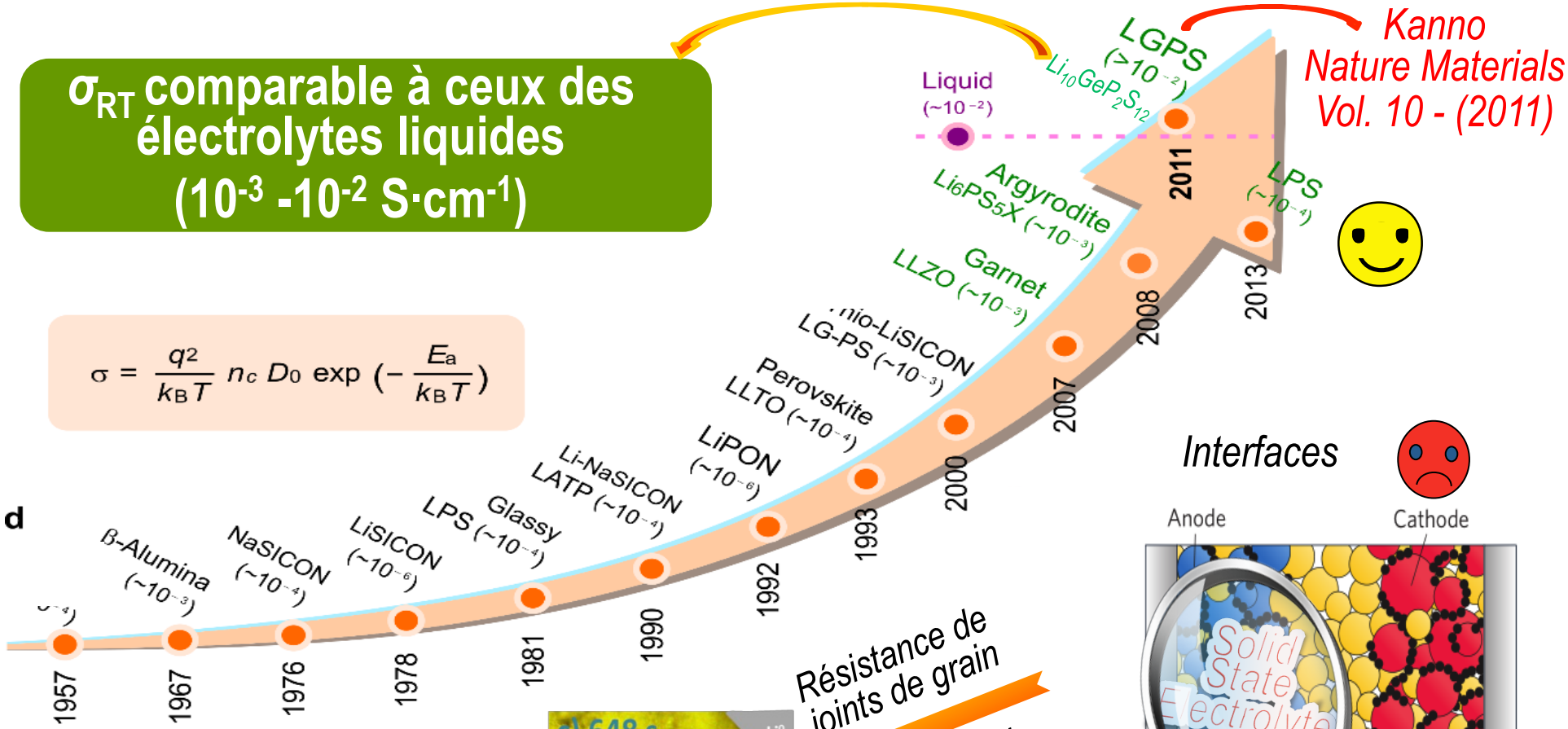
Gains en densité d'énergie (Wh/kg) or (Wh/l) **si on maitrise l'interface du Li**

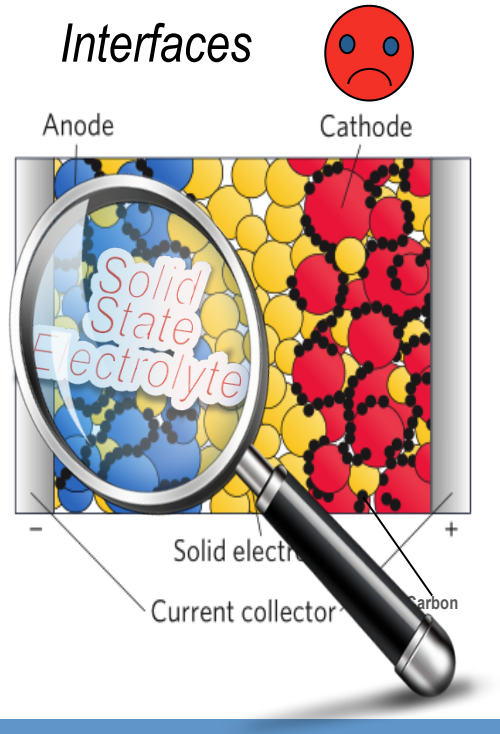
Des progrès conséquents au niveau des conducteurs ioniques

σ_{RT} comparable à ceux des électrolytes liquides (10^{-3} -10^{-2} S·cm^{-1})

Kanno
Nature Materials
Vol. 10 - (2011)

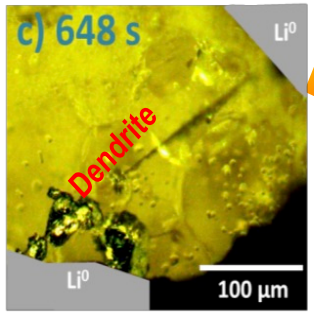
$$\sigma = \frac{q^2}{k_B T} n_c D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)$$





Résistance de joints de grain

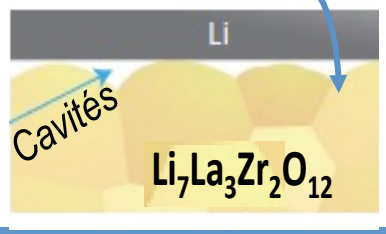
Dendrites de lithium



Craquelures remplies par Li

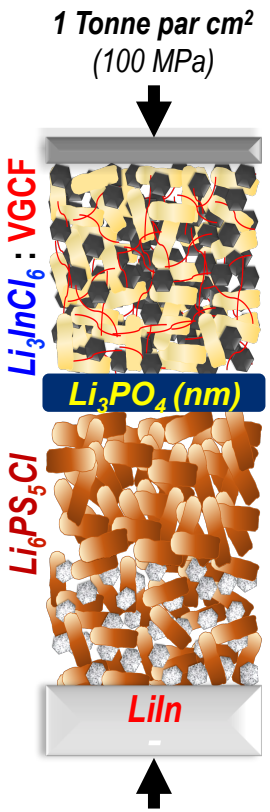
Ingénierie de surface

Méthodes de greffage et d'enrobage

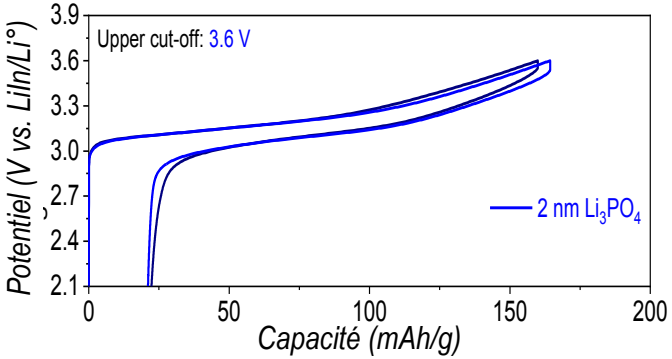


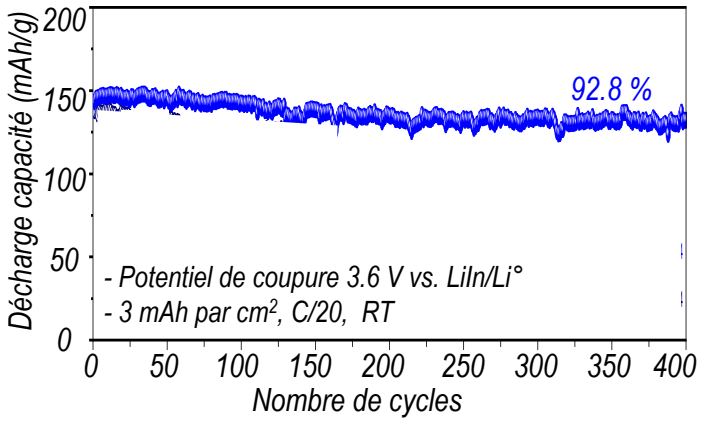
Bénéfices de l'ingénierie de surface pour batteries tout solide

Ajout d'une interface Li_3PO_4

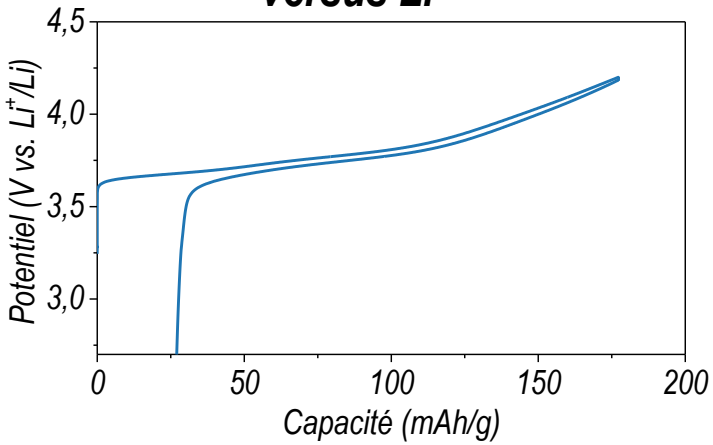


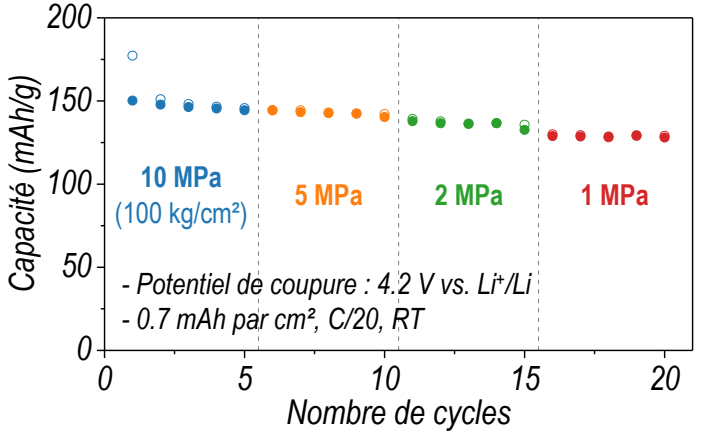
versus LiIn





versus Li



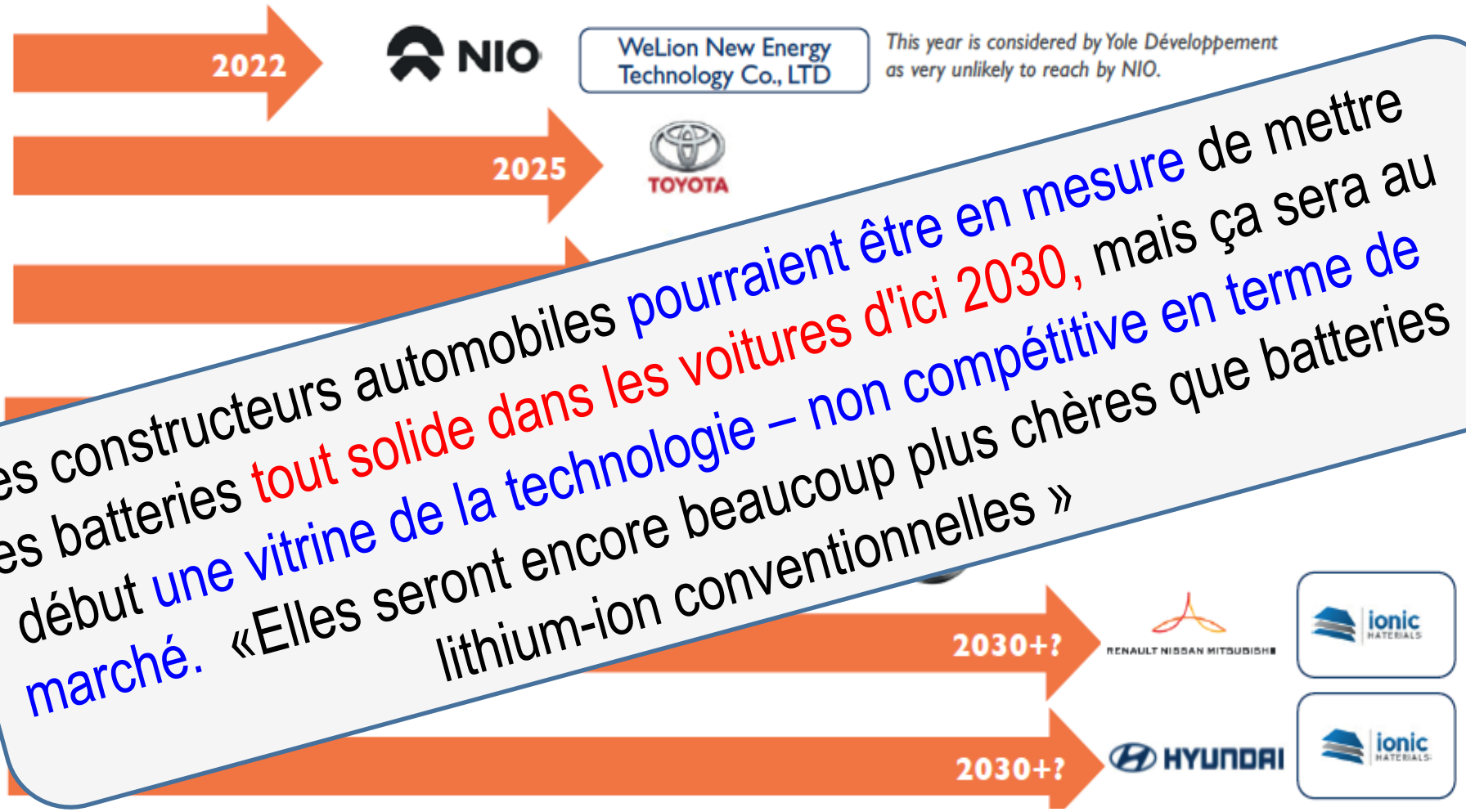


Résultats assez spectaculaires au niveau du laboratoire mais transformer l'essai au niveau industriel n'est pas gagné malgré la création de nombreuses spin-offs

ionic MATERIALS
QuantumScape
SolidPower

T. Koç et al. ACS Energy letters, 7 (2022).
B. Hennequart et al Patent WO36895 (2023)

Les industriels se positionnent via des partenariats en espérant miser sur la bonne start-up



Les constructeurs automobiles pourraient être en mesure de mettre des batteries tout solide dans les voitures d'ici 2030, mais ça sera au début une vitrine de la technologie – non compétitive en terme de marché. «Elles seront encore beaucoup plus chères que batteries lithium-ion conventionnelles »

Pas un Laboratoire universitaire, pas un fabricant de batteries, et pas un constructeur automobile au Monde qui ne travaille pas sur le tout solide …

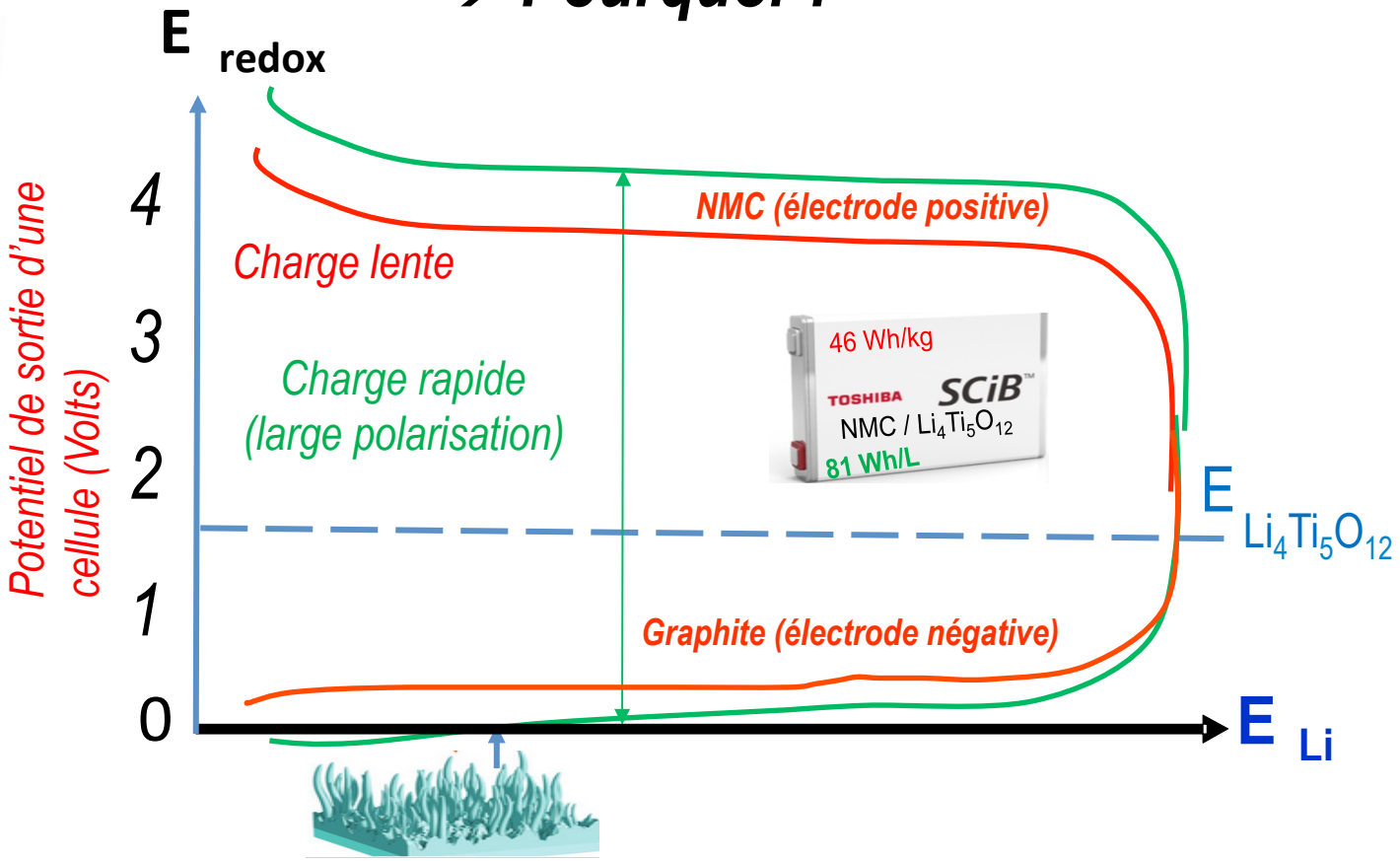
Yale développement 2021 – according to compagnies announcements

Autre défi : Charge rapide ?

Minimiser au maximum le temps de charge

↳ *Charge rapide plus difficile que la décharge rapide en raison de problèmes de dépôt de Li*

→ **Pourquoi ?**



https://www.contrepoints.org/2020/08/14/378037-batteries-a-charge-rapide-les-limites-de-la-physique

Etat de l'art au niveau de la recharge du VE à ce jour

Tests de charge pour la Zoé ZE50

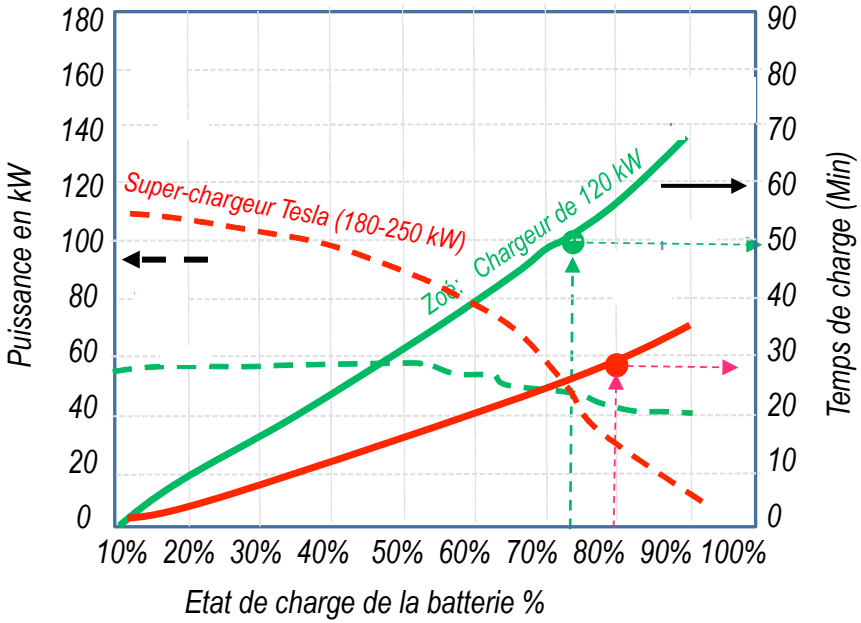
Batterie de 52 kWh en 400V

(Autonomie en usage normal 350 kms)

Tests de charge pour la Tesla model V3

Batterie de 74 kWh en 400V

(Autonomie en usage normal 490 kms)



- Charge 15 -> 80% prends à peu près 45-50 min
- Charge 15 -> 80% prends à peu près 25 min

Recharges complètes en 5-10 minutes: ➡ "quantités d'énergie à transférer colossales" ➡ "La physique dit NON "

1500 A sous tension de 400V

Cables supraconduteurs (-195°C)

Solutions : Charges partielles de 50% à 70% → Augmenter le nombre de stations

https://ww.youtube.com/watch?v=CMgXgS948sU

Quelle quantité d'électricité pour ces stations . Chiffres Colossaux

France 2022: 60000 bornes

Comment gérer les périodes de pointe (i.e. grands week-ends) ?

Hypothèse

- 10000 véhicules par heure
- Batteries de 50 kWh
- Stations de recharge tous les 50 kms
- Chargeur à 120 kW
- Recharge en 30 minutes

→ 2000 bornes par station →

1 réacteur nucléaire
de 1GW tous les 200 km !!

► Echelonnement du départ en vacances sur la semaine

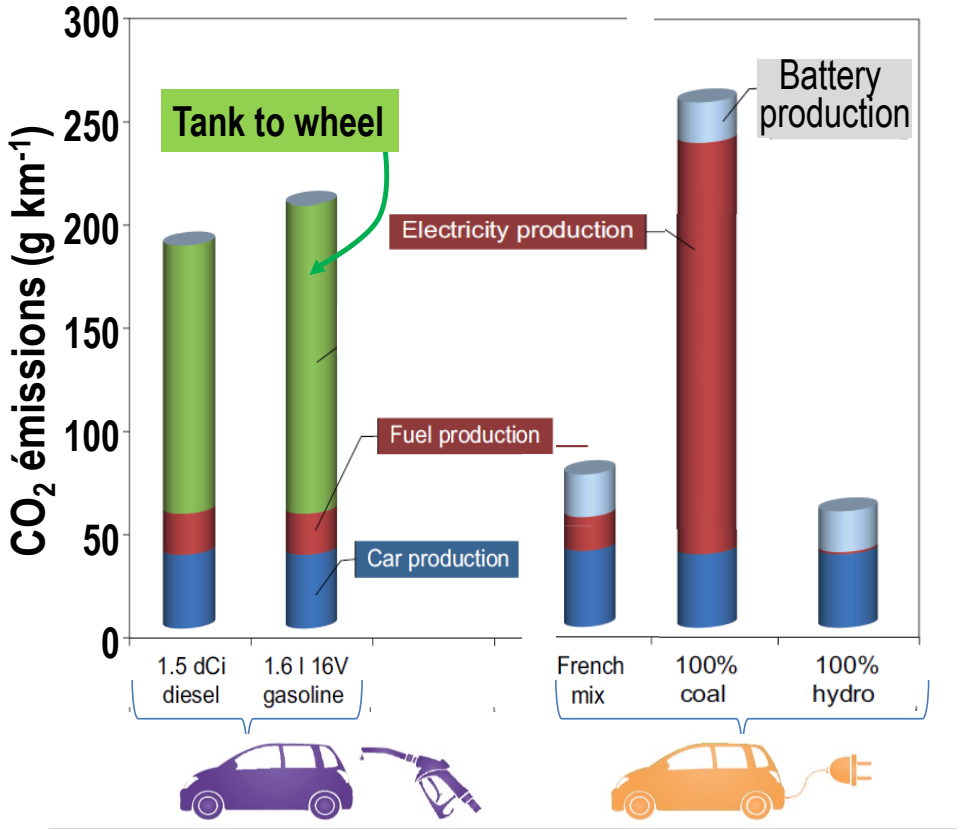
► Réservation de sa borne de recharge

► Aiguilleurs du transport routier

Le VE entrainera un autre mode de vie, beaucoup plus réglementé

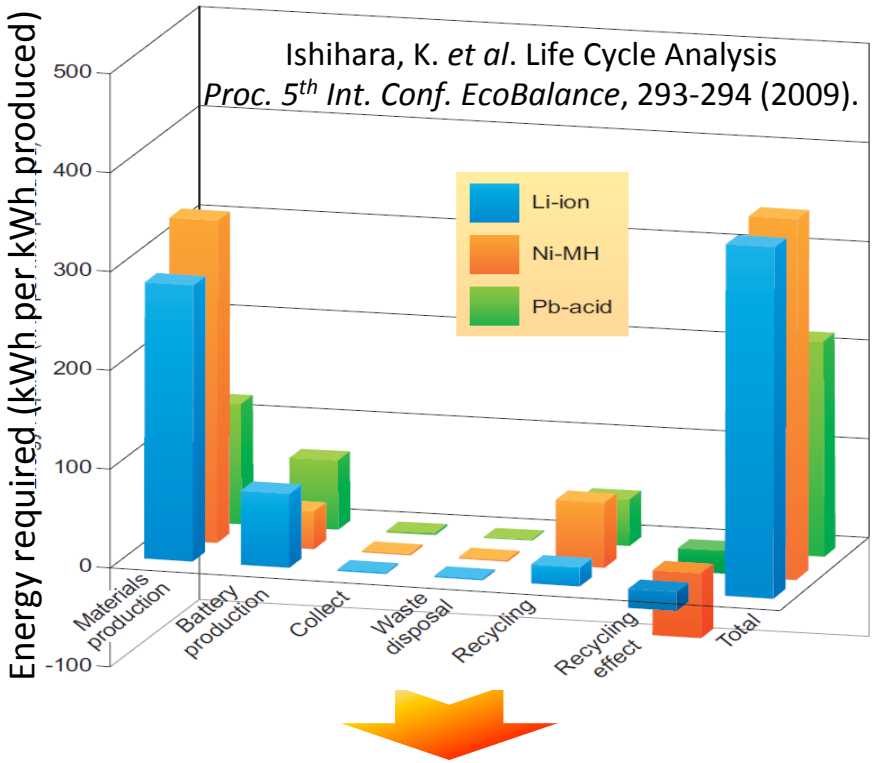
Les véhicules électriques sont-ils la meilleure solution pour une faible empreinte CO_2 ?

Importance de la source d'énergie primaire



Energie provenant de centrales thermiques : Non

Analyse du cycle de vie



➢ Assemblage d'une batterie de 1kWh

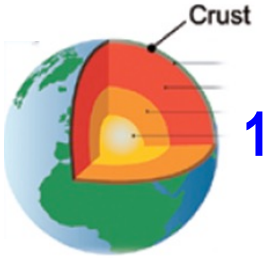
✓ Energie nécessaire ≈ **327 kWh**
✓ CO_2 rejeté ≈ **90 kg**

D. Larcher and J.M. Tarascon, Nature Chemistry (2015)

Du Li-ion au Na-ion

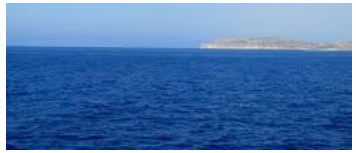
3		6.941
0.98	Li	
180.5		
0.534	$1s^2 2s^1$	
Lithium		

17 ppm



19000 ppm

0.18 ppm

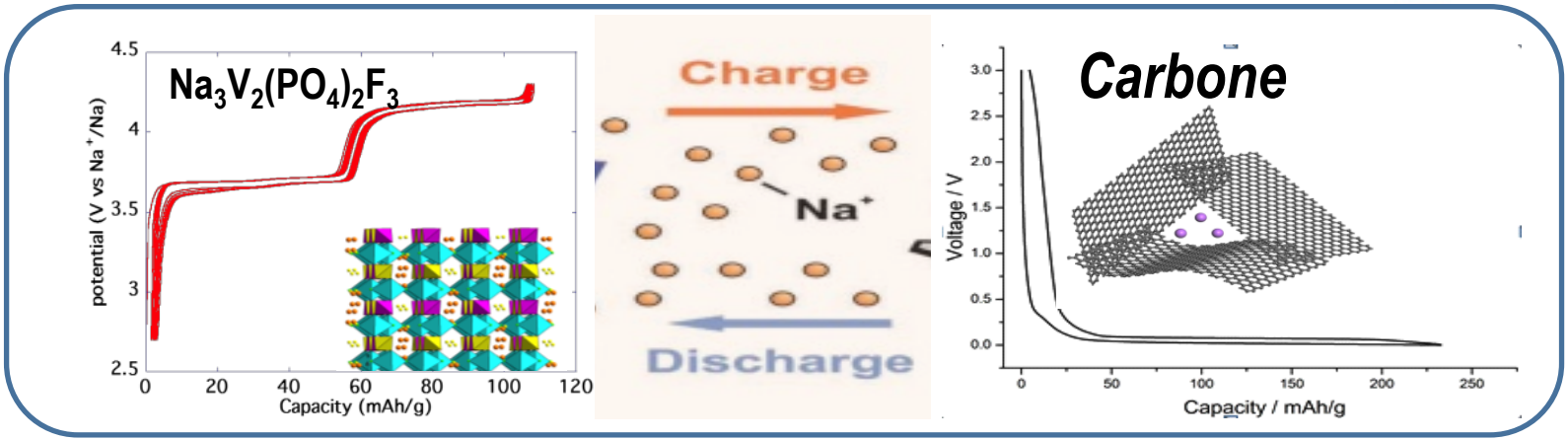


10800 ppm

11		22.941
0.9	Na	
98		
0.97	$2s^2 2p^6 3s^1$	
Sodium		

Développer des batteries Na-ion : Une technologie Française

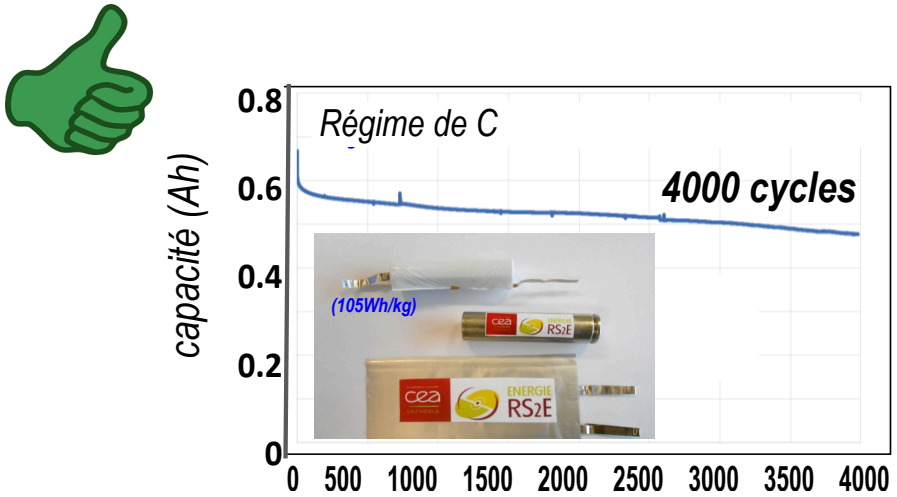
ENERGIE RS2E

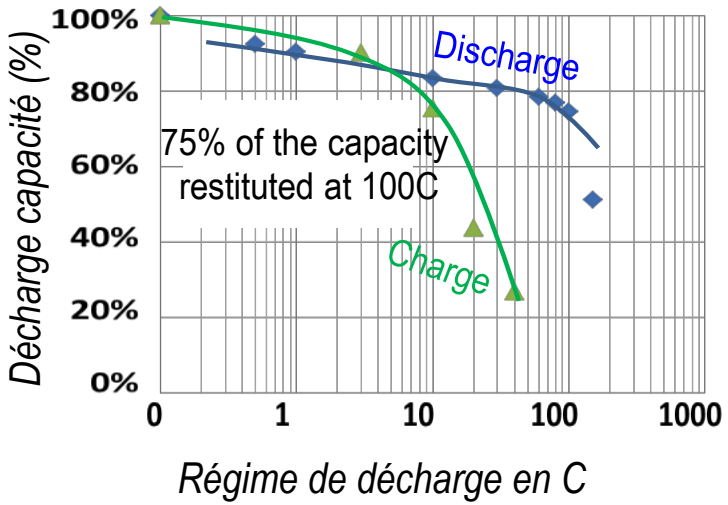


$Na_3V_2((PO_4)2F_3||$ $NaPF_6$ in PC/EC/DMC|| C

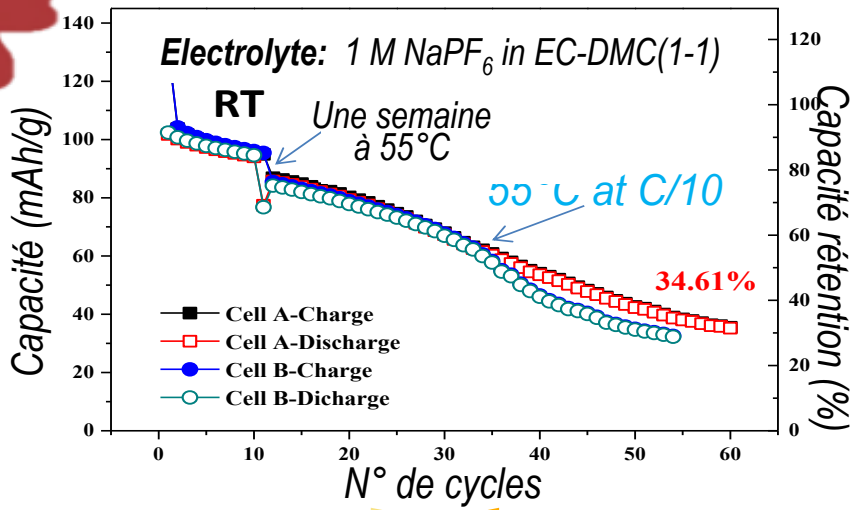
La technologie $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$/C: Le 1er prototype 18650

Performances à **25°C**

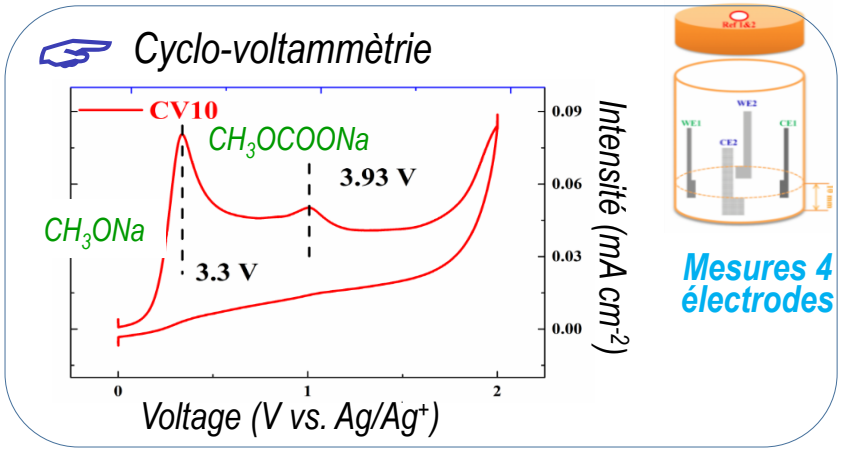




Performances à **55°C**



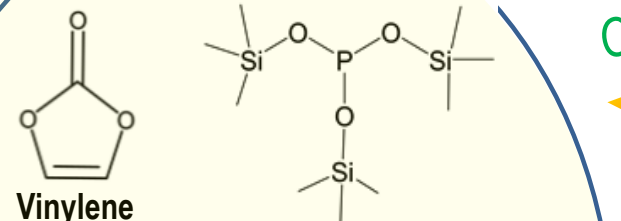
Retour au fondamental



Na-ion: Huit ans de recherche pour maitriser sa chimie

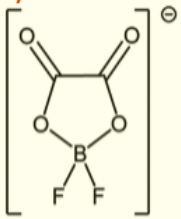
*Electrodes et **électrolytes***

1M $NaPF_6$
EC- PC- DMC

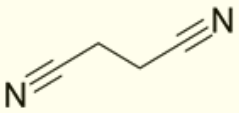


Vinylene carbonate (VC)

Tris(trimethylsilyl)phosphite (TMSPi)



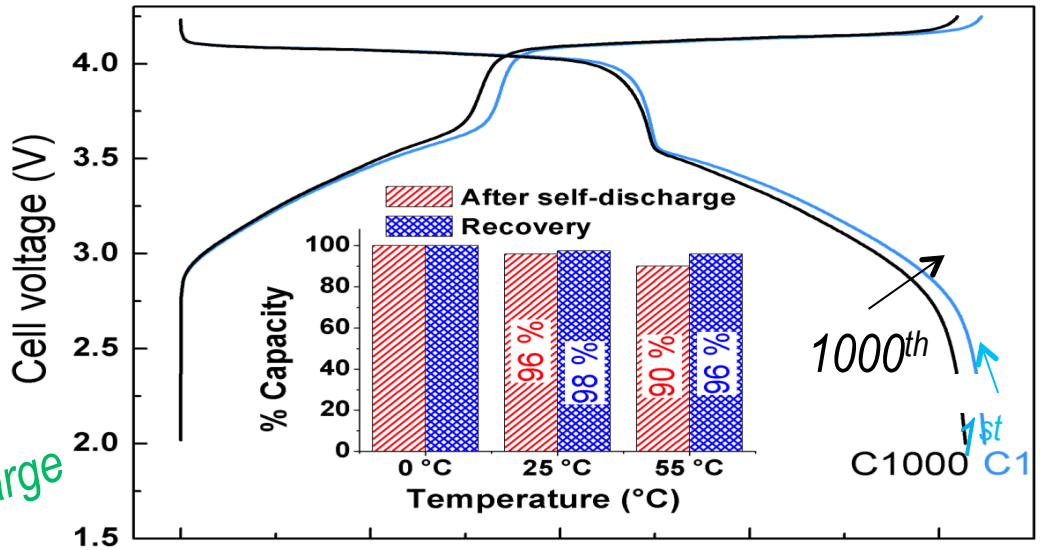
Sodium oxalatodifluoro borate (NaODFB)



Succinonitrile (SN)

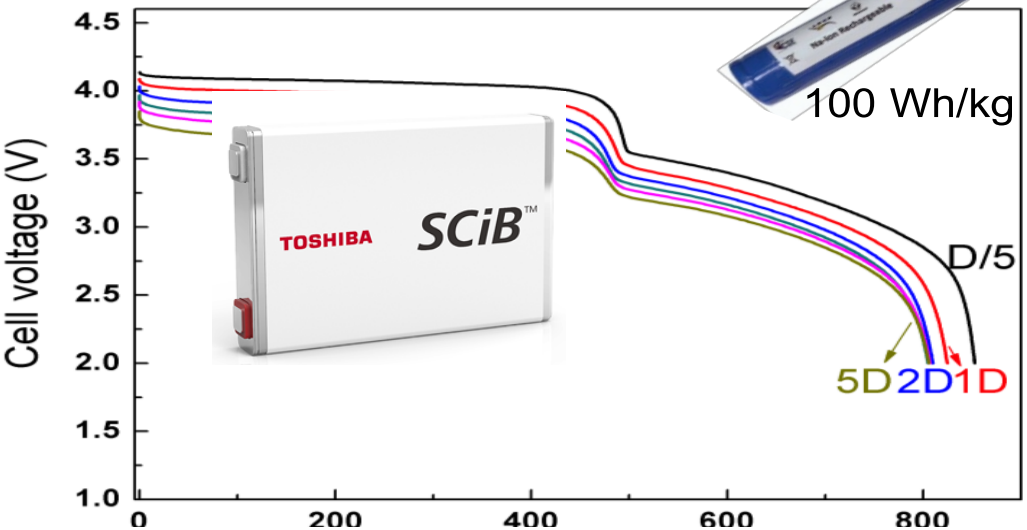
Cylabilité

Auto-décharge



Puissance

> 5kW/kg en charge

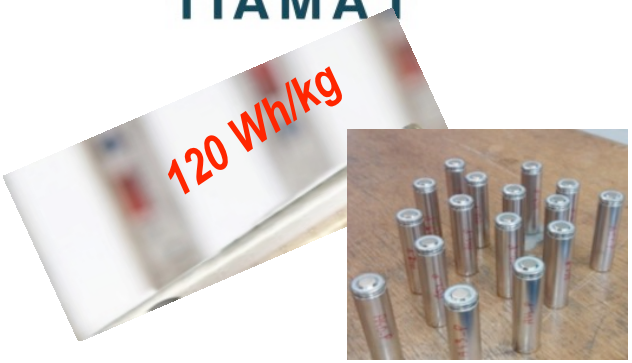


Na-ion : une chimie Française pour une filière Française

Création de TIAMAT en 2018

3;5-5 W/kg

TIAMAT



Marché actuel ciblé (48 V)
Partenariat
(Plastic-Omnium – Solvay)

2021-2024 → 1.8MWh
→ sous-traitance en Chine

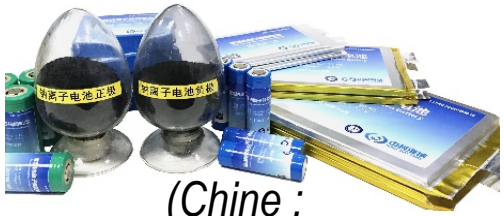
Concurrence s'intensifie …

Leadership s'amenuise…

faradion

(Royaume-Uni)

中科海钠 HiNa BATTERY



(Chine :
masse production 300000 par mois)

CATL

CEO de CATL annonce le début de production en juillet 2023

https://www.ithome.com/0/552/850.htm

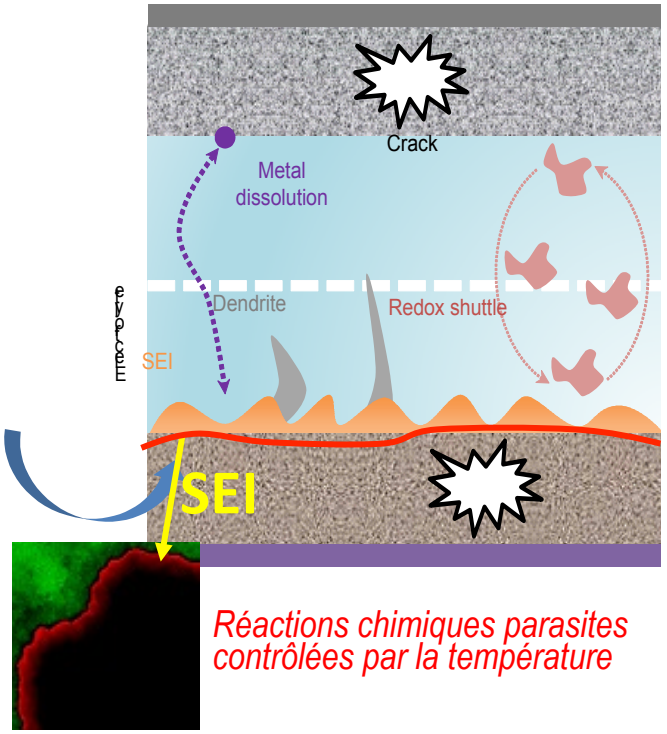
Comment allonger la durée de vie des batteries?

- Leur donner une seconde vie en y injectant de l'intelligence

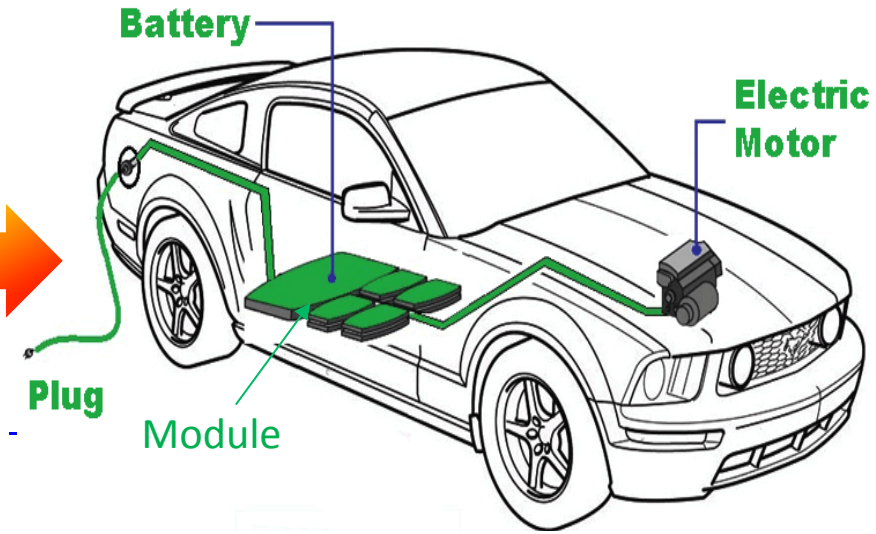
Comment rendre les batteries plus durables tout en améliorant leurs performances ?

Surveillance dans les conditions réelles d'utilisations ?

Laboratoire — *Degré de complexité* → Terrain



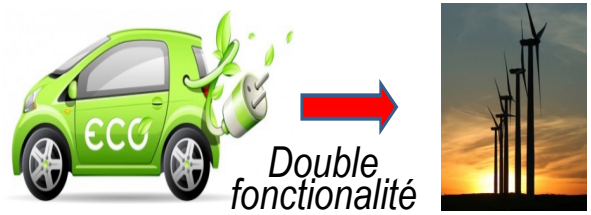
Réactions chimiques parasites contrôlées par la température



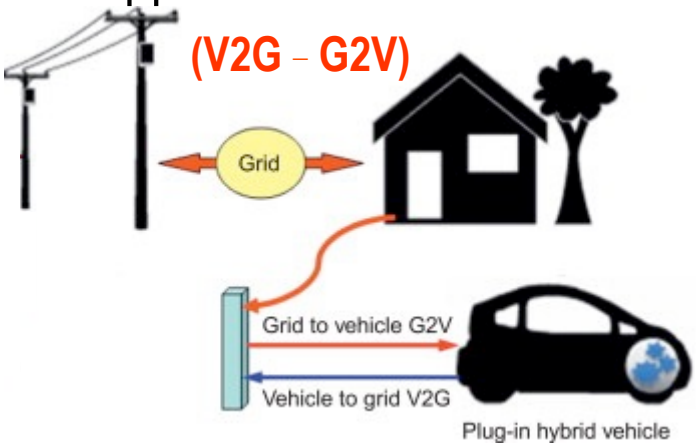
Comment détecter et anticiper les défaillances des cellules dans des systèmes intégrés ?

Augmenter les techniques de diagnostic pourquoi ?

Donner aux batteries une seconde vie



Faciliter les applications VE → réseaux

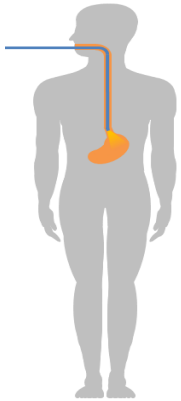


Quantités de 5 à 8TWh par an pouvant être échangée avec le réseau

Meilleure utilisation

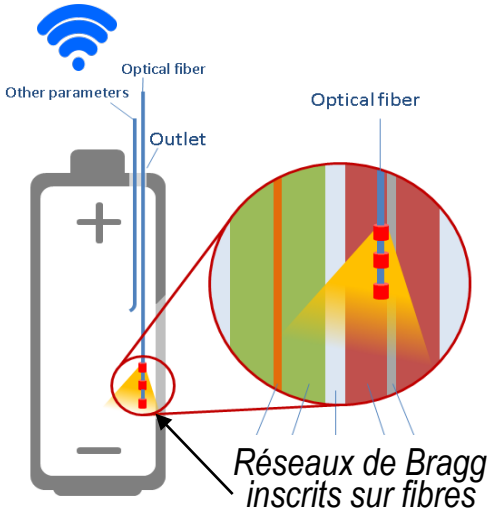
Batteries surdimensionnées et sous-utilisées

Meilleure traçabilité pour établir leur bilan de santé en direct comme pour les êtres humains



Injecter de l'intelligence dans les batteries via

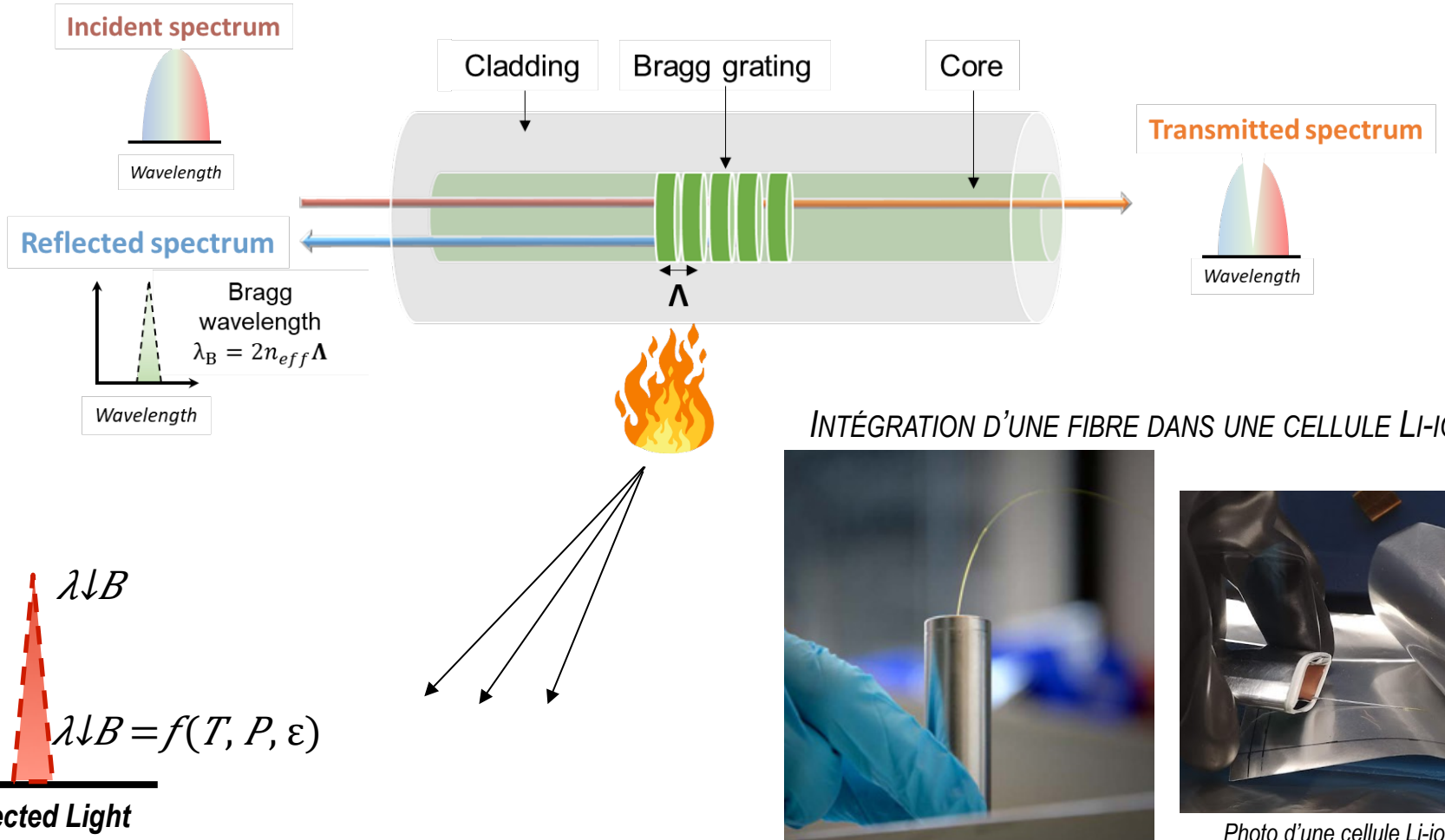
des capteurs (optiques, acoustiques, électriques) pour une surveillance en temps réel



Réseaux de Bragg inscrits sur fibres optiques (FBGs)

C. Grey and J.M. Tarascon, Nat. Mater. 2016, 16, 45–56.

Comment un capteur de Bragg inscrit sur une fibre optique fonctionne ?



INTÉGRATION D'UNE FIBRE DANS UNE CELLULE LI-ION

Photo d'une cellule Li-ion NMC622/AG commerciale (format 18650)

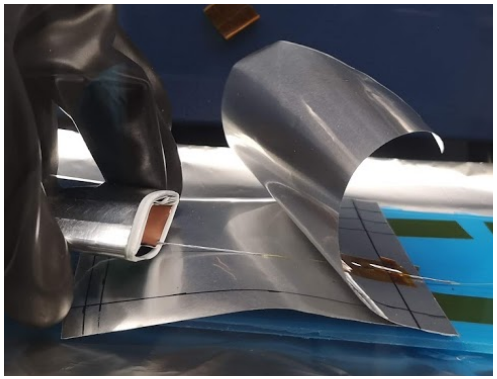
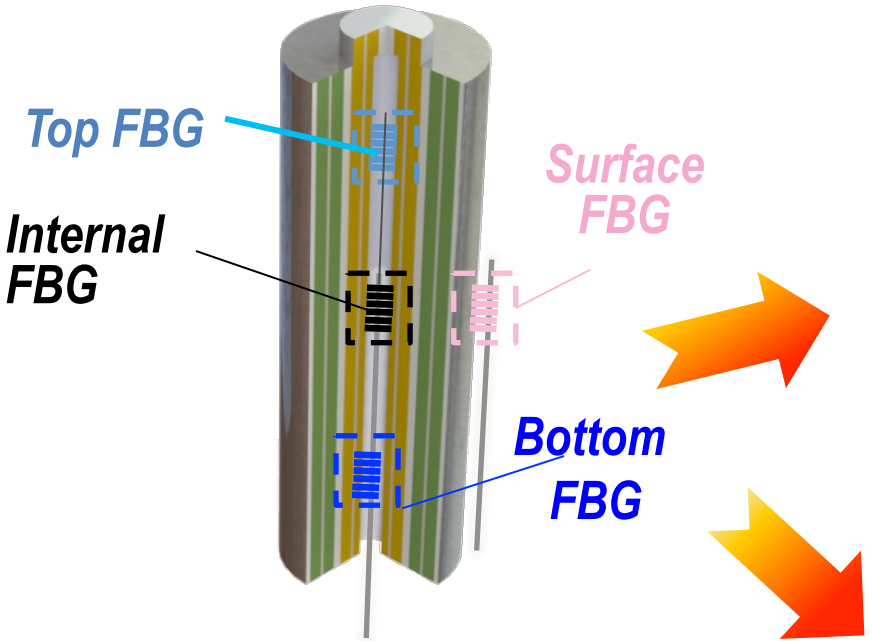
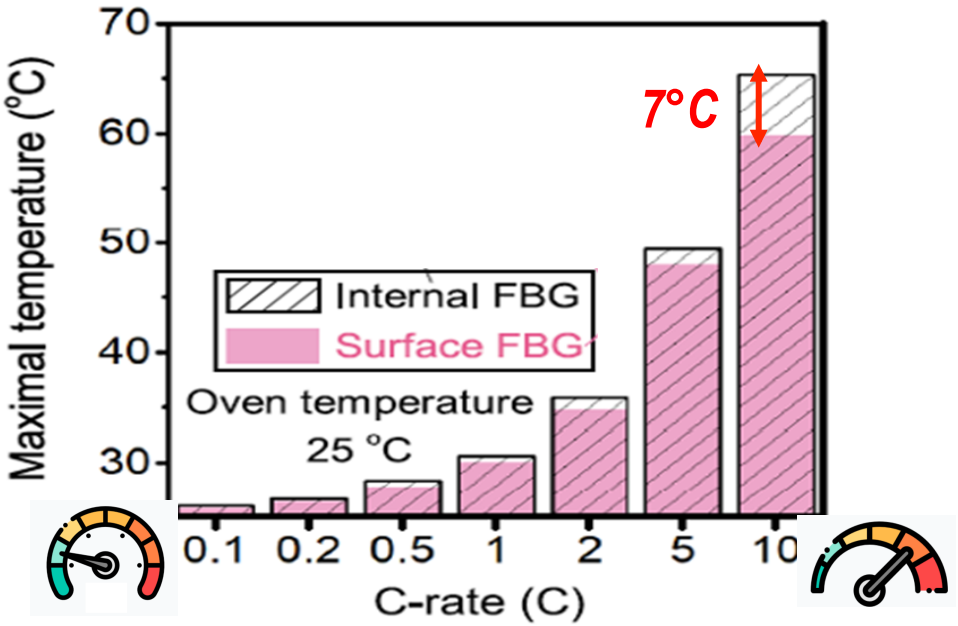
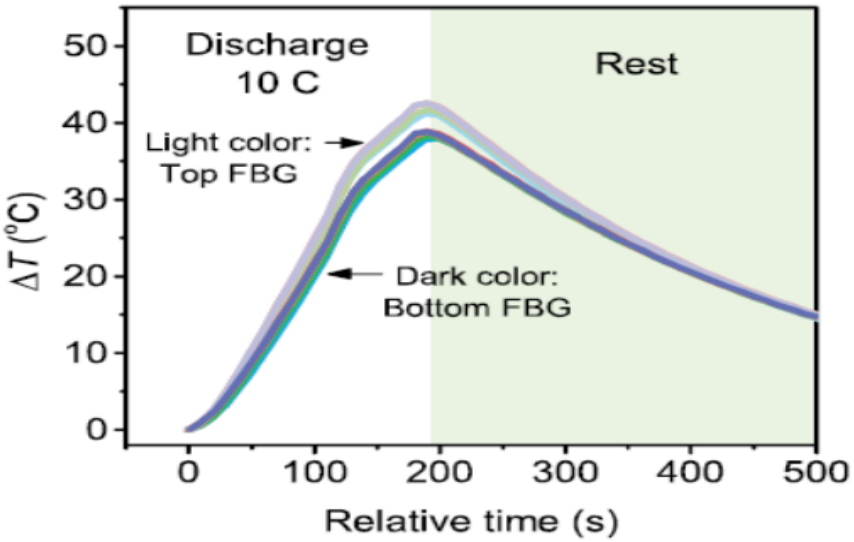


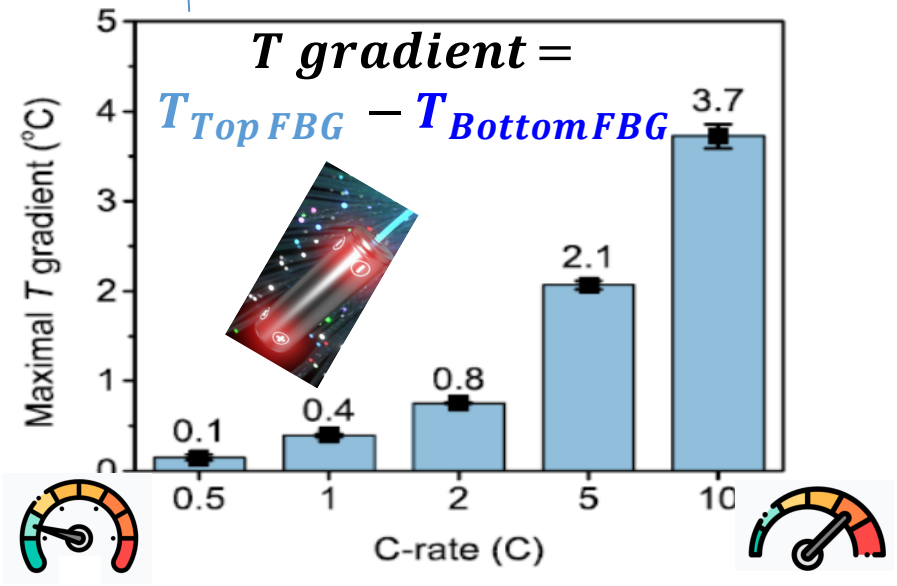
Photo d'une cellule Li-ion NMC622/AG commerciale (format Pouch Cell)

Imagerie en température de la batterie dans des conditions réelles



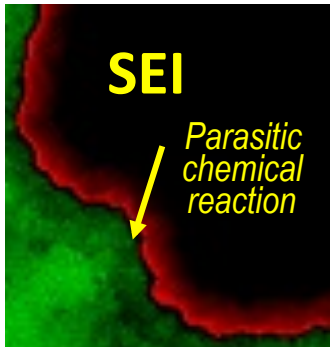






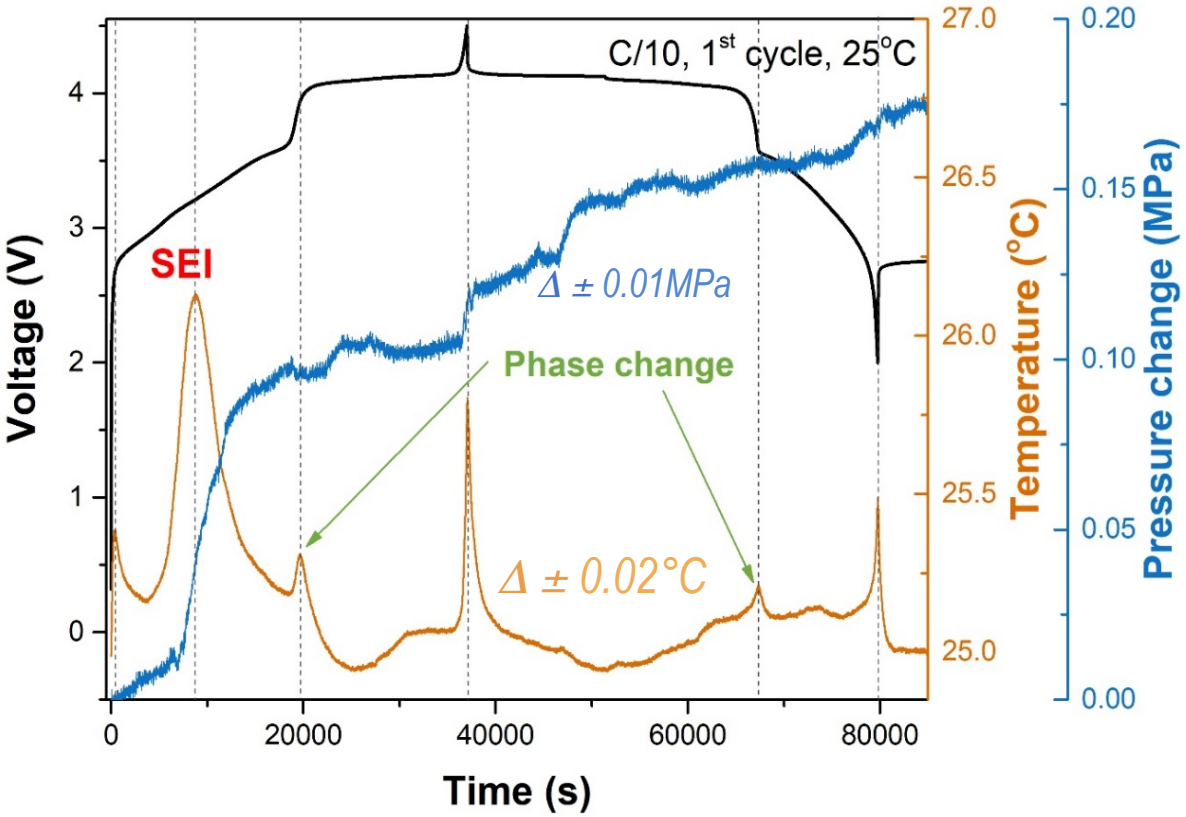
Suivi de la vie intime des batteries via des capteurs optiques

Surveiller la chimie de la batterie et maîtriser la formation de la SEI

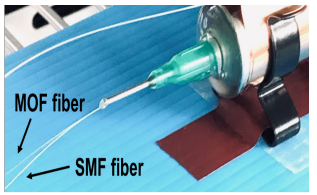


Solid Electrolyte Interphase (SEI)

Gassing↑



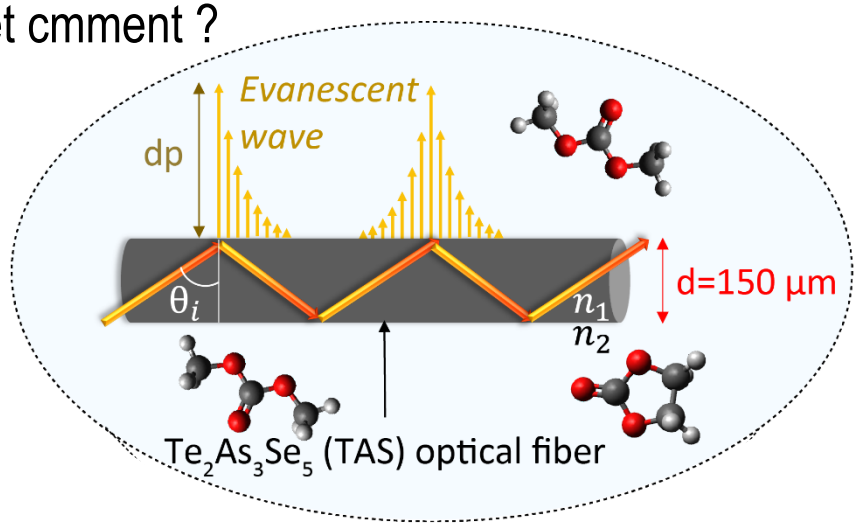
Na-ion 18650



Détection des réactions parasites préjudiciables à la vie de la batterie + faciliter le choix d'électrolytes pour une formation contrôlée de la SEI

Identification operando des molécules au sein d'une batterie ?

Quelle stratégie et cmment ?

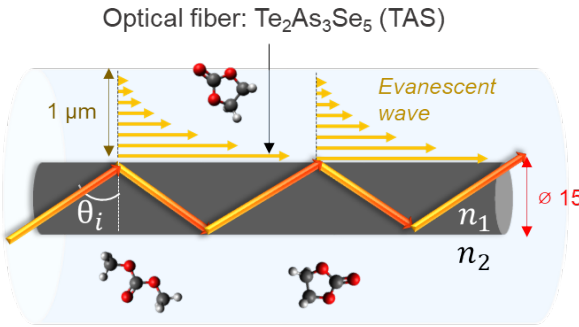


Détection IR via des fibres optiques

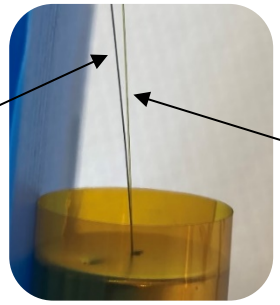
Le suivi de la dynamique de la chimie au sein de la batterie en conditions réelles est une première

Accès operando simultanée des paramètres et chimiques et physiques

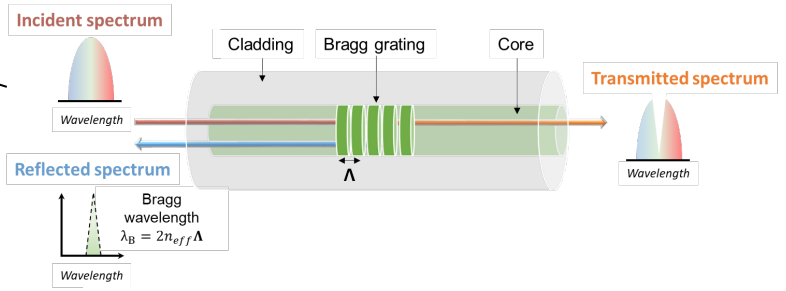
Injection d'une fibre IR et d'un capteur FBG



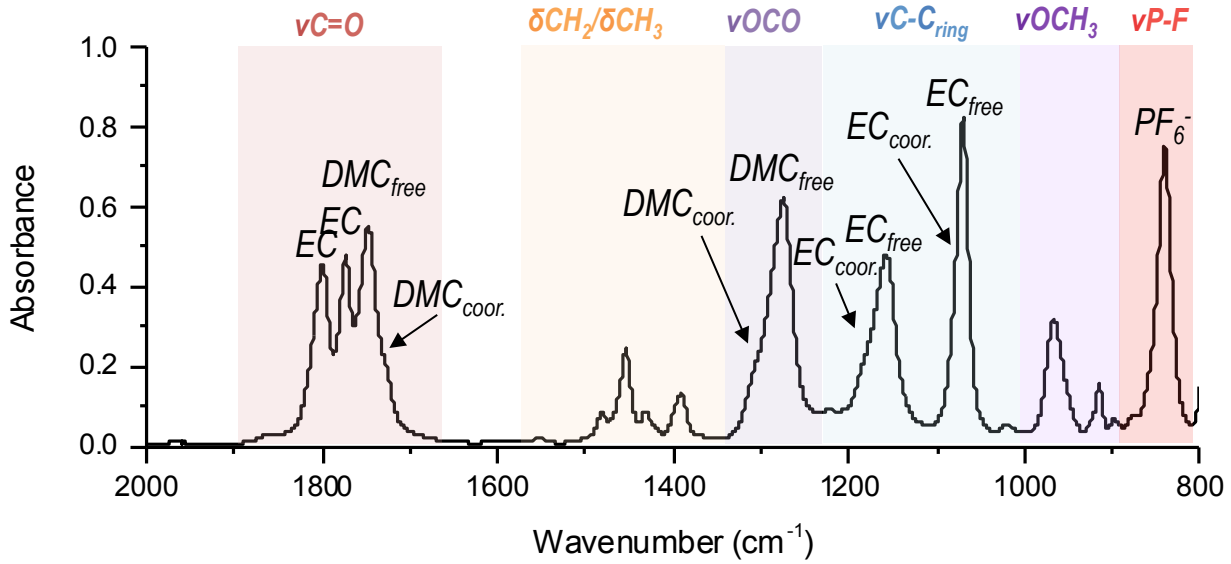
CHEMICAL SPECIES OBSERVATIONS



NVPF/HC 18650
Electrolyte: $NaPF_6$ EC/DMC



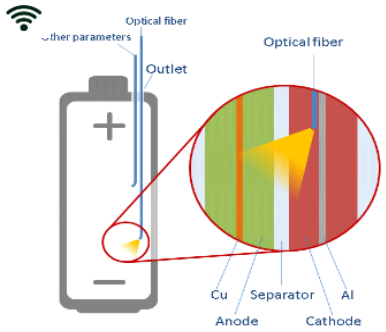
TEMPERATURE MEASUREMENT

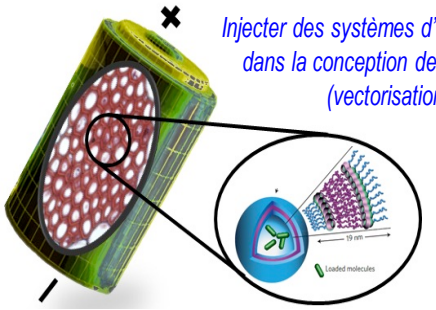


Suivi optique de batteries commerciales dans des conditions réelles est à l'aube de devenir une réalité

Du diagnostic au traitement …

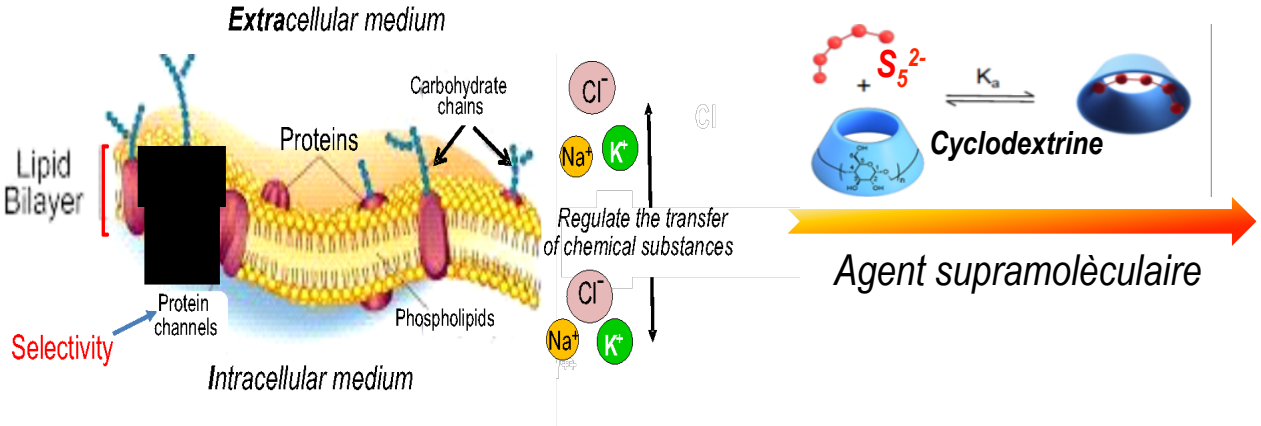
Détection des dysfonctionnements de la batterie → **Développer des systèmes auto-réparants**

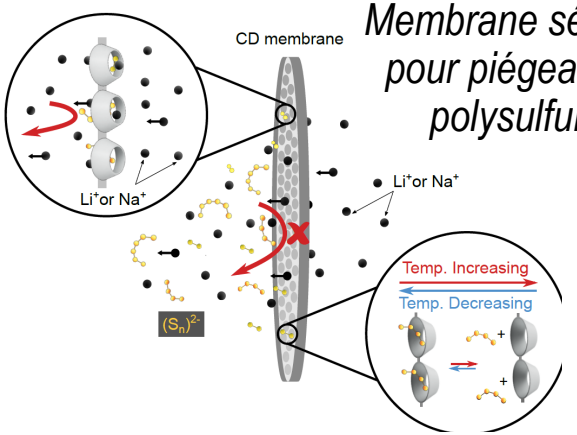




Injecter des systèmes d'auto-guérison dans la conception de la batterie (vectorisation)

S'inspirer du vivant :





Membrane sélective pour piégeage de polysulfures

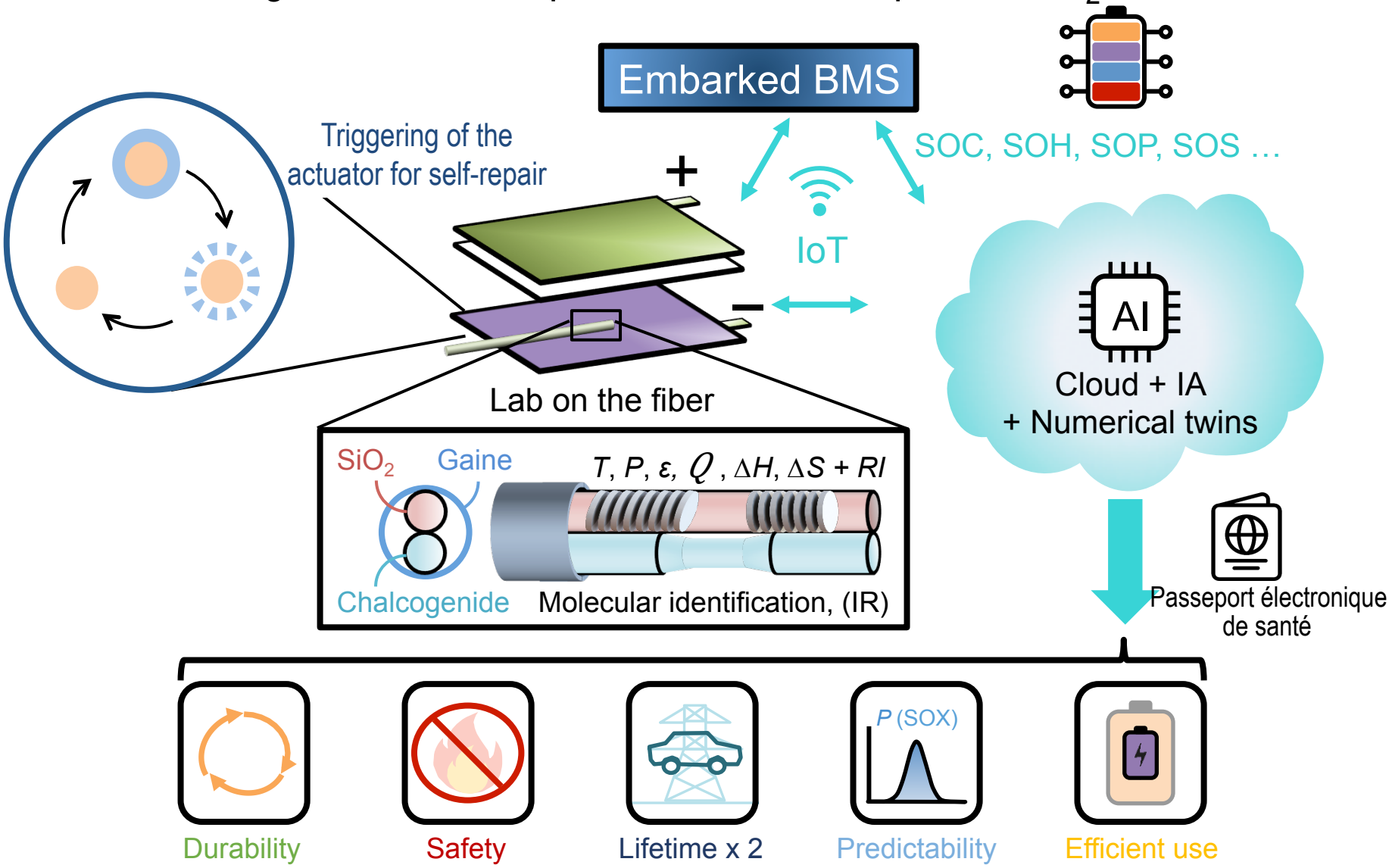
Autoréparation non autonome: Température comme stimulus

F. Betermier et al. Communication Materials (doi.org/10.1038/s43246-020-00056-4), 2020

F. Betermier et al. Chemistry of materials , 2023

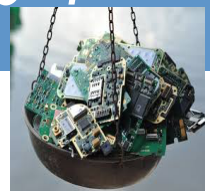
Vision européenne à long terme pour les batteries

Batteries intelligentes en 2050 pour minimiser l'empreinte CO_2



J.Huang, S. Boles et J.M. Tarascon; Nature sustainability (2022)

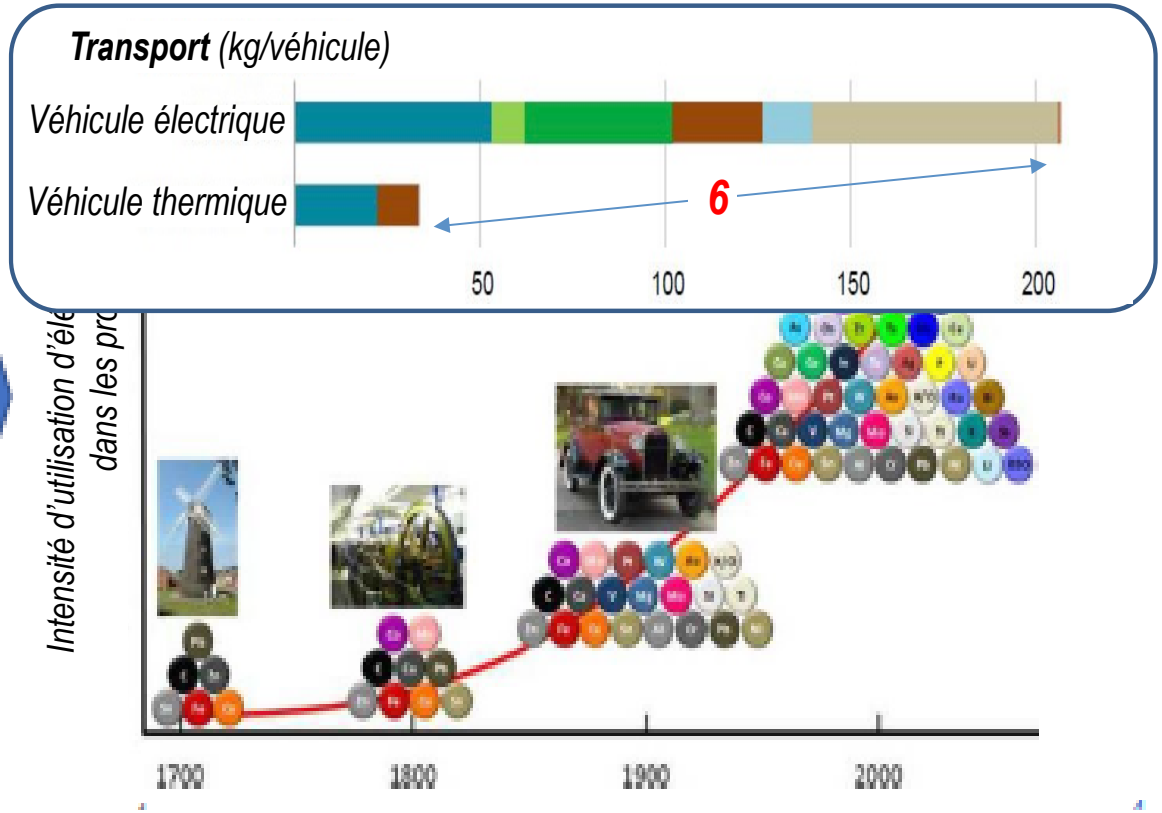
La transition énergétique: abondance des matériaux et recyclage ?



Transition énergétique et écologique

Transition numérique

Croissance économique

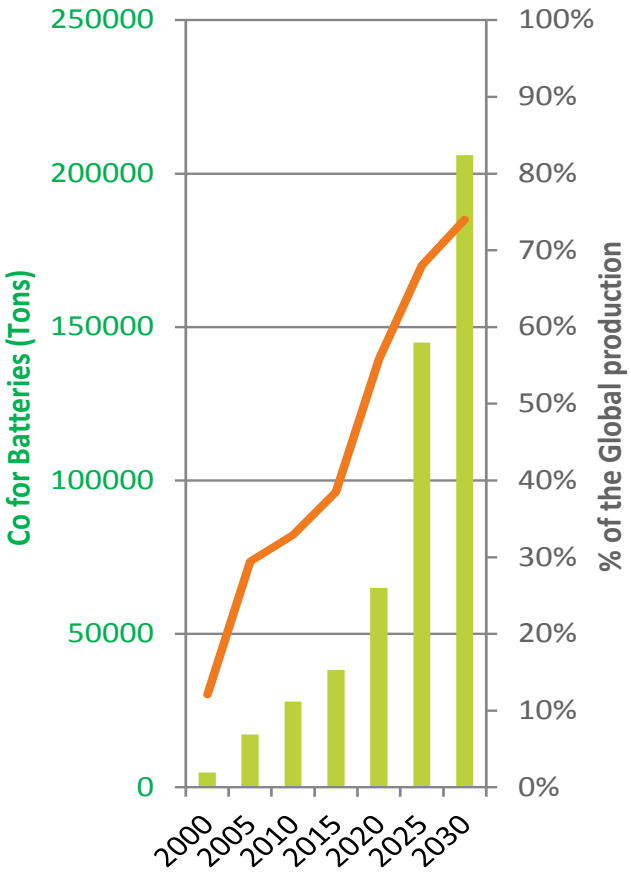


Très nombreux métaux nécessaires pour les technologies décarbonées et numériques du futur → *Il faudra produire plus de ressources minérales d'ici 2050 que depuis le début de l'humanité*

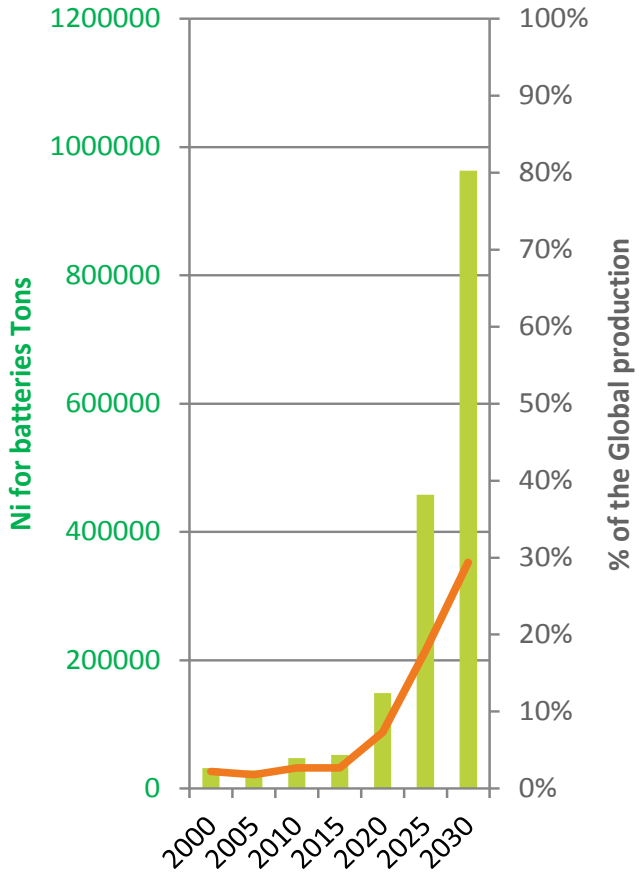
Achzet,B ; Reller A. Powering Future (2011)

Les besoins en métaux pour les batteries rechargeables pourront s'approprier toute la production de certains éléments

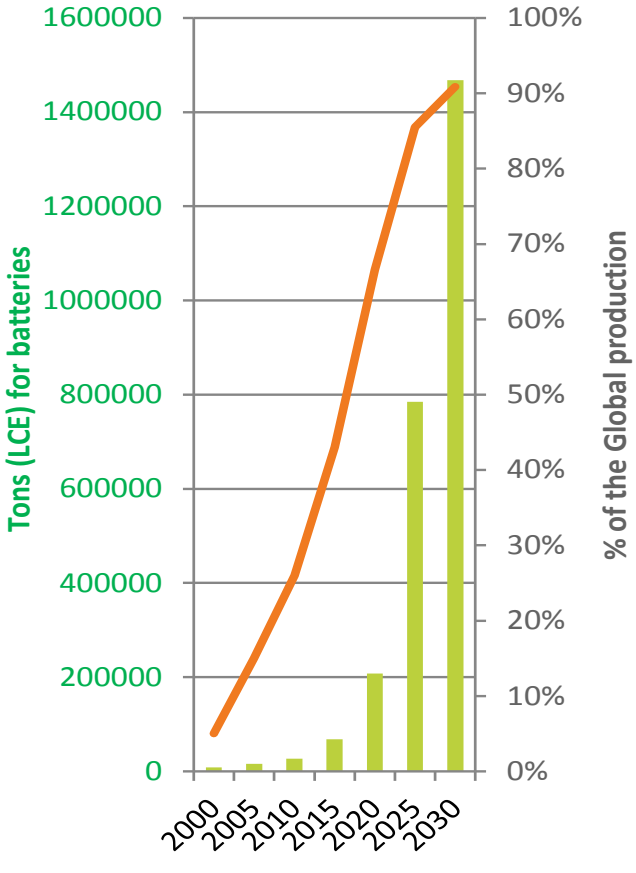
- Cobalt



- Nickel



- Lithium



Métaux pour batteries (Tonnes)

% de métal pour batteries par rapport à la production totale

Nécessité cruelle de développer une filière recyclage performante …

Source :Avicenne 2022

Les batteries et leur devenir : Anticiper le futur sans refaire les erreurs du passé

L'histoire du plastique

1900s'- *L'ère du polymère*

2000s'- *La pollution par le plastique, un problème majeur*

Les batteries à ions Li , 100 ans plus tard ?

2000s'- *L'âge du véhicule électrique*

2025 → 700 GWh , +/- 5MT par an

Crucial d'agir pour anticiper le recyclage de grands volumes de batteries

Défi scientifique à venir : Simplifier le recyclage

Repenser les procédés de recyclage

2 méthodes

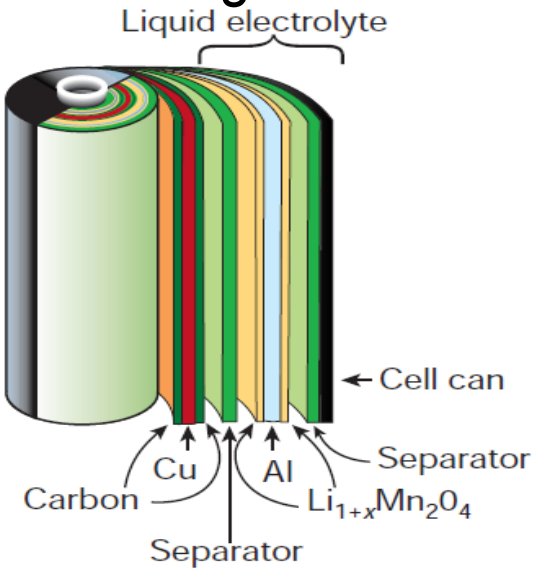
Pyrométallurgie — *Hydrométallurgie*

Favoriser les circuits cours de recyclage :

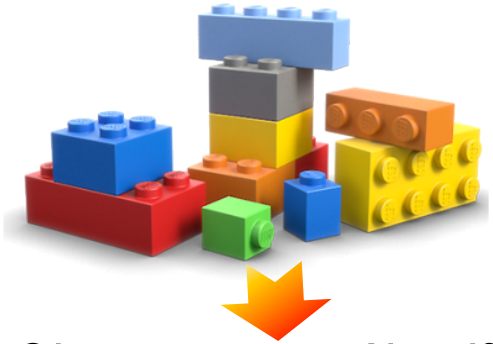
Méthode direct

(séparation physique et retraitement)

Repenser la configuration des batteries



Batterie de type « LEGO »



Changement sélectif des composants de la batterie

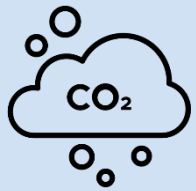
L'Europe des batteries : Le nouveau cadre législatif

Empreinte carbone

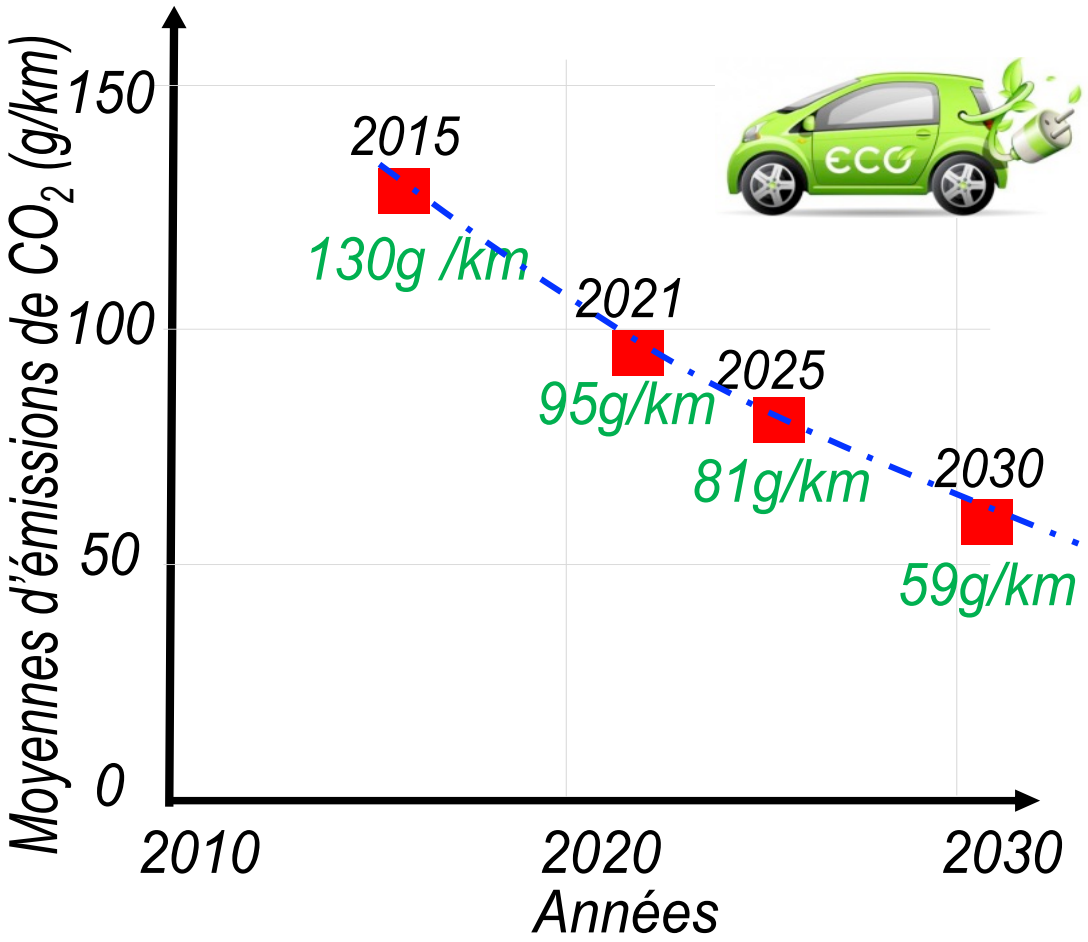
Juillet 2024 : *Déclaration obligatoire de l'empreinte CO_2*

Janvier 2026 :
Affichage de la classe de performance liée à l'empreinte CO_2

Juillet 2027 :
Respect obligatoire de seuils maximaux d'empreinte CO_2



Cibles Européennes en CO_2



Des souhaits mais à quelles conditions et quelles recherches pour les atteindre dans les temps impartis ?

Conclusions et quelques messages

Le monde des batteries est, et continuera à être, un environnement dynamique

Dans le domaine de la chimie et de l'ingénierie

- *Nouvelles chimies (Na-ion ou tout-solide)*
- *Nouveaux formats*
- *Nouvelles méthodes de refroidissement*

Dans le domaine industriel

- *Implantations de gigafactories*
- *Approvisionnement en matières premières*
- *Création de chaines d'assemblages*

Dans le domaine du développement durable

- *Economie circulaire*
- *Développement de techniques de diagnostics*
- *Chimie de recyclage plus vertueuse*
- *Extraction-raffinage*

Quelles sont les chances d'obtenir la neutralité carbone en 2050 ?

*La réussite du **Pacte vert européen** dépendra de notre capacité à électrifier nos secteurs énergétiques, à économiser l'énergie et à sensibiliser la jeunesse*

Remerciements

Merci pour votre attention