

Patrice Simon,
 Université Paul Sabatier, Toulouse, France



Réseau sur le stockage
 électrochimique de l'énergie



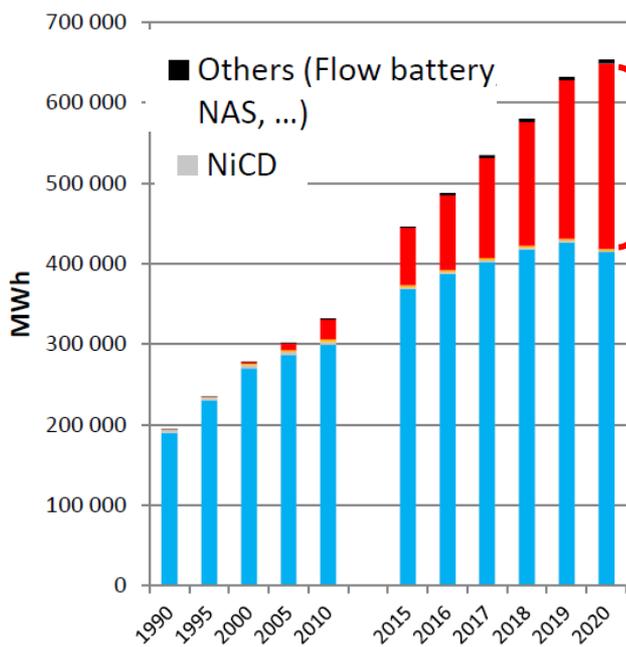
INSTITUT DE FRANCE
 Académie des sciences



UNIVERSITÉ
 TOULOUSE III
 PAUL SABATIER

Université
 de Toulouse

1. *Marché mondial des batteries en 2021*



■ Lead Acid

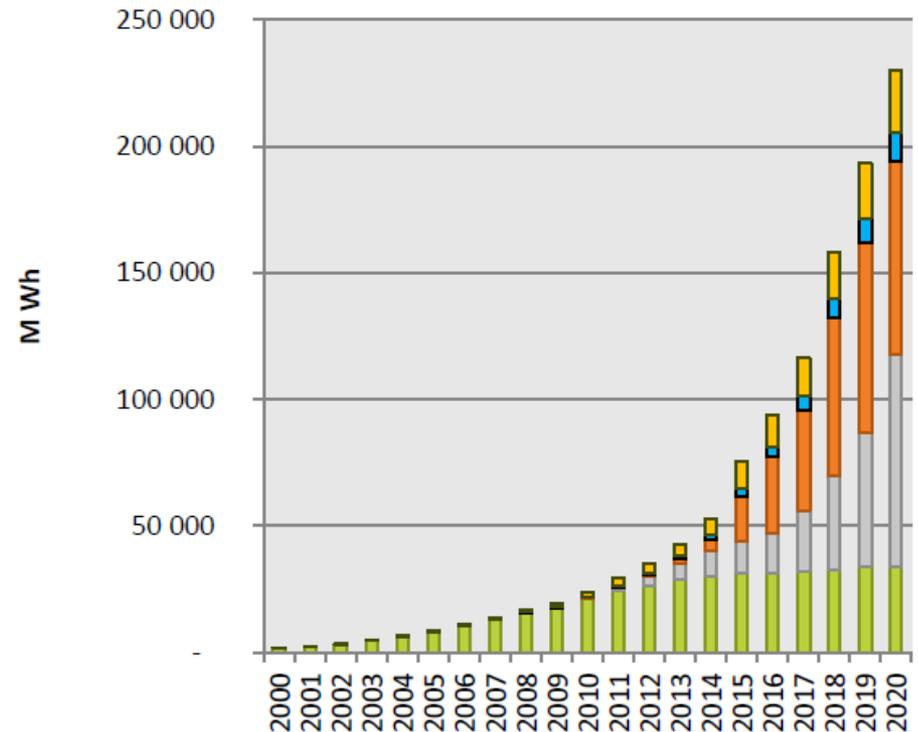
→ domine largement le marché

■ Li-ion

→ Plus forte croissance et investissements

Batteries Li-ion en 2020 :

- 235 GWh
- 70% pour mobilité
- 15% pour électronique
- 5% industriel + réseau
- 10% autres



1.2 Les Chimies Li-ion : résumé

	Matériaux (+)	Abréviation	Avantages	Inconvénients
	LiCoO ₂	LCO	Energie	Sécurité, coût
*	Li(Ni, Co, Al) O ₂	NCA	Energie +	Sécurité, coût
	LiMn ₂ O ₄	LMO	Energie, coût, sécurité	Longévité faible
*	Li(Ni, Mn, Co) ₂ O ₂	NMC	Energie +	Sécurité
*	LiFePO ₄	LFP	Sécurité, coût	Energie plus faible

	Matériaux (-)	Abréviation	Avantages	Inconvénients
*	Carbones (graphite/amorphe)	LiC₆	Légèreté, REX	sécurité
	Titanates	LTO	Longévité, sécurité, puissance	Energie, cout
*	Alliages métalliques	Sn, SiC...	Energie	Longévité – Cyclage (développement)

Aucune chimie ne satisfait toutes les exigences

2. Le Réseau sur le stockage électrochimique de l'énergie : 2011



Direction : J.-M. Tarascon , P. Simon



De la recherche amont vers l'industrie

LABEX STORE EX I, II

17 laboratoires



Club d'Industriels : 18 membres



Centre de Transfert Technologique : 3 partenaires



2. Le RS2E : thématiques de recherche

METAL-ION AVANCÉ (Na, Li...)

Coordinateurs : Laurence Croguennec - ICMCB & Romain Berthelot - ICGM



DETECTION ET AUTOREPARATION

Coordinateur : Juan Pelta – LAMBE



ECO-CONCEPTION ET RECYCLAGE

Coordinateur : Philippe Barboux – IRCP



STOCKAGE CAPACITIF

Coordinateurs : Patrice Simon – CIRIMAT & Frédéric Favier - ICGM



AXES TRANSVERSES

S. Laruelle, LRCS

SECURITE

Stéphane Laruelle - LRCS



THEORIE

Mathieu Salanne - PHENIX
Marie-Liesse Doublet - ICGM

M. Salanne, SU
M.L. Doublet, ICGM

L. Stievano, ICGM

PLATEFORMES ANALYTIQUES

Lorenzo Stievano - ICGM



UNITE

PRE-TRANSFERT
Mathieu Morcrette - LRCS

M.Morcrette, LRCS

A. Grimaud, CSE
P.L. Taberna, CIRIMAT

INTERFACES

Alexis Grimaud - CSE



Unité de PRE-TRANSFERT

(prototypage batteries, sécurité, up-scaling...)



2. Le RS2E : les TASK-FORCES

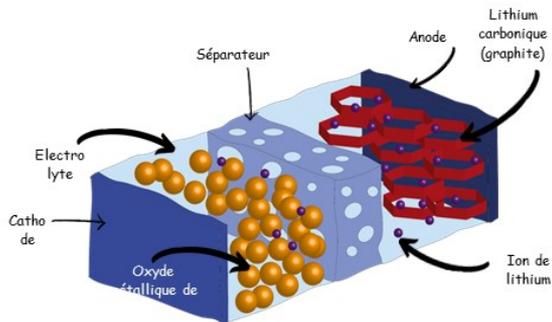
"Tout-Solide"



Animé par Jean-Marie Tarascon.
Engouement international (industriels,
gouvernements...)



Bentley Eyeing Solid-State Batteries For Electrification Strategy



"Recyclage"



EU could ban dirty battery imports, says Commission VP

By Sam Morgan | EURACTIV.com

9 déc. 2019 (updated: 10 déc. 2019)

Elon Musk wants cobalt out of his batteries — here's why that's a challenge

Everyone wants to cut out cobalt, but doing so creates performance and safety problems

By Angela Chen | @chengela | Jun 21, 2018, 1:41pm EDT



Réseau sur le stockage électrochimique de l'énergie

2. Le RS2E en quelques chiffres

UN BUDGET ANNUEL DE
8 M€

125 chercheurs

+ **80** DOCTORATS ET
POSTDOCTORATS FINANCÉS

+ **120** PUBLICATIONS
SCIENTIFIQUES PAR AN



• **5500 m²**, 4 floors, in Amiens

24 FAMILLES DE
BREVETS ACTIVES

2 SPIN-OFFS



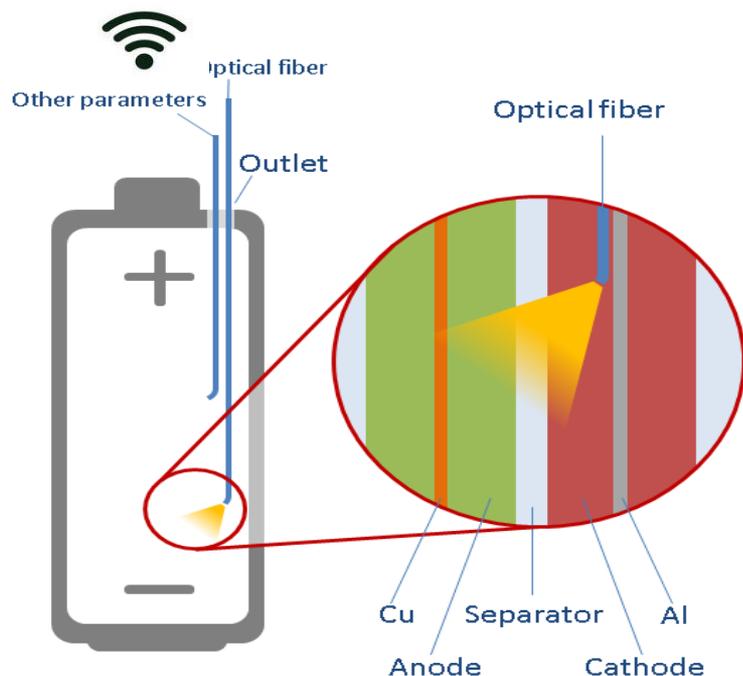
Assemblage batteries 18650 :
Reproductibilité et qualité

10 THÉMATIQUES

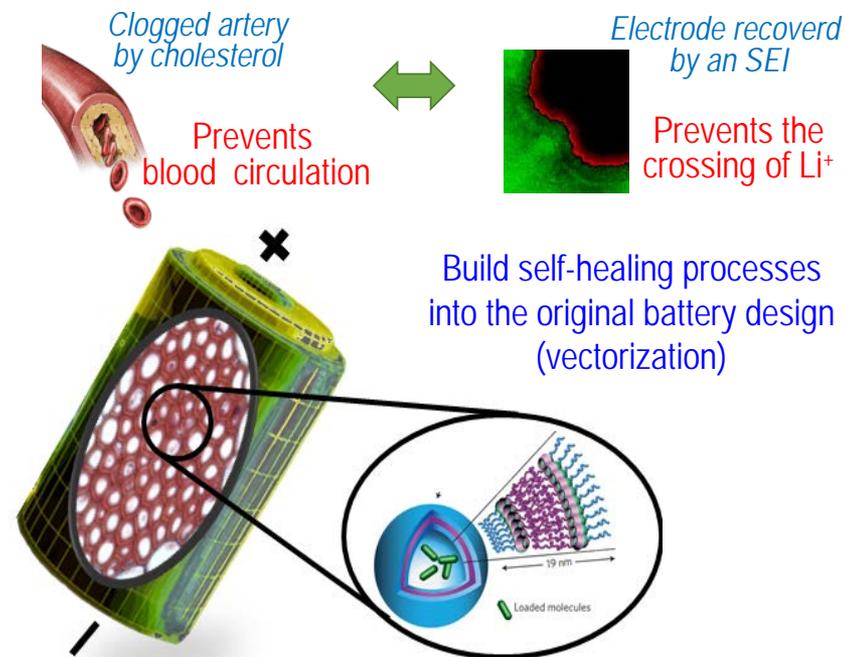
DE RECHERCHES
autour des batteries

#1 Sensing approach for monitoring SOH of batteries – Self-healing

SENSING



SELF-HEALING

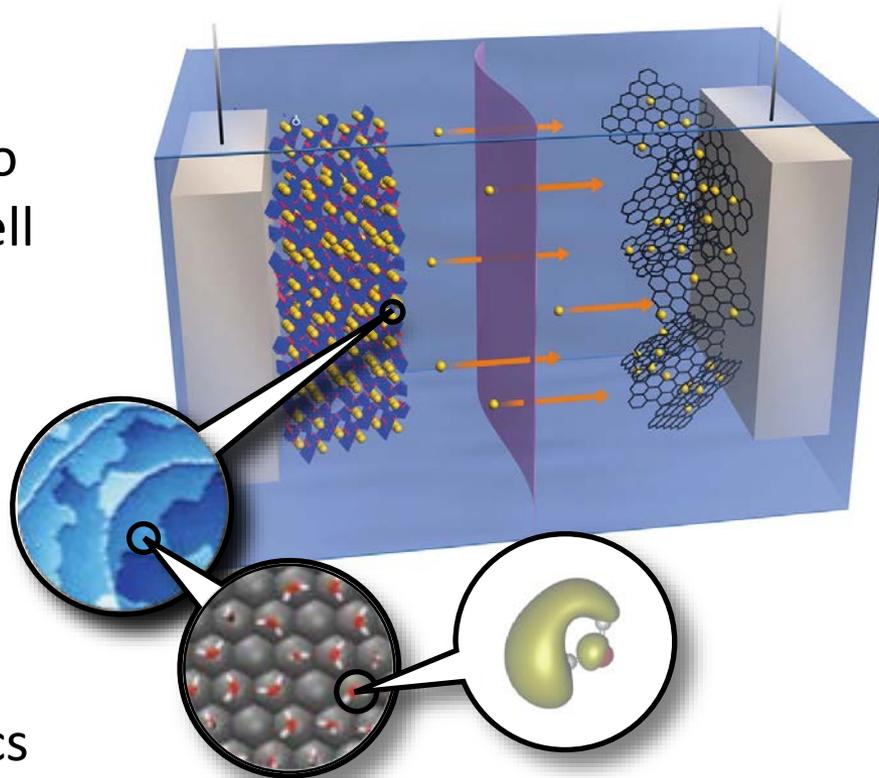


#2 Theory: methodological developments at all the scales

Multi-scale platform up to
the full electrochemical cell

Application to M-air

Yin et al., JPC Lett. 2017



Molecular dynamics
with constant potential electrodes

Merlet et al., Nature Mater. 2012

Electronic structure:
Prediction of the cell voltage from
the Madelung field

Saubanère et al., Nature Commun. 2014

Electrochemical model for modelling Li-ion batteries

M. Petit, J. Calas, J. Bernard, J. Power Sources 479, 2020, 228766

#3 AI: Digital twins of electrode manufacturing



“Play is the highest form of research...”

OUR BATTERY PILOT LINE IN AMIENS



A.A. Franco *et al.*, under submission (2022). Available soon via the ARTISTIC & UPJV webpages.

PLUS DE VIDÉOS

GAMIFICATION OF A DIGITAL TWIN OF OUR BATTERY PILOT LINE



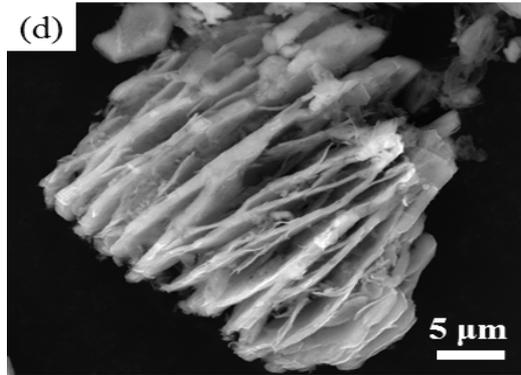
ERC “Artistic”, A. Franco, LRCS-CNRS

#4 Batteries de puissance : carbures métalliques 2D

MXene from molten salt route (750°C): F-free Ti_3C_2 material

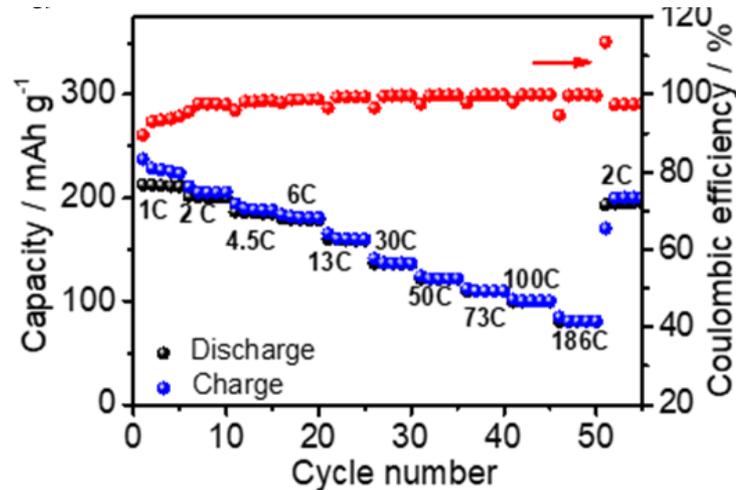
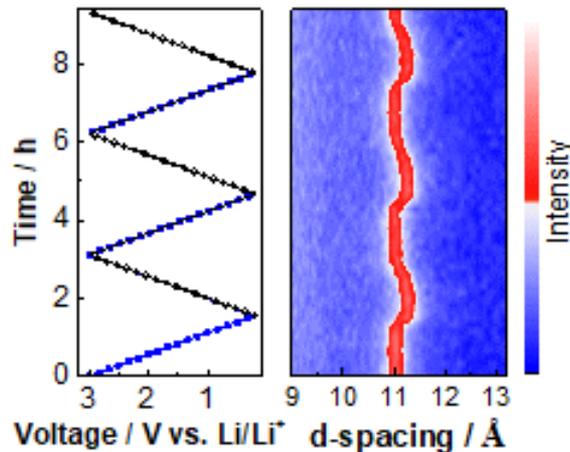


Cl- and O-terminated MXene: $Ti_3C_{1.94}O_{1.71}Cl_{0.77}$

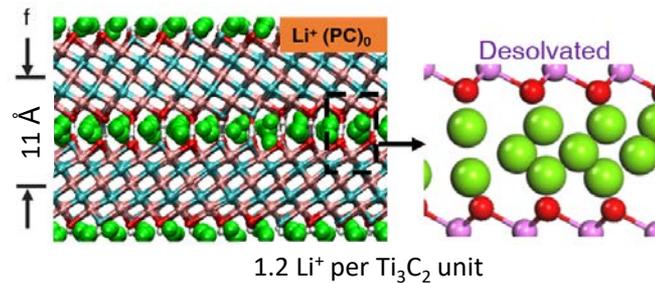


SEM: Lamellar Ti_3C_2

Change of the 002 peak position during cycling

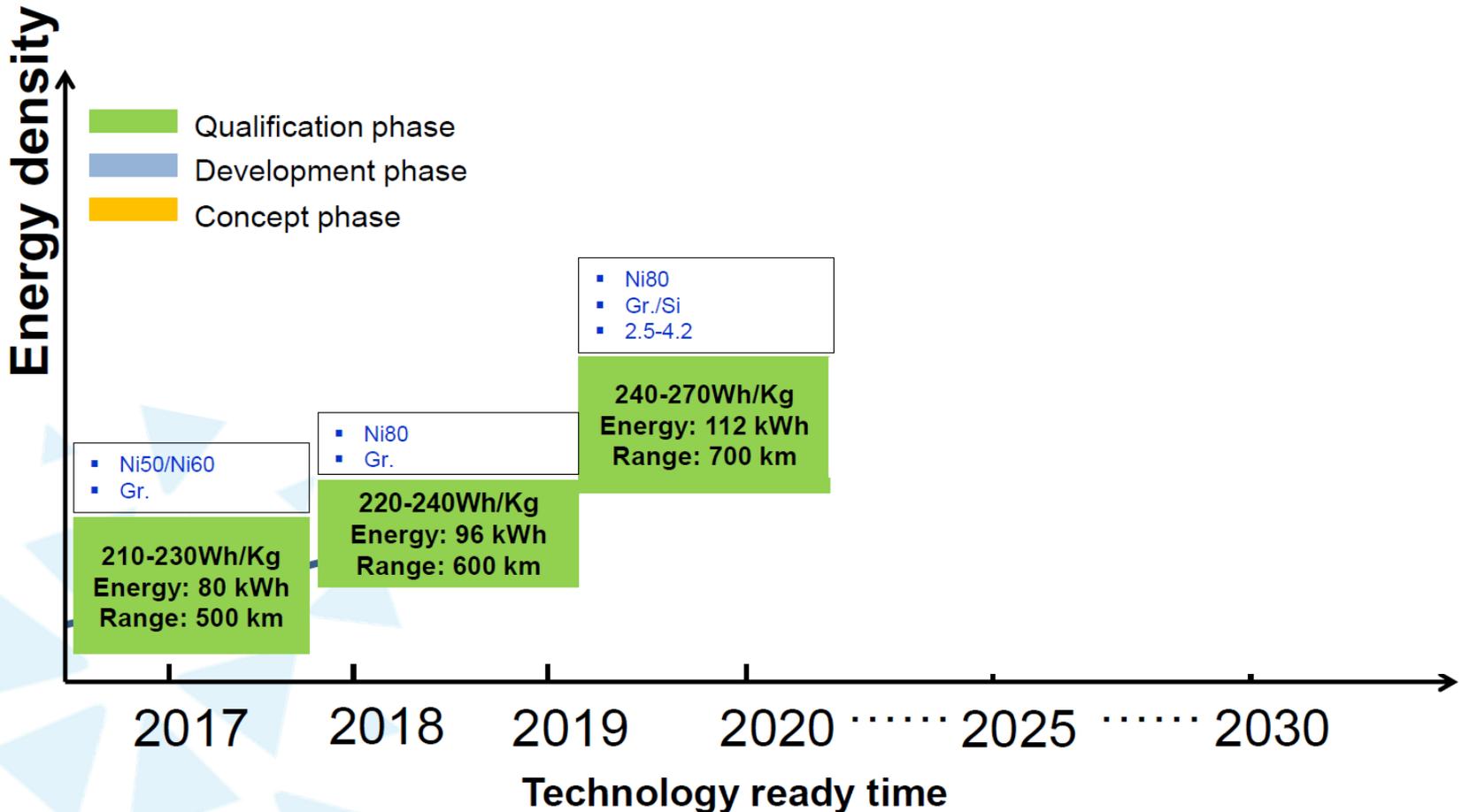


100 mAh/g @100C !



Désolvatation partielle Li^+ est la clé

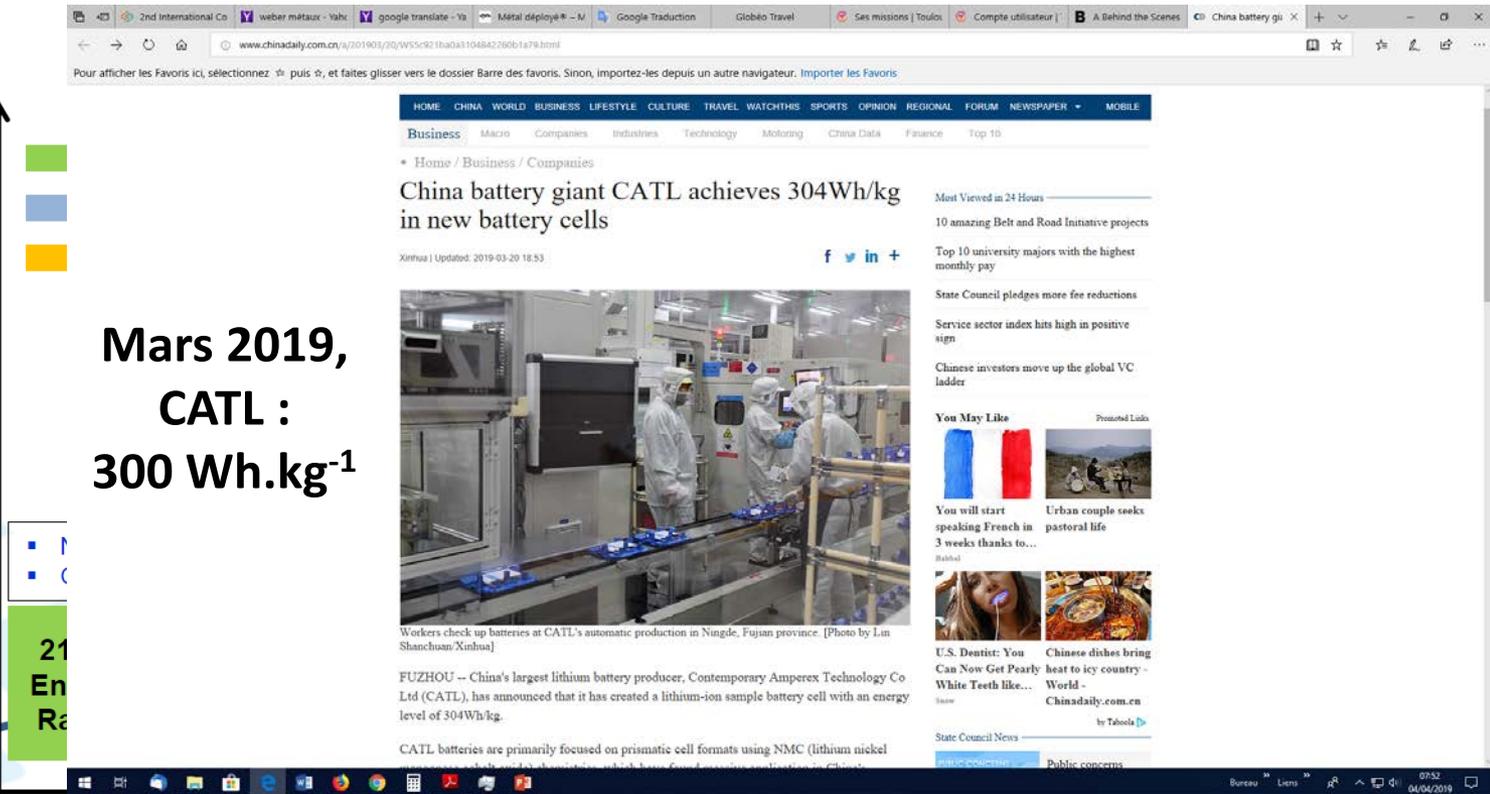
3. Roadmap des technologies (mobilité - EVs)



- ✓ **Enjeu clé : *charge rapide*** (chimie ou technologie) ; 80%C en 20 minutes
→ Thématique : puissance
- ✓ **~ 350 Wh/kg cellule en 2024 réaliste** (270 Wh/kg en 2022 vs 150 Wh/kg 2005)
→ Thématique : Li-ion avancé

3. Roadmap des technologies (mobilité - EVs)

Energy density

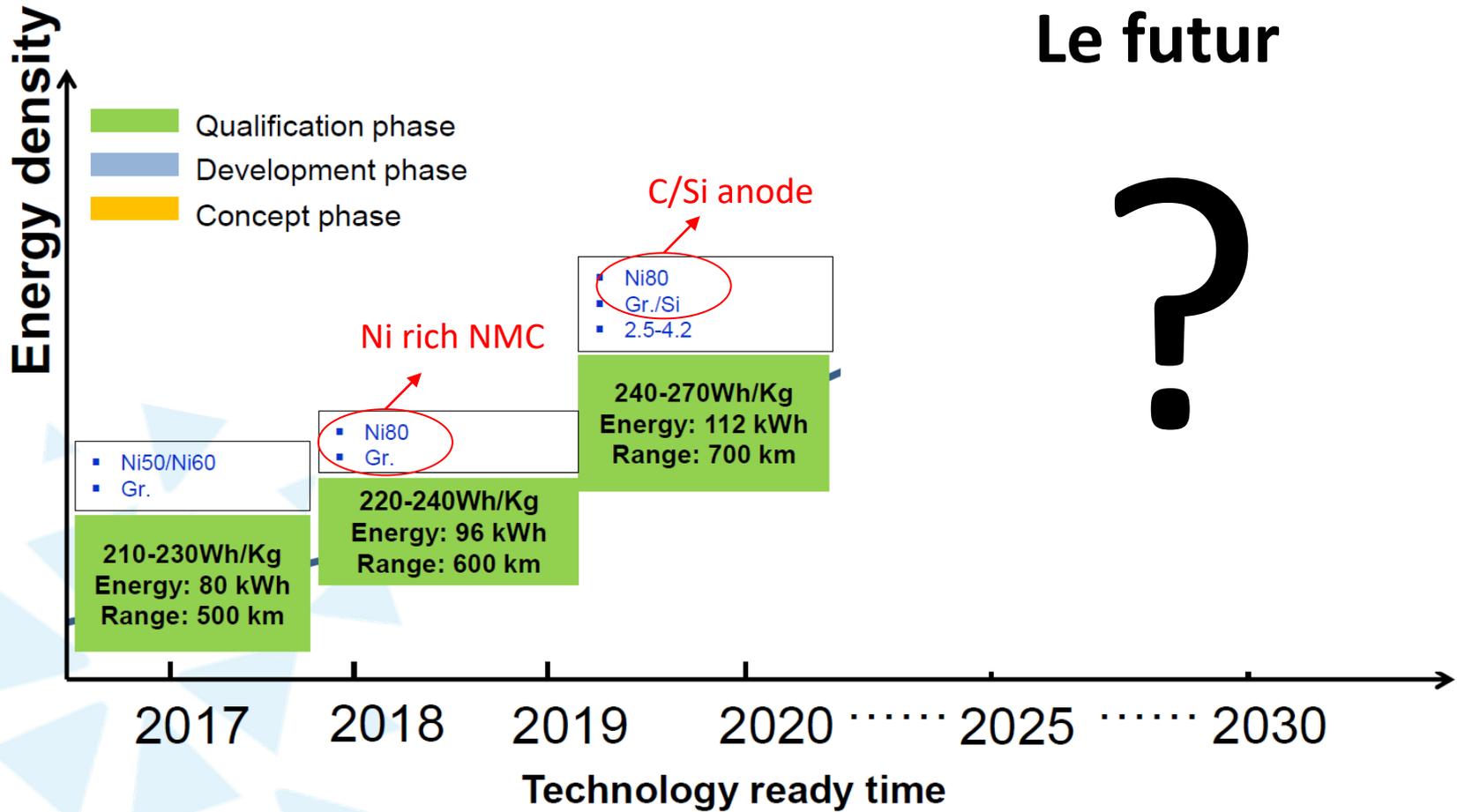


2017 2018 2019 2020 2025 2030

Technology ready time

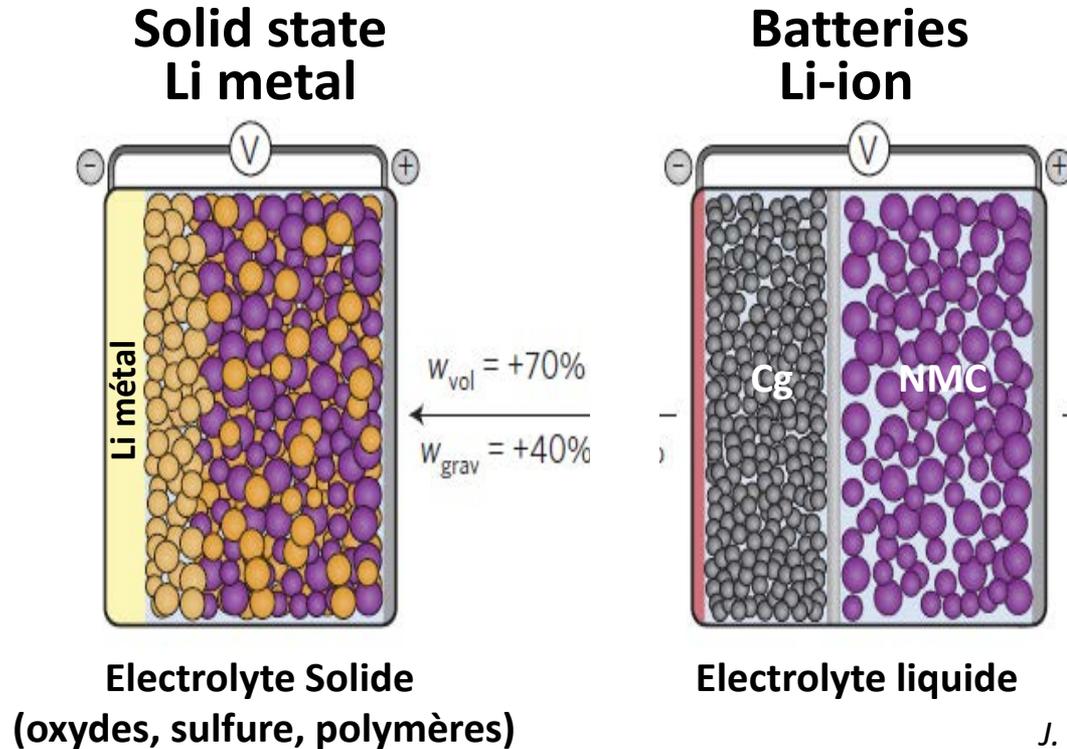
- ✓ Enjeu clé : **charge rapide** (chimie ou technologie) ; 80%C en 20 minutes
→ Thématique : puissance
- ✓ ~ **350 Wh/kg cellule en 2024 réaliste** (270 Wh/kg en 2022 vs 150 Wh/kg 2005)
→ Thématique : Li-ion avancé

3. Roadmap des technologies (mobilité - EVs)



Et au-delà de 350 Wh/kg?

3. Roadmap des technologies : Batteries "Tout Solide"



→ Densité d'énergie augmentée (Wh/L et Wh/kg) avec anode Li métal

Mais :

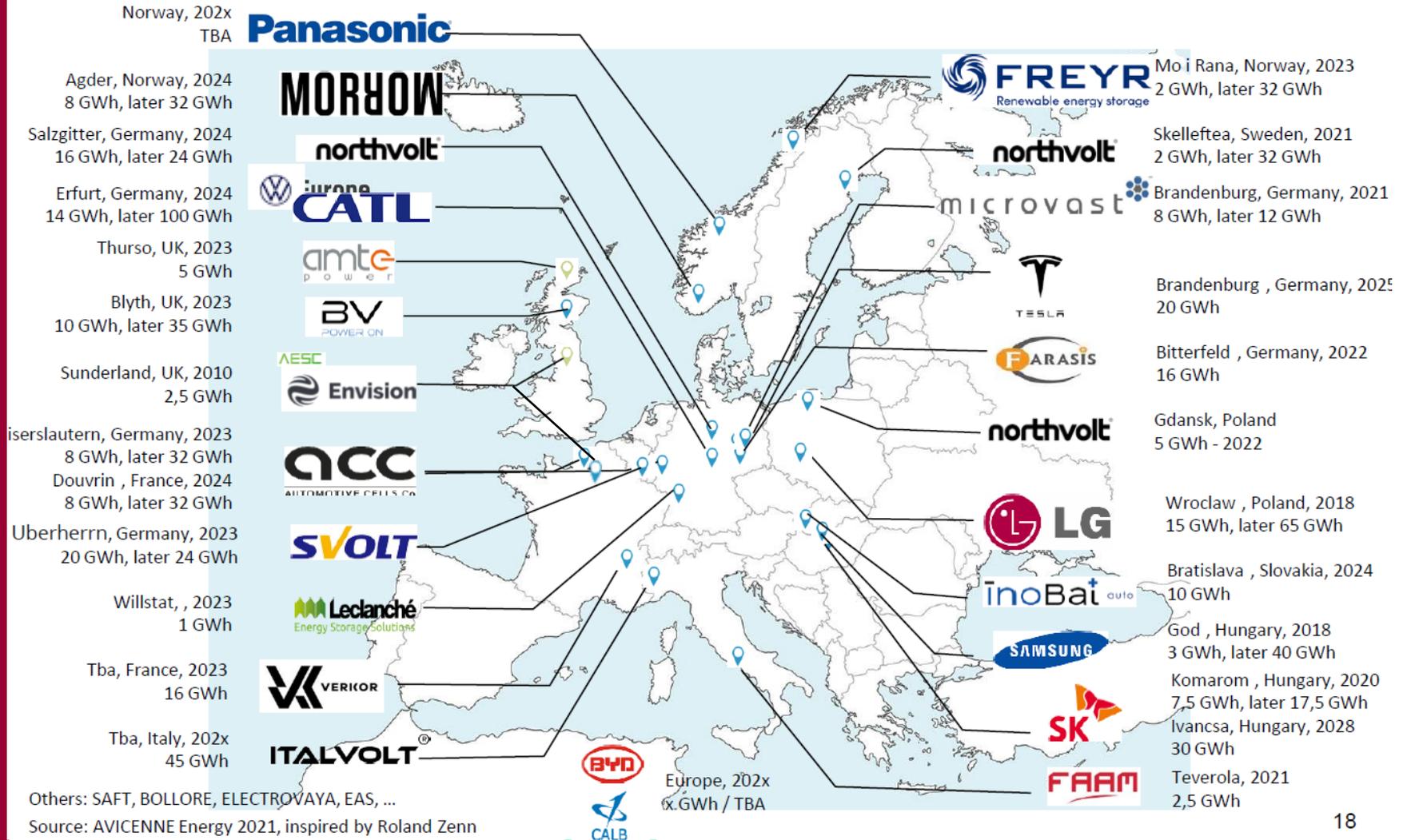
- i) Maîtriser *l'interface Li métal / ES* (dendrites, impédance)
- ii) Stabilité électrochimique et mécanique des ES : *interfaces*

→ *TF Tout Solide, Thématique Interfaces, plateformes (...)*

4. Capacité de production en EU

EU battery needs in 2025:

- ~200 billions euros market
- need 15 to 25 Gigafactories (~25 billions €) to produce ≈ 500 GWh in 2028 (for EU only)



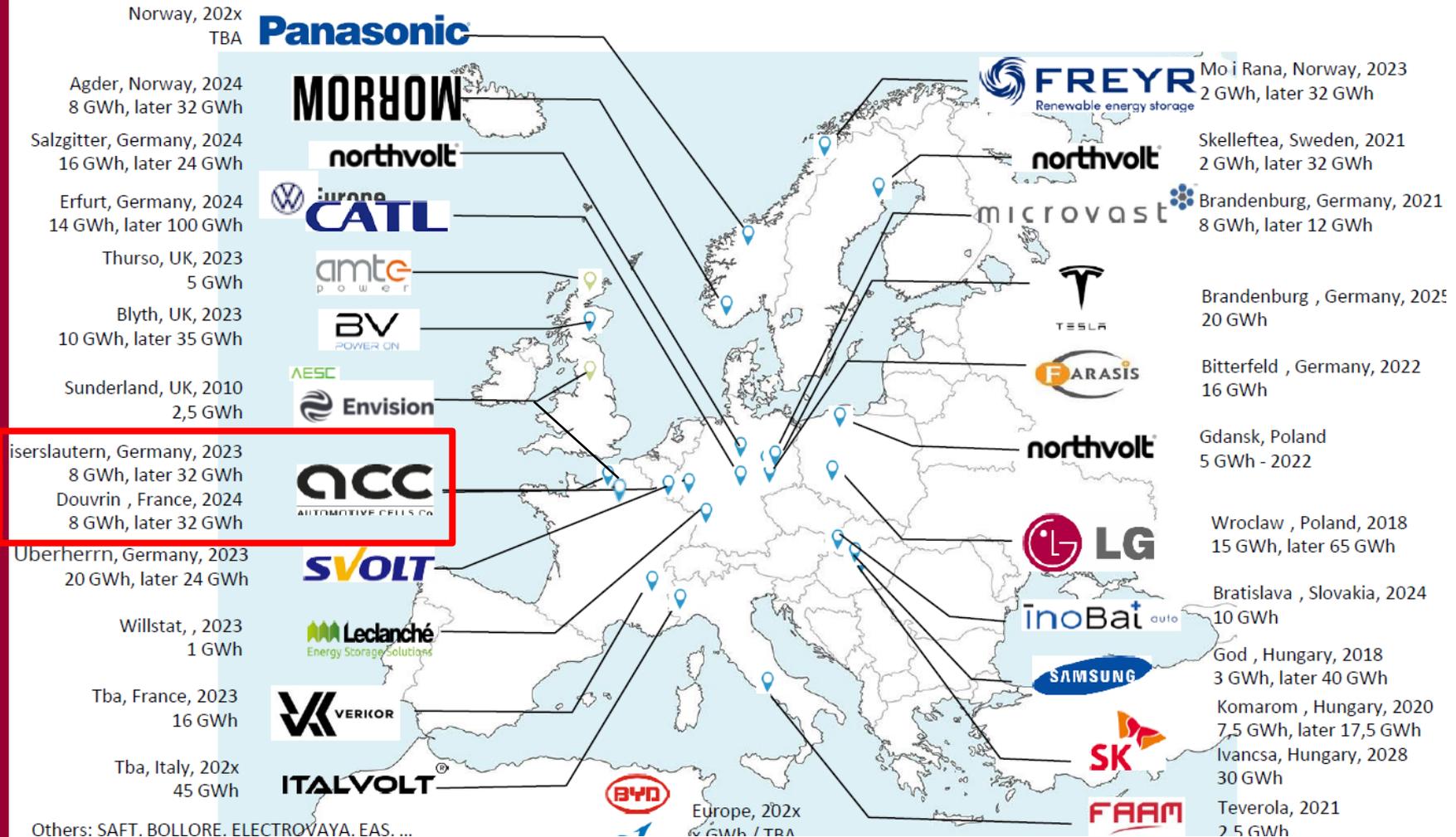
Majorité des gigafactories : industriels asiatiques...

Source : Ch. Pillot, Avicenne (2021)

4. Capacité de production en EU

EU battery needs in 2025:

- ~200 billions euros market
- need 15 to 25 Gigafactories (~25 billions €) to produce ≈ 500 GWh in 2028 (for EU only)



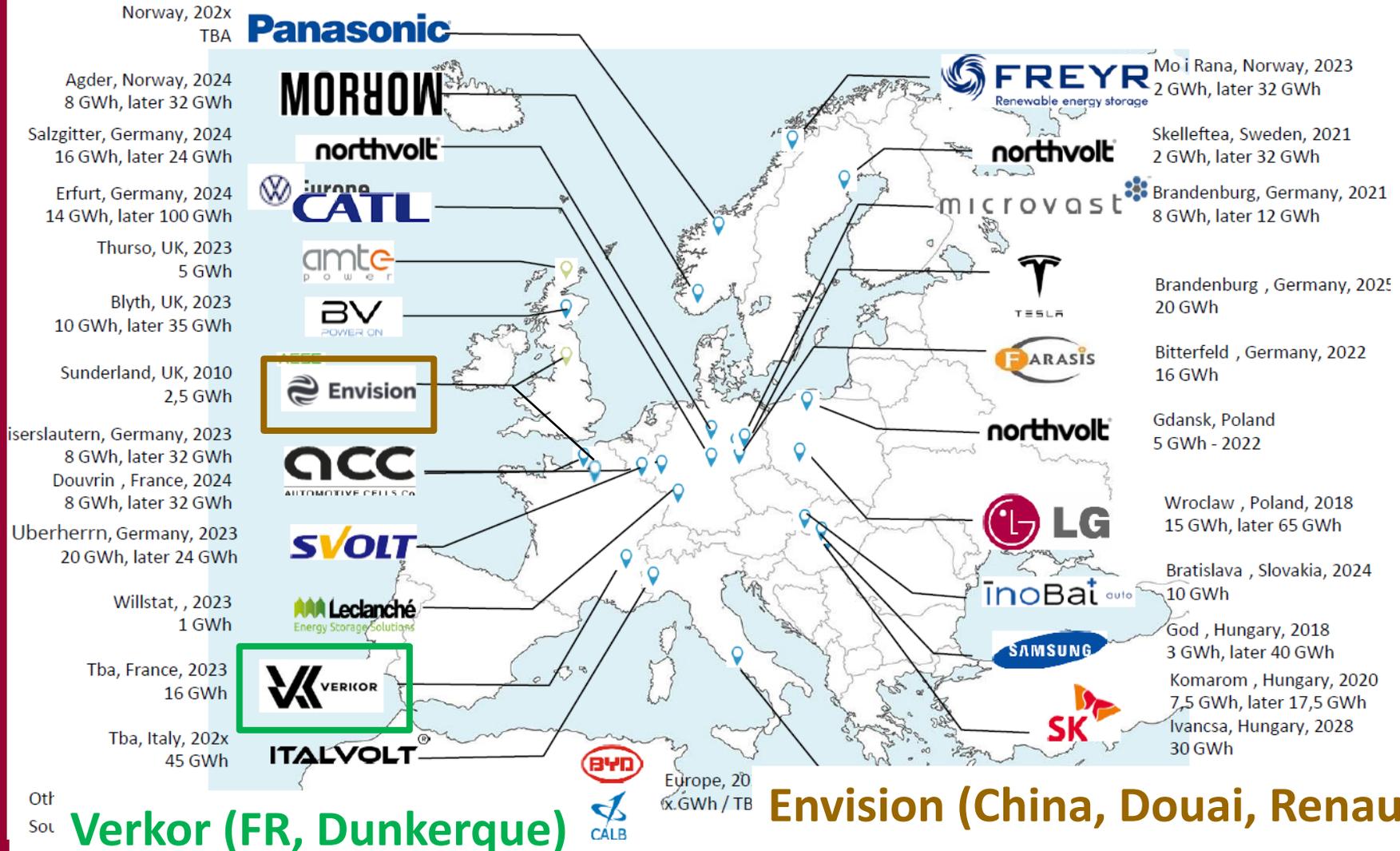
MAIS initiative Européenne : création de ACC (Saft/Stellantis)

Source : Ch. Pillot, Avicenne (2020)

4. Capacité de production en EU

EU battery needs in 2025:

- ~200 billions euros market
- need 15 to 25 Gigafactories (~25 billions €) to produce ≈ 500 GWh in 2028 (for EU only)



Envision (China, Douai, Renault)

Country	Company	Process	Capacity (t/yr)	Product
Germany	Accurec	Mechanical, electric furnace	6 000 (e)	Co alloy, Li ₂ CO ₃
Finland	AkkuSer and Boliden	Mechanical for copper refining by Boliden	4 000 (e)	Copper, black mass
Germany	Duesenfeld	Combination of mechanical and hydrometallurgical (LithoRec process based)	3 000 (e)	Co, Ni, Mn as active materials
Austria	Neometals	Mechanical and hydrometallurgical	Lab scale	Possible recovery of Co, Ni, Cu, Li, Gr
Germany and Austria	Redux	Mechanical and hydrometallurgical	10 000 (e)	Plastics, Fe, Cu, Al
France	SNAM	Pyrometallurgy	300 (e)	Black mass (Co, Cu, Ni)
Belgium	Umicore	Pyrometallurgy and hydrometallurgy	7000	Co, Ni, Cu chemicals
Sweden	uRecycle	Mechanical	na	Black mass
United-Kingdom	AEA Technology	Hydrometallurgy	na	na
United-Kingdom	G&P Batteries	na	na	na
France	Euro-dieuze	Hydrometallurgy	200	na
France	Eramet	Pyrometallurgy	20 000	Ferro-nickel/ Ferro-manganese alloy

Note: (e) = estimate ; na = not available

Source: Lebedeva et al, 2017; Dallöf et al, 2019; Lv et al., 2018; Neometals, 2019; Redux, 2019; Umicore, 2019; uRecycle, 2019

La filière recyclage : fort développement

UMICORE (matériaux positifs) leader; France active (+Orano, Solvay)

→ TF Recyclage

3. Roadmap des technologies : futures chimies (?)

RADICAL REDESIGNS

| NATURE | VOL 507 | 6 MARCH 2014

Lithium-ion batteries are today's best choice for portable, rechargeable applications. Better batteries could be made by changing the electrodes, the electrolyte or the charge-carrying ions. Researchers are also pursuing other designs.

LITHIUM-ION BATTERY

A chemical energy gradient drives lithium ions through a membrane from a graphite electrode to a metal oxide one, causing electrons to flow around a closed circuit.

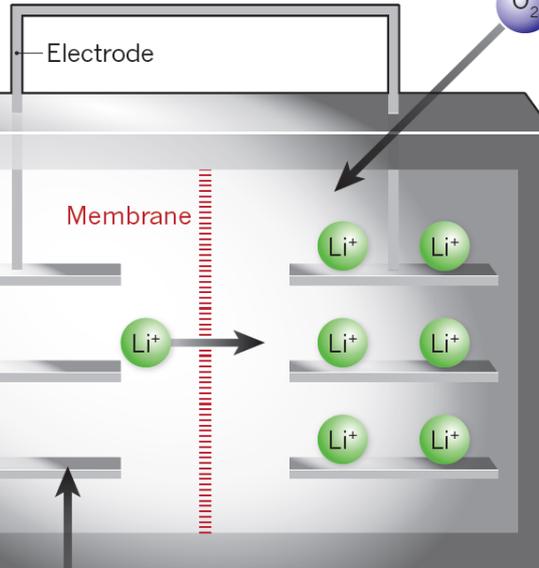
LI-SULPHUR BATTERY

Changing the electrodes to solid lithium and chemically active sulphur could help to pack in more energy per kilogram.

LITHIUM-OXYGEN

Batteries that pull in oxygen from the air could pack a serious punch, if major technical challenges can be overcome.

e^-



2,4V ; 400 Wh.kg⁻¹

Pré-séries

(mais puissance, auto-décharge, Energie vol.)

Un rêve...

Aujourd'hui :

Négative pas stable, électrolyte ?

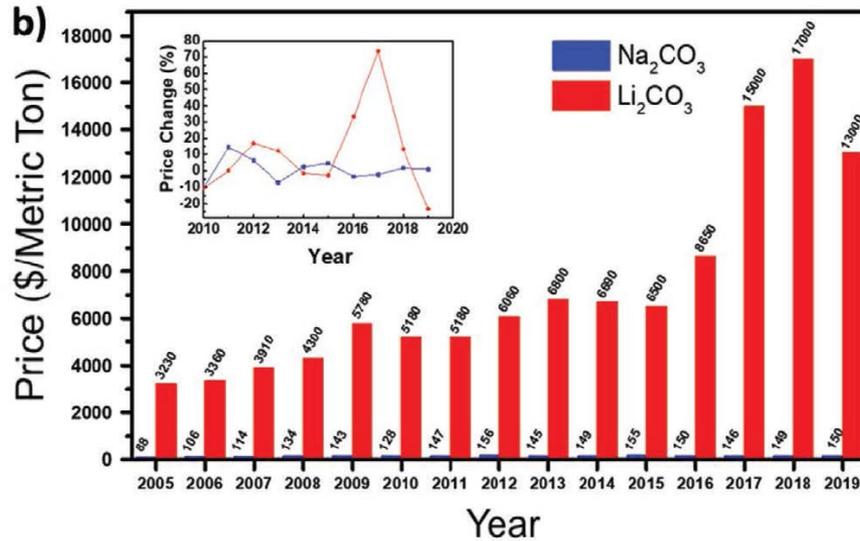
MAGNESIUM-ION BATTERY

Redesigning the electrodes and replacing the lithium with heavier ions that carry more charge, such as magnesium, could double the energy carried per volume.

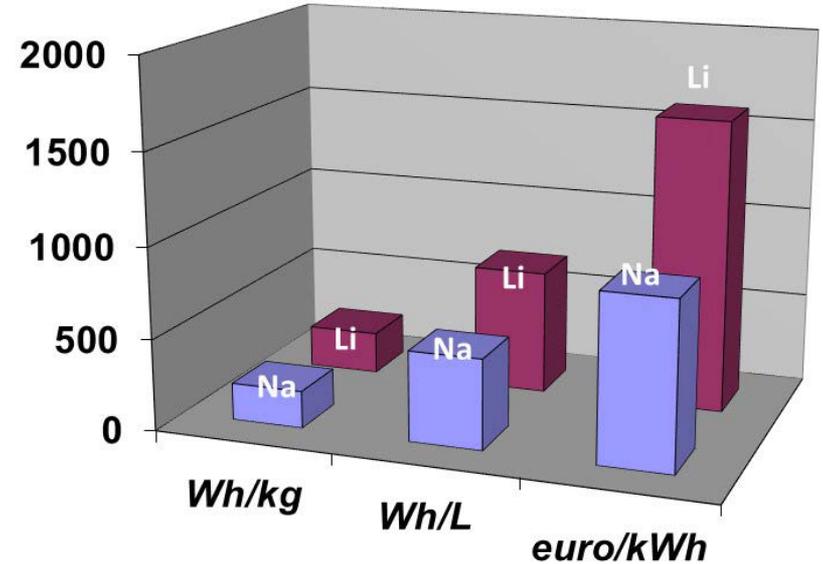


Thématique Métal-ion avancé

3. Roadmap des technologies : la chimie Na-ion ?



Hirsh et al., Adv. Energy Mater. 2020, 2001274



Abondance :

$$\text{Na}^+ = \text{Li}^+ \times 10^5$$

Prix :

Li₂CO₃ : 0,9 euro/kg

Na₂CO₃ : 0,08 euro/kg

Potentiel :

Li⁺/Li : -3.05 V

Na⁺/Na : -2.71V

Capacité :

Li⁺/Li : 3860 mAh/g

Na⁺/Na : 1166 mAh/g

→ *Alternative Li-ion, coût, abondance mais ~-40% densité d'énergie vs Li ion*

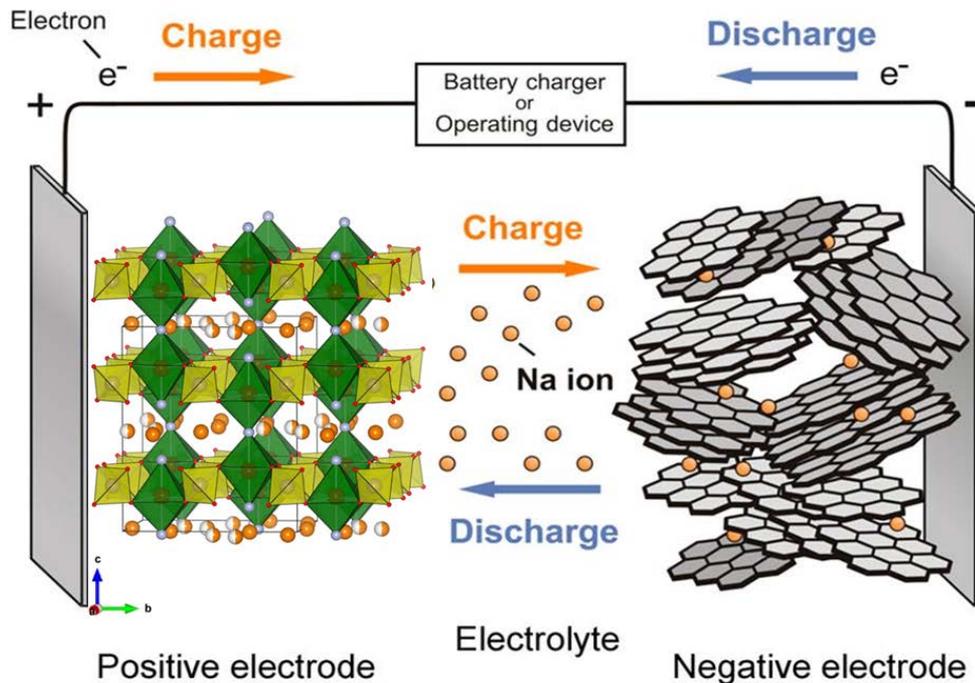
→ *Recharge rapide ; stockage 0V ; puissance élevée*



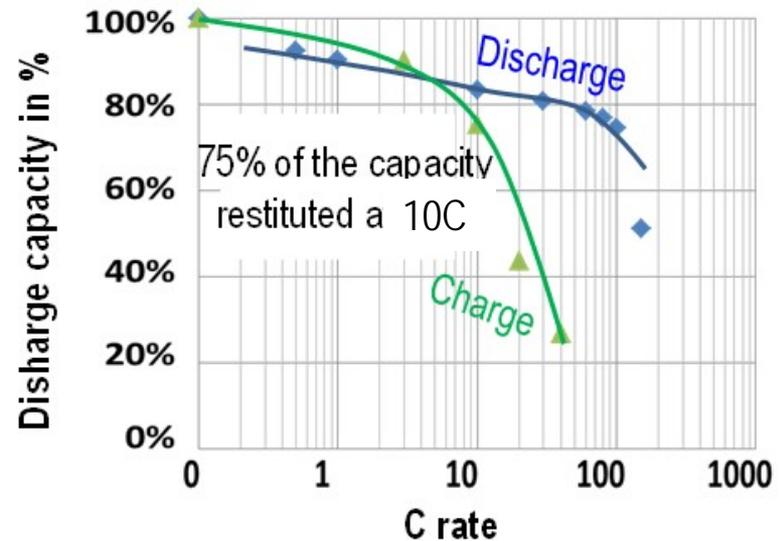
TIAMAT

3. Roadmap des technologies : la chimie Na-ion

TIAMAT Na-ion (2018): patented chemistry



Vitesse de recharge C/NVPF Na-ion



- 120 Wh/kg
- 3,000 cycles
- 80% @ 10C
- Stockage 55°C

Fabrication des 18650 Na-ion au HUB de l'Energie (RS2E)



World premiere: first NVPF PHEV2 prismatic cells ever produced



Proposition de PEPR Batteries

Pilotes : P. Simon (CNRS)
H. Burlet (CEA)



Hélène Burlet
Patrice Simon

Directrice adjointe des Programmes Energies du CEA
UT-III Paul Sabatier, Toulouse



PEPR Accélération Batteries



Budget de 40M€, TRL 1-4

3 axes de R&D suggérés dans la lettre de mission

- **Nouvelles chimies** (GEN5) + ouverture à des **verrous** (Li métal tout solide)
- **BMS adapté aux nouveaux besoins** : smart sensing / monitoring operando, cellules auto-réparantes, modèles multiphysiques / multiéchelles, traitement de données
- **Activités transverses** : utilisation IA, data-mining, modélisation procédés, techniques operando ...

PEPR bâti sur un mélange de projets ciblés, et d'Appels à Projets (AaP)

Projet Ciblé : construit sur des équipes identifiées à t_0 par leurs compétences

AaP : lancés durant la vie du PEPR ; ouverts à tous



AXE 1

New chemistries

PC
Li metal SSB

Interfaces (positive / SSE, Li/SSE)
SSE

PC

High Power Batteries

Na-ion batteries
High rate redox
Hybrid systems

AAP

M-ion Organic
High energy GEN5 (M-air, Li/S)
Redox Flow

Cross cutting
(Comm
Dissem
Valorisation)

AXE 2

PC «Smart operando sensing for advanced BMS /AI data mining»

Advanced BMS

AAP Self- healing & advanced BMS architecture

AXE 3

Advanced Tools & Methods

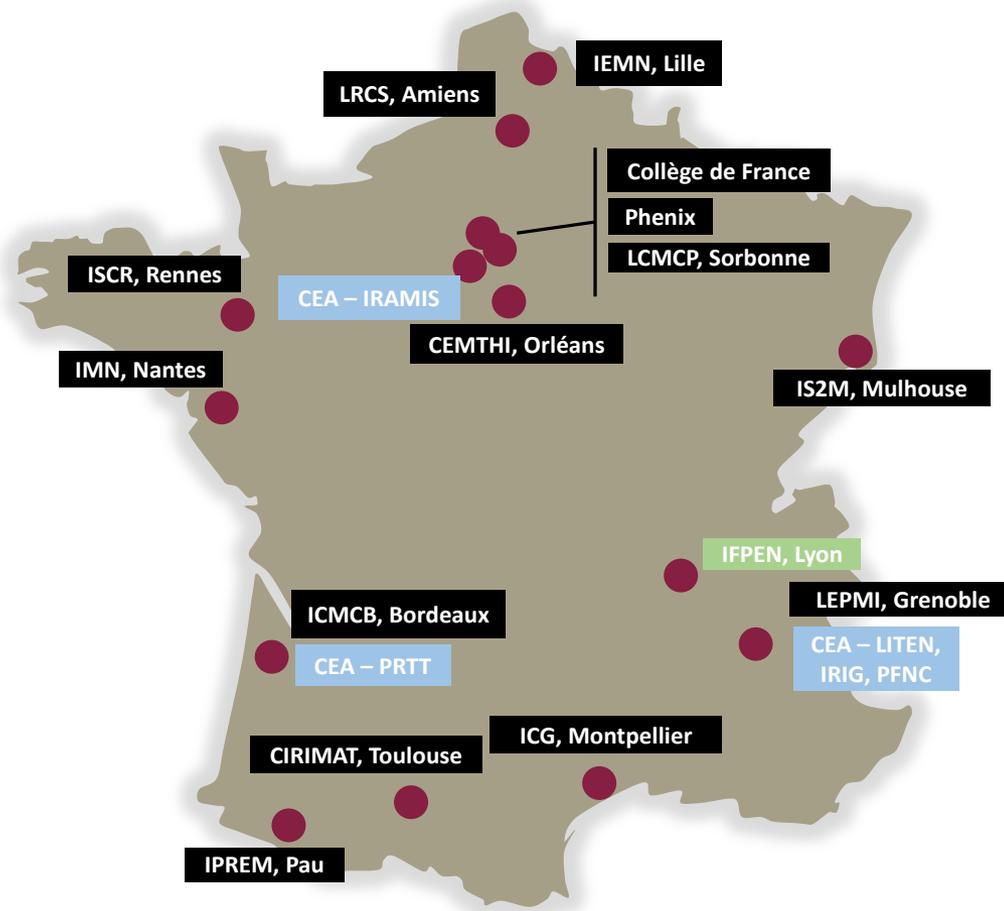
PC data Mining, Artificial intelligence and digital twins for the Next generation

PC Operando Energy STORAge Materials analysis: from lab scale to large-scale facilities

AAP Materials and cell modelling (local to multi-scale)

→ Transversalités des PCs et AaP

Partenaires impliqués dans les PCs proposés



→ un maillage national

Volet formation



Plusieurs actions existent déjà au niveau RS2E

Master « Materials for Energy Storage and Conversion (MESC); depuis 2006 (EU); 3 Label Erasmus Mundus / Erasmus Plus

→ alimente les labos RS2E / Alistore en doctorants de très haut niveau

Spécialisation en troisième année école Ingénieur (ENSCP)

→ enseignements « stockage électrochimique énergie » aux élèves ingénieurs

Formation pour les industriels

→ Semaines de formation au Hub de l'énergie (matériaux, prototypage)

Candidature en cours AMI « CMA » (2/7/2022) ; UPJV / UT3 pour le RS2E :

- formation des personnels des Gigafactories
- création de Lpro (alternance), Master MESC
- Recversion : DU avec Universités partenaires RS2E



MERCI POUR VOTRE ATTENTION