



**Laboratoire d 'Electrochimie
Industrielle CNAM Paris**

Batteries...

Tout l'art de stocker l'énergie

Jean-François Fauvarque, professeur émérite

jean-francois.fauvarque@cnam.fr



Laboratoire d 'Electrochimie
Industrielle CNAM Paris

SOMMAIRE

- Constitution d'un accumulateur
 - Masses actives
 - Positives : oxydes conducteurs électroniques
 - Négatives : Métaux et substances passivables
- Lithium ion
 - Composés d'intercalation
- Perspectives



Laboratoire d 'Electrochimie

Industrielle CNAM Paris

SPECIFICITE DES BATTERIES

- Gamme de taille
 - Plomb : 1 à 15 000 Ah
- Disponibilité de l'énergie
- Autonomie
- Souplesse
- Discrétion

Caractéristiques

- Capacités massique et volumique
- Puissance
- Conservation de la charge
- Cyclabilité
- Rendement énergétique



**Laboratoire d 'Electrochimie
Industrielle CNAM Paris**

Préoccupations

- Vitesse de recharge
- Robustesse
- Sécurité
- Prix
- Vieillessement, état de charge
- Recyclage

Constitution des batteries

- Boîtier (une boîte noire avec deux bornes : + et -)
- Collecteurs de courant, conducteurs électroniques, doivent résister à l'agressivité du milieu : Al passivé, Ni passivé, plomb durci...
- Masses actives volumiques, conductrices électroniques et ioniques
 - Nécessité d'une double percolation ionique et électronique, conservée au cours des cyclages. Intérêt des systèmes Redox solides (électrodes de deuxième espèce)
 - Capacité surfacique très dépendante des conductivités
 - Rôle des liants polymères
- Masse active positive (accepte les électrons)
- Masse active négative (donne les électrons)
- Séparateur et électrolyte (Conducteur exclusivement ionique)
 - Rôle des matériaux polymères poreux, pores submicroniques

Constitution des batteries

- Masse active positive (accepte les électrons)
 - Oxydes (thermiquement instables), conducteurs électroniques
 - PbO_2 , NiOOH , CoO_2 , MnO_2
 - Ils sont en quelque sorte une forme solide de l'oxygène, leur potentiel Redox est voisin de, ou supérieur, à celui de l'oxygène, mais souvent un seul faraday par O_2
- Masse active négative (donne les électrons)
 - Métal ou matériau **passivable**
 - L'hydruire métallique est en quelque sorte une forme solide de l'hydrogène, de potentiel Rédox voisin de celui de l'hydrogène
- Electrolyte et Séparateur (Conducteurs exclusivement ionique)

Masses actives positives

- Potentiel Redox élevé, limité par la stabilité de l'électrolyte.
- Composés d'insertion, assurent une bonne cyclabilité, et réversibilité. Structures lamellaires ou canalaies. Insertion de protons (NiOOH) ou d'ions lithium(LiMO_2), M : Co, Ni, Mn
- Oxydes métalliques, thermiquement instables, potentiel voisin de celui de l'oxygène,
- Métaux à valence variable, cela permet une certaine conduction électronique, souvent insuffisante, addition de conducteurs électroniques
- Oxydes mixtes : phosphate de fer lithié, silicate, fluorovanadates..., nanostructurés pour permettre la conduction électronique et ionique. Plus stables thermiquement

Types de Batteries

- Batteries au plomb
 - Démarrage, traction, secours (étanche)
- Batteries alcalines
 - Cd/NiOOH, MH/NiOOH, H₂/NiOOH, Zn/NiOOH, Zn/AgO
- Batteries lithium
 - Lithium-ion -Lithium polymère - Phosphate de fer lithié
- Batteries chaudes
 - Na/NiCl₂ (Zébra), Na/S, Li-Al/ FeS

Présentation

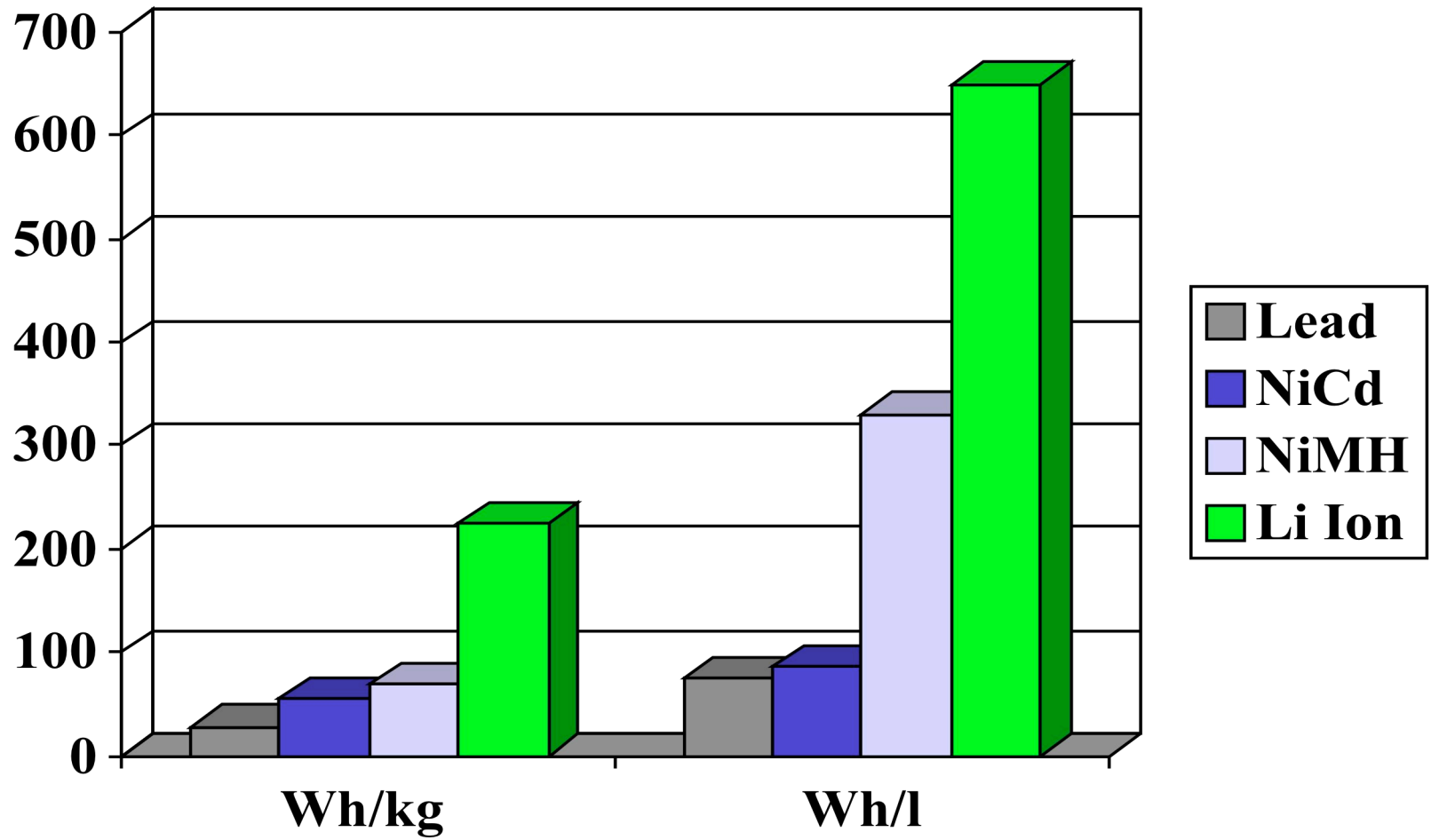
- Constitution
- Comparaison des systèmes commerciaux
- Batteries au plomb
- Batteries alcalines
- Batteries lithium ion
- LiFePO_4

Qualités et limites des accumulateurs électrochimiques

Couple	Wh/kg	Wh/dm ³	Puissance	Cyclabilité
Pb/H ₂ SO ₄ /PbO ₂ Tubulaire	30-40	70-100	Moyenne	Modérée à bonne
Cd/KOH/NiOOH	40-60	120-160	Elevée	Très bonne
MH/NiOOH	50-80	150-200	Modérée à bonne	Modérée à bonne
H ₂ /NiOOH	60-70	60-90	Bonne	Excellente
Zn/AgO	80-120	200-300	Excellente	Mauvaise
Na/NiCl ₂ zébra	80-120	140-150	Modérée	Bonne
Li-ion	100-200	200-400	Modérée à bonne	Bonne

Accumulateurs : situation actuelle

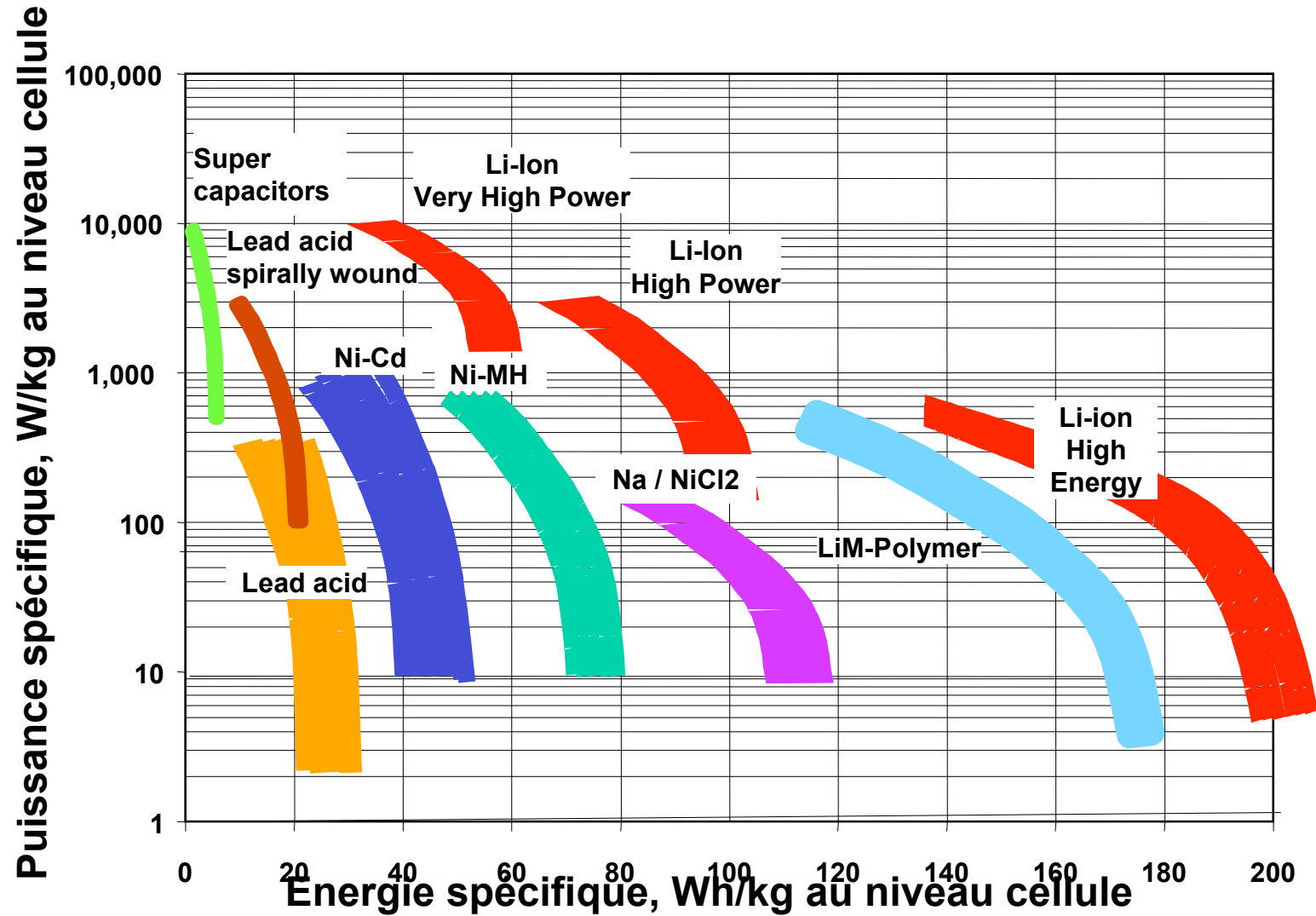
Energies massique et volumique



from G. Caillon, SAFT, 2008

Accumulateurs : situation actuelle

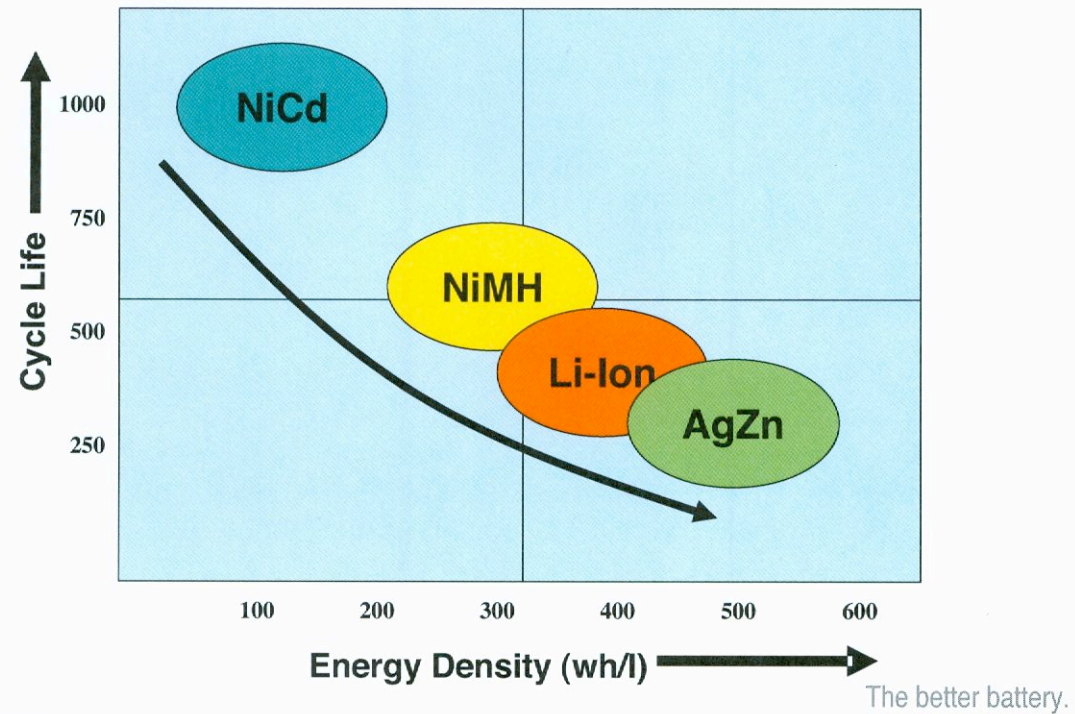
Puissance vs. énergie



from G. Caillon, SAFT, 2008

Rechargeable Battery Technologies For Consumer Electronics
Trend Toward Higher Energy Density & Shorter Cycle Life

Zpower



Notebook Battery Comparison

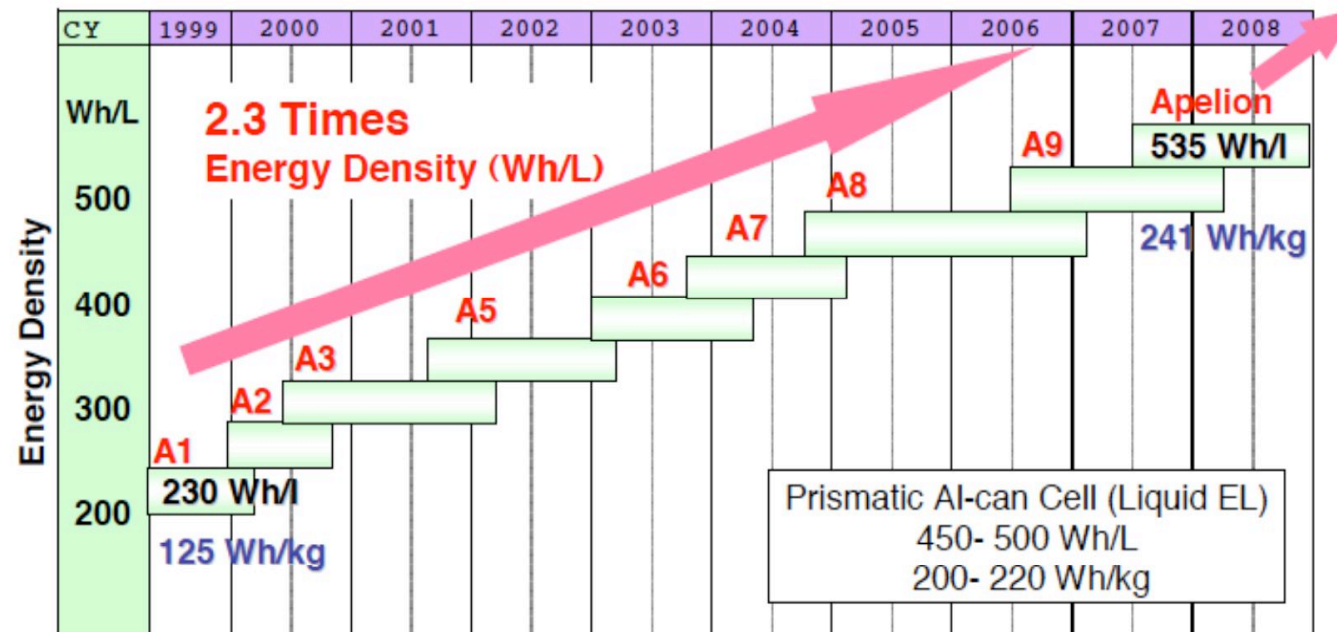
	Prismatic Lithium Ion	Silver-Zinc
Rating capacity	43.2 Wh	52.2 Wh
Rating spec per cell	2.0 Ah / 3.6 V	5.8 Ah / 1.5V
Cell configuration	3S2P	6S1P
Cell dimension	10 x 34 x 50 mm	10 x 34 x 50 mm
Battery weight	300 g	402 g
Charge algorithm	CC + CV	CC + CV
Charge voltage (CV)	12.6 V	11.7 V
Charge current (CC)	1.7 A	1.2 A
Discharge cutoff	8.4 V	7.2 V
Charge time	3 Hrs	~4 Hrs
Cycle life	250 – 300 cycles	250 cycles
Safety	Flammable	Non-flammable

The better battery.

Présentation

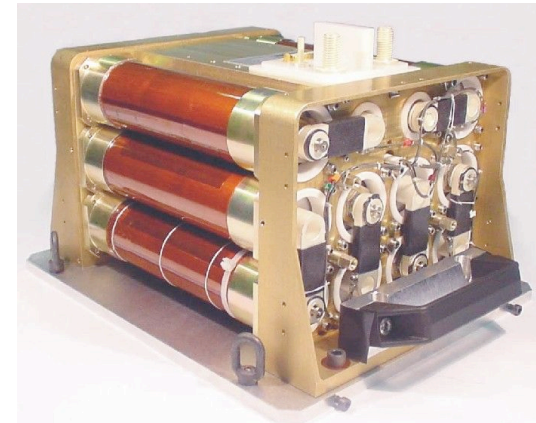
- Constitution
- Comparaison des systèmes commerciaux
- Batteries au plomb
- Batteries alcalines
- **Batteries lithium ion**
- LiFePO_4

Energy Density Evolution of Sony LIPB



**Developing New Polymer Technologies
for Future Capacity Progress**

La technologie Li ion



Lithium Ion Industriel, série VE: Energie

- Eléments de forte énergie: 20 à 40 Ah

150Wh/kg

Elément		VL E	VL 27 M
Tension moyenne	V	3.55	3.55
Capacité C/3	Ah	45	27
Dimensions (→ / h)	mm	54 / 222	54 / 163
Masse	kg	1.07	0.77
Energie Specifique	Wh/kg	150	130
Puissance spécifique déchargé à 80%	W/kg	420	550
Densité d'énergie	Wh/dm ³	310	275



- Applications: batteries de traction (VE), stationnaires (Telecom), Espace (satellites)..

Lithium Ion Industriel, série VP: Puissance

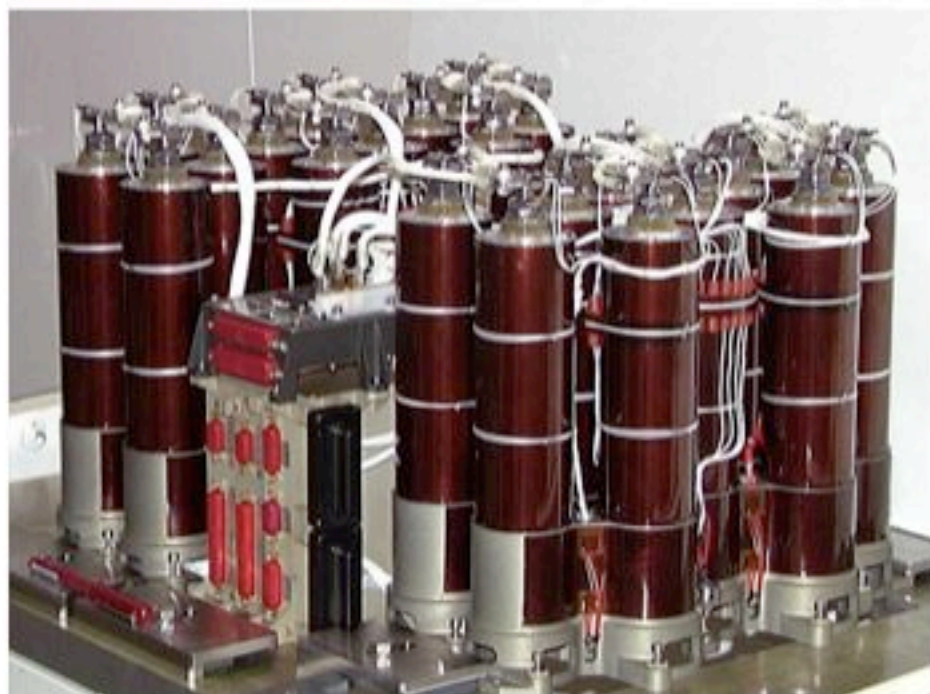
- **Eléments de forte Puissance**
1300W/kg à >2500W/kg

Eléments		VL 8P	VL16 P
Tension moyenne	V	3.6	3.6
Capacité à C/3	Ah	8	16
Puissance à mi-décharge	W	513	904
Dimensions (→ / h)	mm	47 / 104	47/178
Masse	kg	0.38	0.67
Energie spécifique	Wh/kg	75	85
Puissance spécifique	W/kg	1350	1350
Densité d'énergie	Wh/dm ³	158	186
Densité de puissance	W/dm ³	2850	2900



- **Applications: Véhicules Hybrides (VE), Stationnaire (UPS)...**

Batterie pour satellite



Satellite géostationnaire (GEO)

Énergie de 3 à 20 KWh

Durée de vie 15 ans

1500 cycles a 80 % de DOD

Satellite orbite basse (LEO)

Énergie de 3 à 6 KWh

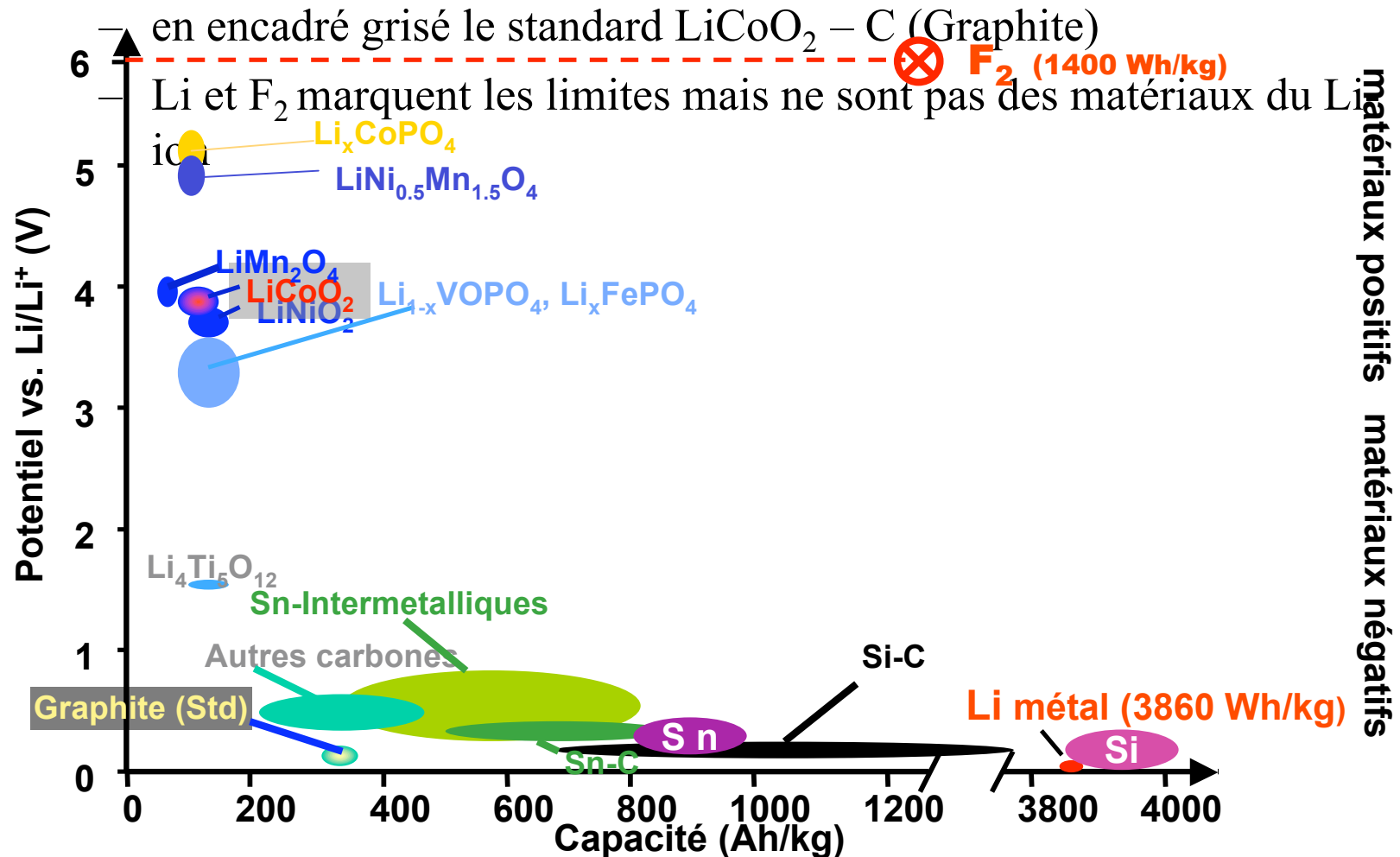
Durée de vie 5 ans

30 000 cycles a 20 % de DOD

Quels matériaux pour progresser

Diagramme V vs. Ah/kg, (G. Caillon Saft)

- Matériaux du Li rechargeable (état déchargé sauf Li et F₂) : un large éventail



Masse active négative

- Mauvaise cyclabilité du lithium métal
- Insertion dans le carbone,
- graphite LiC_6 , passivé
 - Capacité théorique 340 mAh/g
- Alliages de lithium, Al, Si, Sn,...
 - Capacités théoriques > 1000 mAh/g, mais variations volumiques considérables, masses composites.
 - Exemple : B. Scrosati, Batteries 2008, Nice
- Conversion d'oxydes, nitrures, phosphures de métaux de transition
 - Objectif 1000 mAh/g, bien cyclable
 - Il ne sert pas à grand chose d'augmenter la capacité de la masse négative si la capacité de la positive reste limitée à 150 mAh/g

Sn-C composite electrode

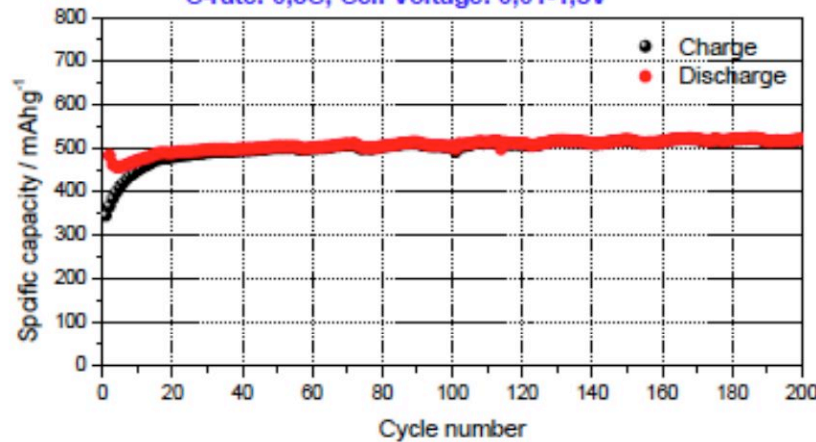
Cycling response in a Li / EC:DMC 1:1 LiPF₆ cell

Cell configuration:

Li / EC:DMC 1:1 LiPF₆ 1M / W.E.

W.E.: 80% (Sn-C), 10% PVdF 6020, 10 % SP

C-rate: 0,8C, Cell Voltage: 0,01-1,5V



*good capacity and
extraordinary cycle life!*

By buffering the volume variations, the carbon matrix succeeds in preventing either the particle growing and the mechanical failure of the electrode:
a capacity of 500mAh/g is delivered with no fading for a life exceeding 200 cycles.

Masse active positive

- Oxydes métalliques
 - LiCoO_2 standard et analogues Li MO_2 ,
 - Lamellaires, bonne cyclabilité sur près de 1 Faraday
 - Instables à chaud à l'état chargé, Li_2CO_3 protecteur
 - tension limitée par la stabilité de l'électrolyte à 4,2 V.
- Phosphates métalliques
 - Ex : LiFePO_4 , stable à chaud, bon conducteur ionique
 - Mauvais conducteur électronique, coating en carbone
- Fluorovanadates, Conversion (Ex: FeF_3), soufre, organiques, O_2
 - Dépasser 1 faraday par mole.

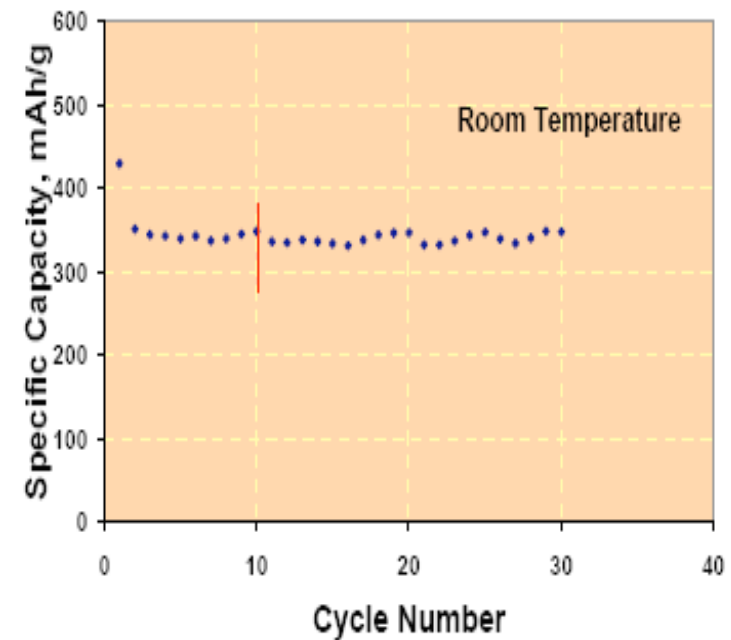
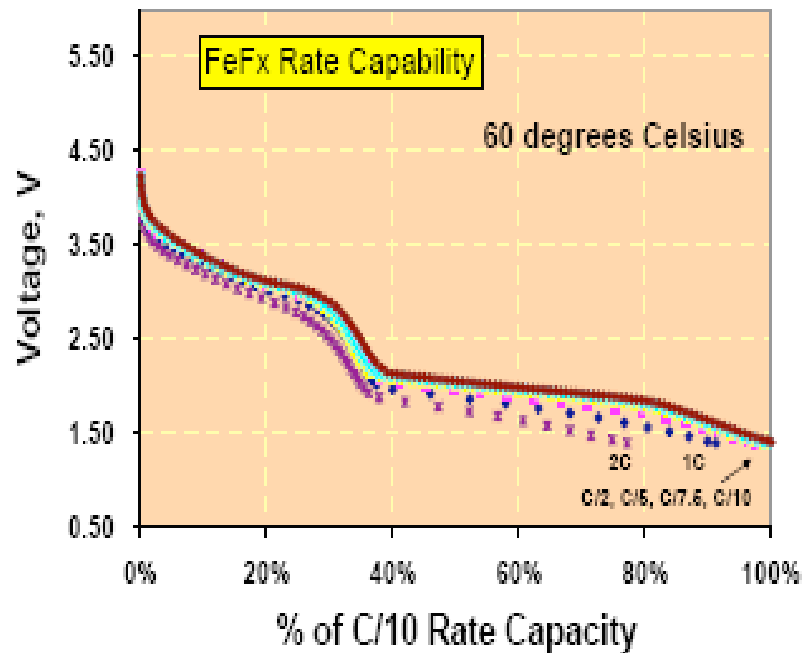
Masses actives positives

Glen Amatucci

Table 1. Capacity and energy values for FeF_x and several popular cathode materials

Popular Cathode Materials	Specific Capacity mAh/g	Specific Energy Wh/kg
LiCoO_2	140	504
$\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$	165	600
$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	180	650
LiMn_2O_4	100	360
LiFePO_4	150	495
FeF_3	820	1783

Conversion du fluorure ferrique



Présentation

- Constitution
- Comparaison des systèmes commerciaux
- Batteries au plomb
- Batteries alcalines
- Batteries lithium ion
- LiFePO₄

PHET®

World PAT. C-LiFePO₄, Lithium Iron Phosphate Battery
World PAT. Fault-Tolerant DOSBAS® Prismatic Battery

<http://www.phet.com.tw> E-mail: sales@phet.com.tw



24V □Ah SYSTEM

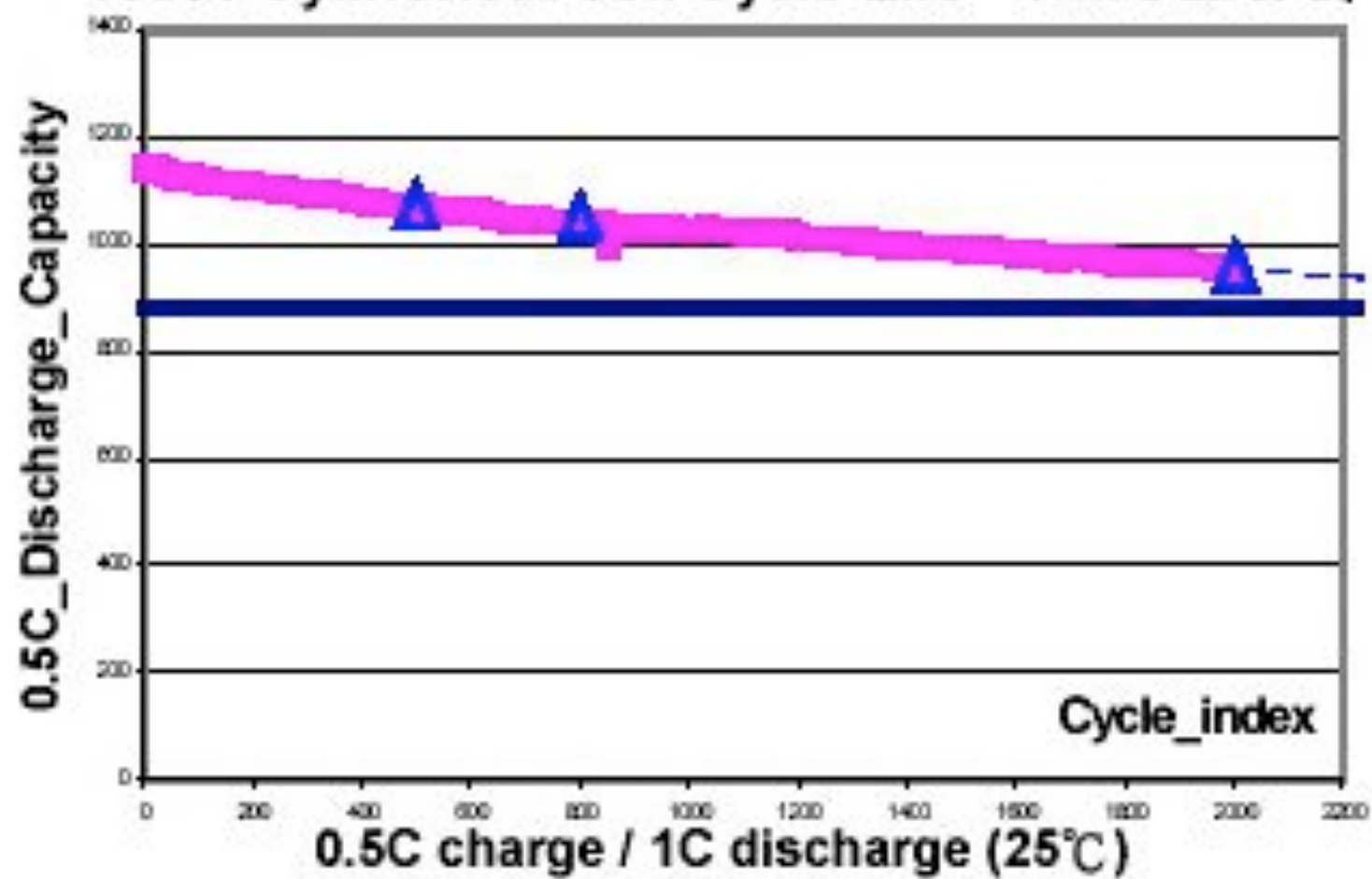
12V □Ah SYSTEM

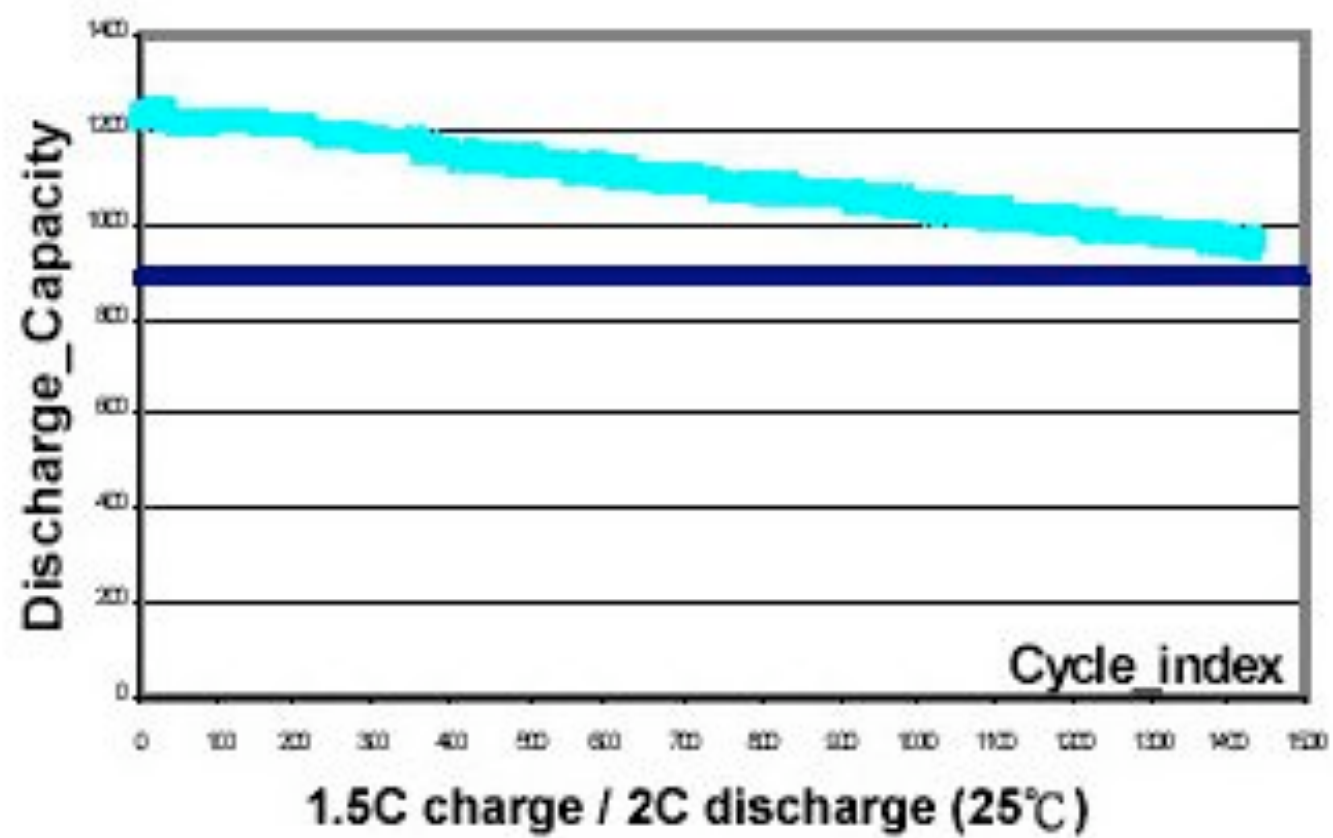


Item No. Cell Type	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
BP1100-08(A)	3.2V 132Ah	3.2V 88Ah	3.2V 78Ah	3.2V 66Ah	3.2V 62Ah	3.2V 57Ah	3.2V 53Ah	3.2V 46Ah	3.2V 44Ah	3.2V 40Ah	3.2V 35Ah	3.2V 31Ah	3.2V 26Ah	3.2V 22Ah
PE1150	3.2V 138Ah	3.2V 92Ah	3.2V 83Ah	3.2V 69Ah	3.2V 65Ah	3.2V 60Ah	3.2V 56Ah	3.2V 51Ah	3.2V 46Ah	3.2V 42Ah	3.2V 37Ah	3.2V 32Ah	3.2V 28Ah	3.2V 23Ah
GE1200	3.2V 144Ah	3.2V 96Ah	3.2V 87Ah	3.2V 72Ah	3.2V 67Ah	3.2V 63Ah	3.2V 58Ah	3.2V 53Ah	3.2V 48Ah	3.2V 44Ah	3.2V 39Ah	3.2V 34Ah	3.2V 29Ah	3.2V 24Ah
EP1500-07B	3.2V 180Ah	3.2V 120Ah	3.2V 108Ah	3.2V 90Ah	3.2V 84Ah	3.2V 78Ah	3.2V 72Ah	3.2V 66Ah	3.2V 60Ah	3.2V 54Ah	3.2V 48Ah	3.2V 42Ah	3.2V 36Ah	3.2V 30Ah
Total Cells	120	80	72	60	56	52	46	44	40	36	32	28	24	20
WEIGHT (APPROX.)	7.2KG	4.85KG	4.5KG	3.94KG	3.72KG	3.46KG	3.16KG	2.88KG	2.66KG	2.4KG	2.18KG	1.94KG	1.68KG	1.48KG
SIZE (APPROX.) H×W×T (mm)	418×158×97	418×158×67	381×158×67	328×158×67	310×158×67	292×158×67	274×158×67	254×158×67	236×158×67	217×158×67	199×158×67	180×158×67	163×158×67	144×158×67

※PHET® reserves all rights to change the wording and specification without prior notice.

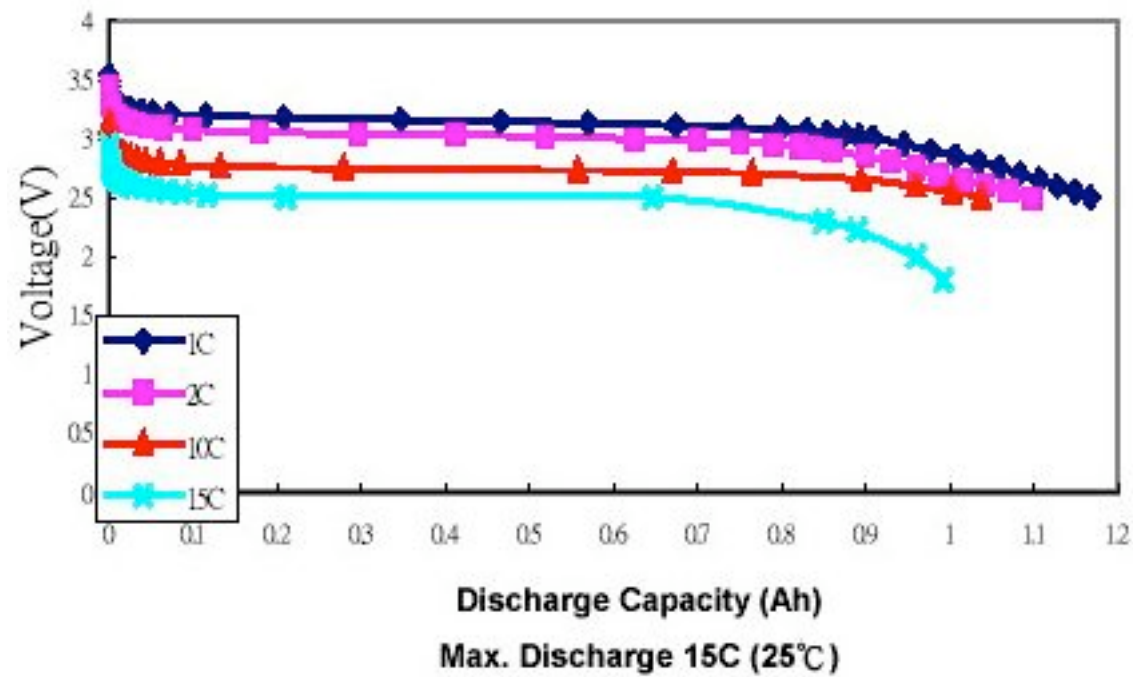
18650 Cylindrical Cell Cycle Life PAT. C-LiFePO₄





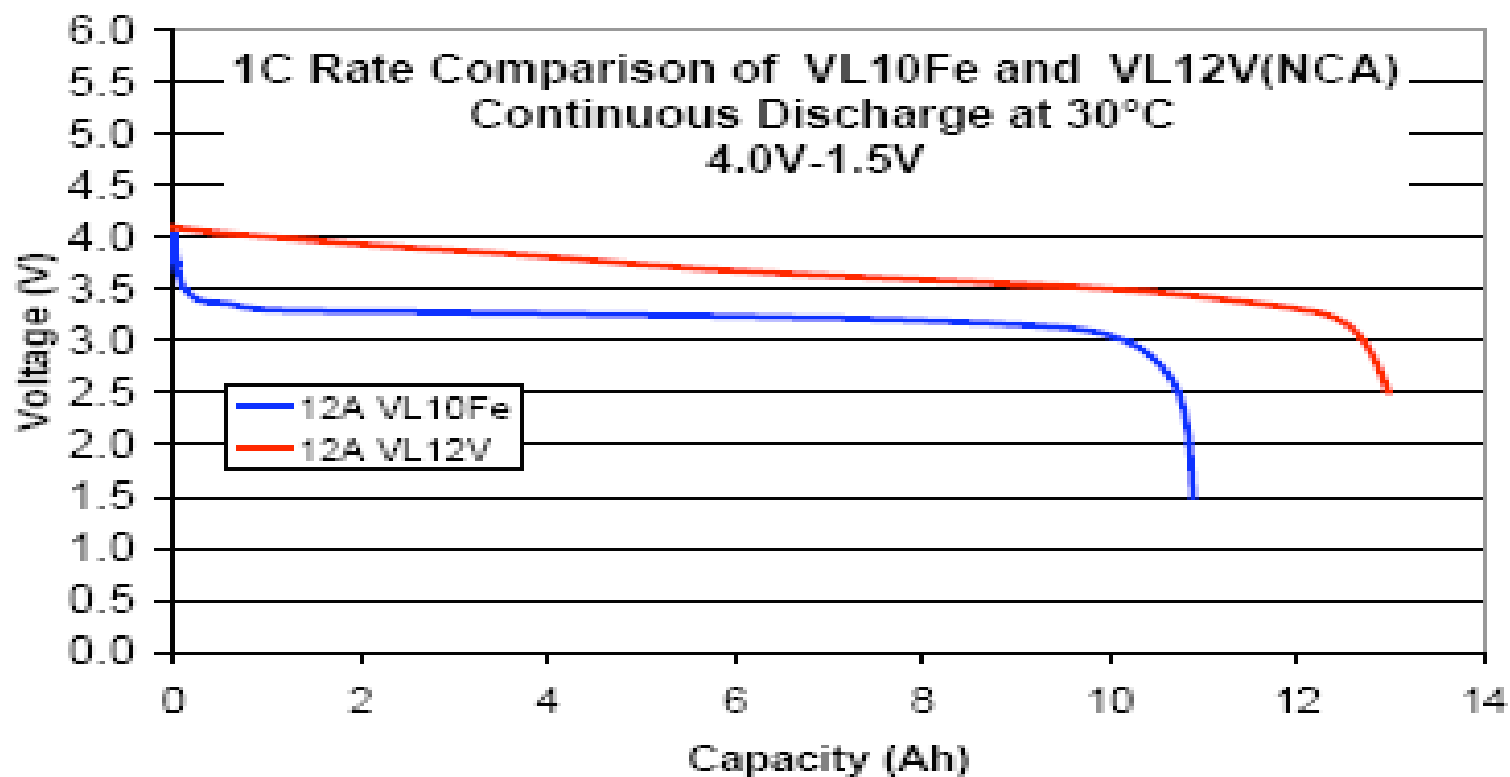
18650 Cylindrical Cell PAT. C-LiFePO₄

Discharge Cap. vs. Voltage (1.5C charge / nC discharge)



ELEMENT SAFT DE 10 Ah

$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, et LiFePO_4



Fundamental Chemistry of Sion Power Li/S Battery

Yuriy Mikhaylik

Sion Power Corporation, 9040 South Rita Road, Tucson,
Arizona, 85747, USA

Sion Power Li-S Rechargeable Cells

Weight 14 - 16 g

Dimensions 52 x 38 x 10 mm

Capacity 2.4 – 2.8 Ah

Voltage 2.1 V

Specific energy 350 - 380 Wh/kg



January 9-12, 2006

IBA-HBC 2006 Waikoloa, Hawaii



Li-S Energy Density & Cycle Life Evolution

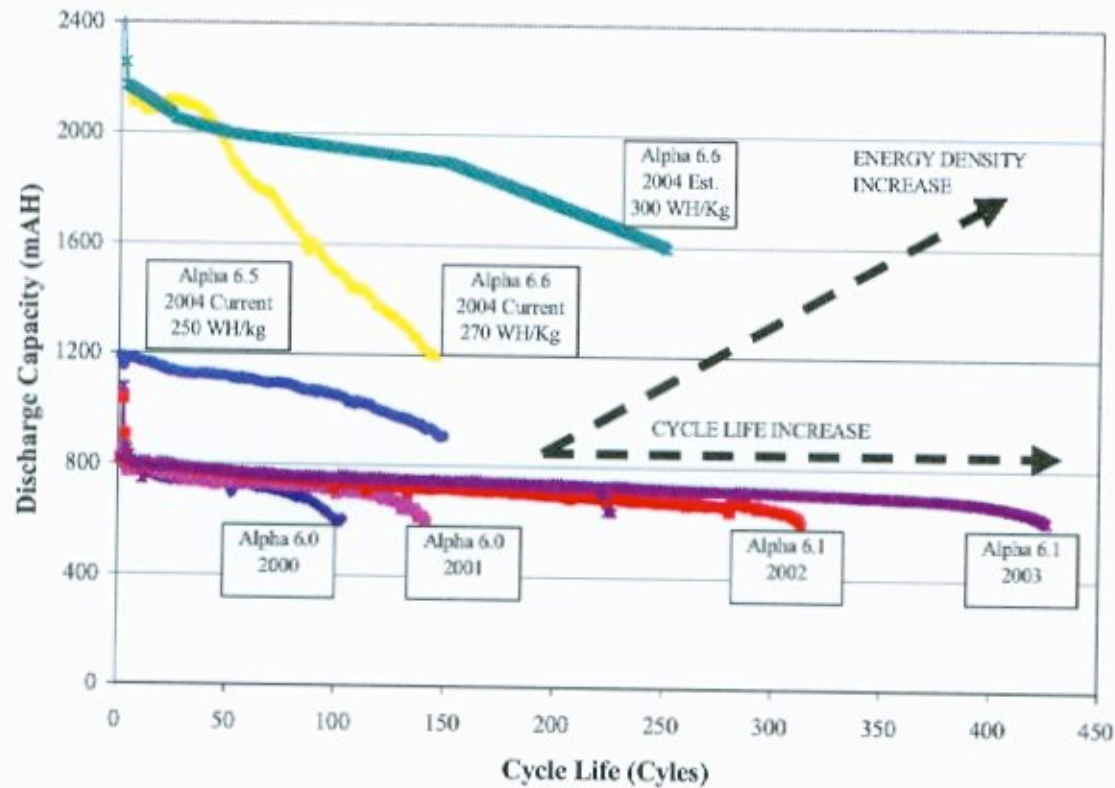


Figure 2: Multi-generation Evolution of Li-S Performance

CONCLUSIONS

- Les accumulateurs au plomb sont les systèmes commercialement disponibles, offrant les plus fortes capacités; $\leq 15\ 000$ Ah. Les batteries tubulaires cyclent bien. Attention à l'hydrogène.
- Les accumulateurs alcalins sont attirants pour leur puissance, leur cyclabilité et leur robustesse.
- Les accumulateurs Li - ion présentent les meilleures énergies massiques mais nécessitent un contrôle électronique fiable. Ils sont encore peu utilisés en systèmes de forte capacité.
- La version LiFePO₄ aurait toutes les qualités : sécurité, puissance, bonne capacité, robustesse. Elle commence à pénétrer le marché.
- Merci de votre attention !