

# Programme PULSSE : stockage d'énergie et rayonnement synchrotron

Qu'il s'agisse de faire avancer une voiture électrique, de faire fonctionner un portable (téléphone ou ordinateur), ou encore d'utiliser des cellules photovoltaïques ou une éolienne, il est toujours question de production, consommation et stockage d'énergie, avec pour élément central : les batteries.

Le projet ANR "PULSSE<sup>1</sup>", qui vient d'être accepté, implique 4 lignes de lumière de SOLEIL. Son but : montrer qu'il est pertinent d'utiliser le rayonnement synchrotron pour caractériser les matériaux de ces batteries. Rencontre avec Guy Ouvrard, porteur du projet.

**G**uy Ouvrard, officiellement directeur de l'IMN<sup>2</sup> depuis janvier 2008, était ce jour-là de passage à SOLEIL pour la réunion de lancement de PULSSE où il allait retrouver ses collègues du LRCS<sup>3</sup>, de l'IMN et de SOLEIL impliqués avec lui dans le projet. Stéphanie Belin, scientifique sur SAMBA et responsable scientifique de PULSSE pour SOLEIL, jouait les hôtes. Nous avons profité de l'occasion pour recueillir quelques explications...

## Les batteries « Lithium-ion »

Le stockage d'énergie, vaste programme. Guy Ouvrard précise : "Dans un premier temps, il s'agira des matériaux de batteries "Lithium-ion", et à terme le travail pourra également porter sur les piles à combustible".

Batteries et piles qui représentent bien sûr de grands enjeux économiques, avec la recherche, plus que jamais d'actualité, d'alternatives aux énergies fossiles.

Guy continue : "Il y a une forte activité de caractérisation de ces matériaux. En fonctionnement, les ions Li<sup>+</sup> de la batterie vont passer d'une des électrodes, à travers l'électrolyte, jusqu'à l'autre électrode (cf encadré) – migration d'ions compensée par le passage d'autant d'électrons dans le circuit externe. Les matériaux constituant les électrodes doivent donc être capables d'accepter ions et électrons, de façon réversible, et cela un grand nombre de fois puisque la batterie va être rechargée, de l'ordre du millier de cycles.

Deux aspects sont alors à étudier. D'une part, les "entrées-sorties" d'ions Li<sup>+</sup> vont provoquer des modifications dans la structure du matériau. Modifications structurales qui peuvent être légères, notamment si le matériau possède des sites permettant l'insertion de ces ions. Dans d'autres cas, comme par exemple pour les "batteries phosphate", dont on commence à beaucoup parler, se produisent de très gros changements dans le matériau : on est ici en présence d'un système biphasé, LiFePO<sub>4</sub>/FePO<sub>4</sub><sup>4</sup>.

D'autre part, la batterie est le siège d'une réaction d'oxydoréduction (cf encadré). La quantité d'électrons fournis par cette réaction correspond à la capacité de la batterie, qui est un réservoir d'énergie électrique. L'énergie dépend du potentiel redox et plus le potentiel sera élevé, plus la capacité sera grande, plus ce réservoir sera plein ! »

## Etudier les matériaux des batteries par spectroscopie d'absorption X

Pour étudier une batterie en fonctionnement, il faut donc une technique apportant des informations structurales et électrochimiques. La spectroscopie d'absorption X (SAX) apparaît comme une solution très pertinente, et que Guy connaît bien, pour l'utiliser depuis plus de 20 ans :

"La partie des spectres au niveau des seuils d'absorption, c'est-à-dire le XANES<sup>5</sup>, donne des informations sur les processus redox et l'EXAFS<sup>6</sup> sur la structure. De plus, l'EXAFS présente l'avantage, par rapport à la diffraction X, de permettre l'étude de phases amorphes. Or, la cristallinité peut être significativement diminuée lors des modifications des matériaux de batterie, et dans ce cas, on ne voit plus grand-chose par diffraction, alors que l'on a encore des données en EXAFS. Il peut donc y avoir complémentarité entre diffraction X et EXAFS."

Au-delà de la technique, la pertinence des connaissances que nous voulons acquérir sur ces batteries dépend beaucoup des conditions d'étude. Guy continue :

"Quasiment toutes les études menées jusqu'à présent sur des batteries par SAX ont été réalisées sur des batteries à l'arrêt. Mais ce sont leurs performances en fonctionnement qui nous intéressent – c'est quand elles fonctionnent qu'elles peuvent tomber en panne !

Deux approches sont en général employées : une batterie est démontée après avoir fonctionné, et l'échantillon de matériau lithié est extrait et placé sous faisceau ; c'est une étude *ex situ*. Autre possibilité, l'étude *in situ* : la batterie, dessinée spécifiquement pour être étudiée sur synchrotron, est placée sur la ligne de lumière. On effectue une charge, ou une décharge, puis on fait les mesures d'absorption... après avoir attendu le retour à l'équilibre. Des conditions finalement assez proches de l'*ex situ*."

## Des mesures "in operando"

En 2002, Guy Ouvrard avait effectué au LURE de premières études en fonctionnement sur des batteries. Il s'agissait d'une collaboration avec François Baudalet, maintenant responsable de la ligne ODE à SOLEIL. Ces expériences d'EXAFS dispersif avaient donné des résultats

très différents de ceux obtenus sur des batteries à l'équilibre. Des résultats pas encore complètement expliqués, mais qui montrent l'intérêt de telles études "*in operando*".

Dans ce cas, pourquoi n'y a-t-il pas davantage d'études de ce type ?

"Parce que, quand la batterie marche, le système évolue, et pendant cette évolution on ne sait plus ce que l'on mesure !"

La solution ? "Il faut que la méthode de caractérisation soit beaucoup plus rapide que le phénomène étudié, d'un facteur 100 à 1000. La durée des phénomènes étudiés varie de l'ordre de l'heure – pour une charge (ou décharge) de batterie – à la dizaine de secondes, pour des réactions du type polarisation-relaxation qui ont lieu par exemple quand on éteint la batterie."

Des mesures en fonctionnement nécessitent donc une bonne résolution temporelle. Mais la résolution spatiale importe également :

"Les électrodes sont des éléments complexes, constitués de grains d'une dizaine de microns, mélangés à un polymère (ex : téflon) qui joue le rôle de liant pour rendre le système plus facile à manipuler : on a alors un objet ayant la consistance du caoutchouc, laminé à une épaisseur inférieure à un millimètre. L'intérêt est d'étudier au plus fin du matériau, voir ce qui se passe au niveau des grains de matière active.

Par ailleurs, des données moyennées (soit en scannant une grande surface de l'échantillon à haute résolution, soit en l'étudiant à une résolution moindre) sont aussi nécessaires pour s'assurer que les résultats sont généralisables à l'ensemble de la batterie."

Au final, beaucoup de contraintes et de conditions, qui limitent le nombre de techniques utilisables pour effectuer ces études. Et de cette constatation est né le projet PULSSE.

## Combiner les lignes de lumière pour croiser les techniques

"L'idée de PULSSE est de combiner des expé-

1 PULSSE : programme pour l'utilisation de la lumière synchrotron dans le domaine du stockage de l'énergie.

2 IMN : Institut des Matériaux Jean Rouxel – Nantes

3 LRCS : Laboratoire de Réactivité et Chimie du Solide – Amiens

## Piles, accumulateurs et batteries

**Piles et accumulateurs** sont des sources d'énergie électrique obtenue par transformation directe d'énergie chimique – par le biais de réactions électrochimiques, qui impliquent des réactions d'oxydoréduction (ou « redox »). Une **réaction d'oxydo-réduction** est un processus de transfert d'électrons d'une espèce à une autre. On appelle réducteur l'espèce qui cède les électrons et oxydant l'espèce qui les capte au cours de la réaction.

La « cellule » où se produit la réaction est formée de deux électrodes (positive/négative), et d'un électrolyte qui conduit les ions et bloque les électrons produits lors de la réaction.

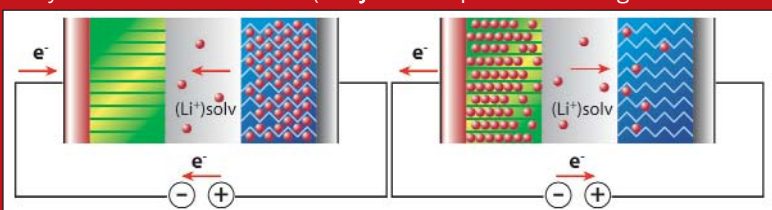
Lorsqu'il est basé sur un processus électrochimique réversible à chaque électrode, le système est rechargeable : on parle d'**accumulateur**.

Celui-ci fournit de l'énergie électrique à un circuit extérieur quand les réactions d'oxydoréduction évoluent de façon spontanée. L'accumulateur fonctionne alors en générateur et fait passer dans ce circuit extérieur un courant dont le sens est imposé par les réactions d'oxydoréduction.

L'accumulateur se **décharge**.

Si on le branche aux bornes d'un générateur qui impose un sens de courant inverse du précédent, le système évolue alors dans le sens contraire de son sens d'évolution spontanée : les réactions électrochimiques sont inversées et les matériaux de départ reconstitués : la réaction d'oxydo-réduction est forcée par apport d'énergie sous forme de courant électrique. C'est la **charge** de l'accumulateur.

La cyclabilité de l'accumulateur (un **cycle** correspond à une charge et une décharge) caractérise sa durée de vie.



**Schéma de fonctionnement d'une batterie au Lithium.**  
A gauche : état déchargé. A droite : état chargé.  
(D'après "Les clefs du CEA")

**Batterie au lithium** : lors de la décharge, l'électrode négative relâche des ions  $\text{Li}^+$ , qui migrent à travers l'électrolyte pour venir s'intercaler dans le réseau cristallin constituant l'électrode positive. Simultanément, cette migration d'ions est compensée par le passage d'autant d'électrons dans le circuit externe, produisant le courant électrique.

La **pile**, quant à elle, n'est pas rechargeable. Dans une pile classique, les matériaux constituant les électrodes sont consommables et se dégradent lors de son fonctionnement (oxydation de l'anode et réduction de la cathode) pour finalement rendre le processus inactif : la pile est usée. Dans une pile à combustible, la structure (électrodes et électrolyte) ne réagit pas et reste invariante dans le temps. La pile continue de fonctionner tant qu'elle est approvisionnée en réactifs (combustible réducteur, et comburant oxydant), provenant de réservoirs extérieurs.

Cas de la **pile à hydrogène** : l'hydrogène (pur ou issu du méthanol ou du gaz naturel) est le combustible. Il va se combiner à l'oxygène de l'air en présence de catalyseur – ici, du platine – générant à la fois eau, chaleur et électricité. C'est la réaction inverse de l'électrolyse de l'eau.

riences sur quatre lignes de lumière SOLEIL, travaillant en diffraction X ou SAX, pour étudier ces matériaux. LUCIA offre la résolution spatiale. ODE apporte la résolution temporelle (mais spatiale également). Sur SAMBA auront lieu les études de Quick EXAFS. Et sur CRISTAL, en complément, la diffraction X.”

Guy précise :

“Le but de ce projet n'est pas d'étudier “le matériau de demain” qui révolutionnera le stockage d'énergie... mais de montrer à la communauté scientifique qu'il est important et judicieux d'utiliser SOLEIL pour caractériser les matériaux de batterie. Pour que, dans une deuxième phase, d'ici moins de cinq ans, nous soyons en mesure de dire : “Nous avons un outil permettant de faire ces caractérisations”. “

Autrement dit, il s'agit de prendre du temps,

en amont, pour valider une procédure de caractérisation, afin de pouvoir, à terme, gagner du temps lors de l'étude de nouveaux matériaux.

Ce temps que les industriels, notamment, ne peuvent pas se permettre de perdre en travaillant sur les aspects fondamentaux du problème – mais un objectif dont, s'il est atteint, ces mêmes industriels demanderont sans aucun doute à bénéficier.

### De forts enjeux mais peu de concurrence

Compte tenu de l'intérêt grandissant porté à la technologie des batteries et du stockage d'énergie en général, un tel projet apparaît comme très motivant, mais... n'y a-t-il pas d'autres équipes qui ont eu la même idée, sur d'autres synchrotrons par exemple ?

“Le projet se situe à la convergence de deux disciplines scientifiques : l'électrochimie du solide – domaine dans lequel la France est bien positionnée - et la spectroscopie d'absorption X. Ces deux techniques sont, en soi, pointues. Trouver des équipes prêtes à s'attaquer aux deux problématiques en même temps est difficile : rares sont les électrochimistes spécialistes d'absorption X, et inversement pour les spectroscopistes. Les “gros” laboratoires, typiques des structures de recherche en France, présentent l'avantage

de rassembler des compétences diverses et variées en un même lieu. En Amérique du Nord, par exemple, on a plutôt un sujet de recherche par laboratoire, ce qui est moins propice à l'émergence de projets tels que PULSSE.”

Quant à la façon dont le projet va être mené : “Le temps de faisceau n'a pas été contractualisé. Nous allons en faire la demande en suivant la procédure classique de dépôt de projet. Une semaine de temps de faisceau par ligne et par an permettrait déjà de collecter une quantité de données considérable ! En décembre dernier, j'ai travaillé sur ODE, pendant 3 jours en tant que collaborateur expert. En enregistrant un spectre toutes les 300 ms pendant 30 heures... autant dire que je n'ai pas encore dépouillé toutes les données !”

Pour ce travail de traitement et d'analyses des données, PULSSE prévoit l'aide de deux post-doctorants, basés l'un à l'IMN pour trois ans, et l'autre au LRCS pour deux ans. SOLEIL s'est par ailleurs engagé à acheter un système automatique de pilotage de batteries – investissement dont pourront bénéficier des équipes “non-PULSSE”, bien sûr.

Contacts : Guy Ouvrard  
Guy.Ouvrard@cnsr-immn.fr  
Stéphanie Belin  
stephanie.belin@synchrotron-soleil.fr

4  $\text{LiFePO}_4$  est un matériau peu cher, car il ne contient pas de métaux rares, et il n'est pas toxique. En outre cette cathode est très stable et ne relâche pas d'oxygène (responsable des explosions et feux de batteries  $\text{Li-ion}$ ) la rendant plus sûre.

5 XANES : X-ray Absorption Near Edge Structure. Le XANES apporte des informations sur l'état d'oxydation et la géométrie locale autour de l'atome étudié.

6 EXAFS : Extended X-Ray Absorption Fine Structure. Apporte des informations sur l'environnement local de l'atome étudié, les nombres de coordination et les longueurs des liaisons.