

Chimie des substances naturelles et matériaux organiques : vers des batteries « renouvelables » ?

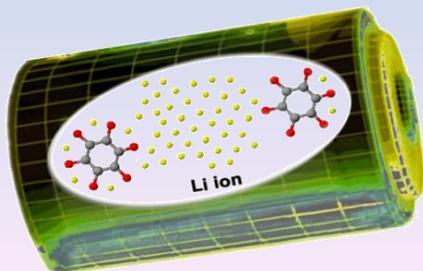
Philippe Poizot^{1,*}

1. *Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), UMR CNRS 6502, Nantes*

*. *Réseau Français sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), FR CNRS 3459*

E-mail: philippe.poizot@cnsr-immn.fr

<http://www.energie-rs2e.com/fr>



Chimie des substances naturelles et matériaux organiques : vers des batteries « renouvelables » ?



En collaboration avec : Franck Dolhem^{2,}*

2. Laboratoire de Glycochimie, des Antimicrobiens et des Agroressources (LG2A), FRE CNRS 3517, 33 rue Saint-Leu, 80039 Amiens Cedex

**. Réseau Français sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), FR CNRS 3459*

Plan de la présentation

- I/ Contexte énergétique & problématique « électrique », en bref
- II/ Stockage électrochimique / matériaux & éco-conception
- III/ Exemples : matériaux d'électrode organiques bio-sourcés
- IV/ Perspectives

Plan de la présentation

I/ Contexte énergétique & problématique « électrique », en bref

II/ Stockage électrochimique / matériaux & éco-conception

III/ Exemples : matériaux d'électrode organiques bio-sourcés

IV/ Perspectives

Indicateurs mondiaux : une croissance effrénée



Energie
primaire



Transport
(moteur à combustion)



Demande en
minerais



Gaz à effet de
serre



⇒ Situation non tenable (« Not sustainable »)

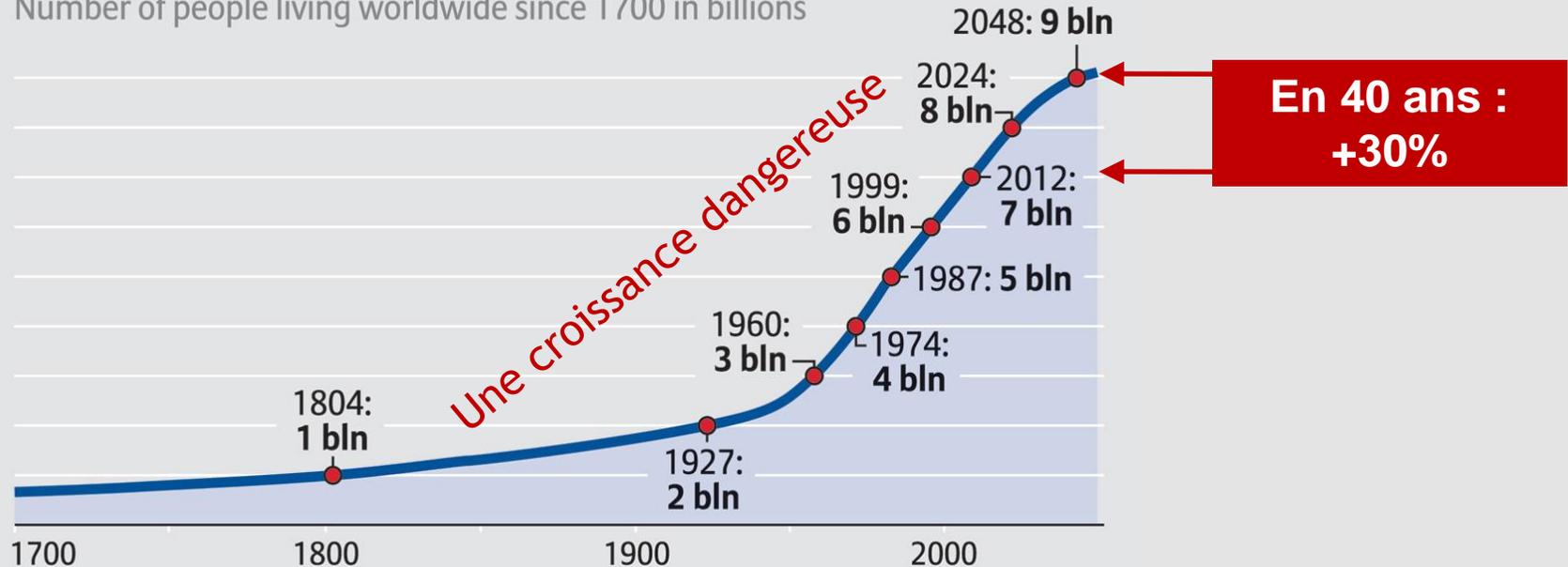
*Key World Energy Statistics 2011, IEA

**International Data base – World Population

Indicateurs mondiaux : dénominateur commun

POPULATION OF THE EARTH

Number of people living worldwide since 1700 in billions

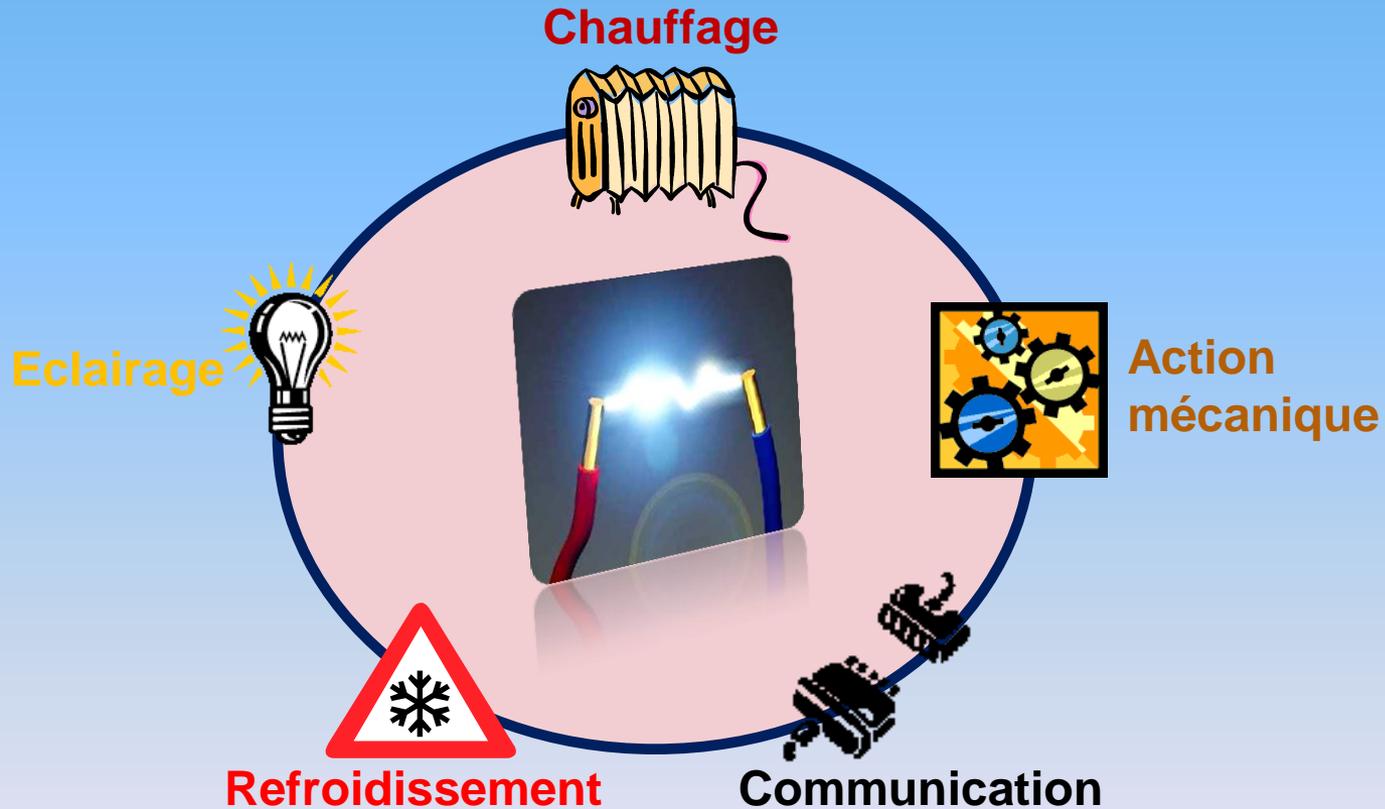


Source: United Nations World Population Prospects, Deutsche Stiftung Weltbevölkerung

... de profonds changements sont à venir

... reconsidérer notre ingénierie énergétique

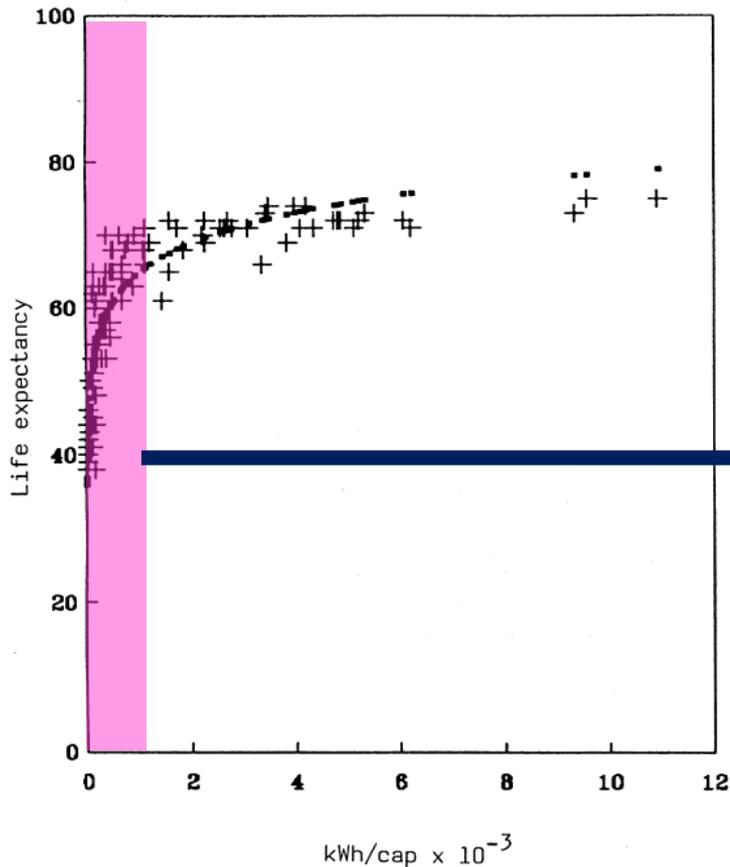
1 - Décarboner la chaîne logistique de l'alimentation électrique



Electricité (\Rightarrow vecteur) = facteur de développement / sécurité

... reconsidérer notre ingénierie énergétique

1 - Décarboner la chaîne logistique de l'alimentation électrique



ELECTRICITY CONSUMPTION AND SOCIO-ECONOMIC INDICATORS

From: M. S. Alam et al., *Energy*, **23**, 791 (1998).

Espérance de Vie :
Déplétion rapide si < 1600 kWh/pers./an

... reconsidérer notre ingénierie énergétique

2 - Décarboner le secteur des transports



Vers l'Electrification des systèmes de transport

... reconsidérer notre ingénierie énergétique

1 - Décarboner la chaîne logistique de l'alimentation électrique

2 - Décarboner le secteur des transports



PRESSION FORTE : production, transport, STOCKAGE

Plan de la présentation

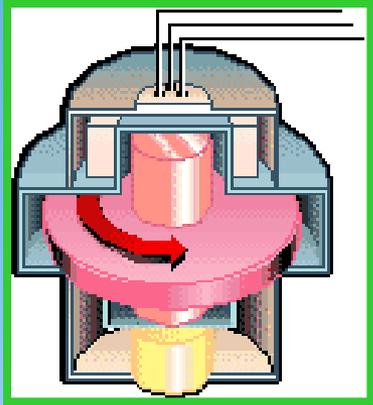
I/ Contexte énergétique & problématique « électrique », en bref

II/ Stockage électrochimique / matériaux & éco-conception

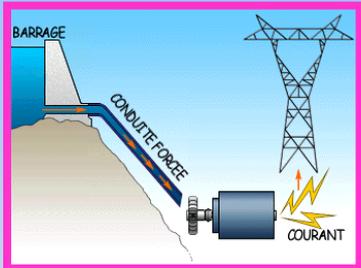
III/ Exemples : matériaux d'électrode organiques bio-sourcés

IV/ Perspectives

Problématique du stockage électrique



Volant d'inertie



Pompage/turbinage



Air comprimé

Stockage électrochimique

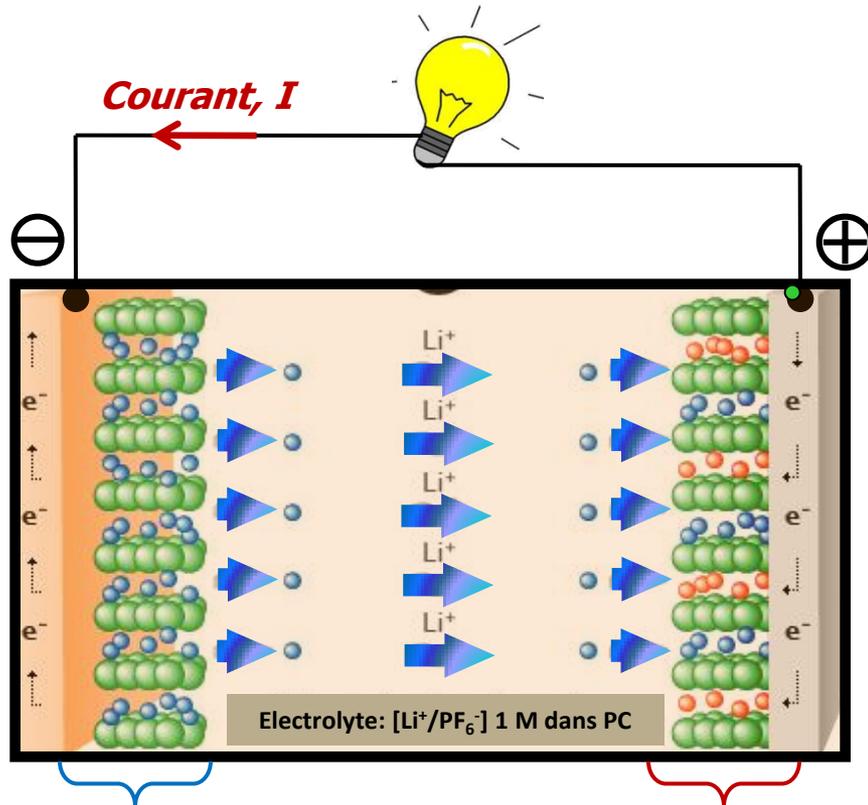


Accumulateurs :
Systèmes rechargeables
aux dimensionnements
multiples

Principe de fonctionnement : ex, Batt. Li-ion

ÉTAT DECHARGÉ : $\ominus \text{Li}_4\text{Ti}^{3+}_5\text{O}_{12} \mid \text{électrolyte} \mid \text{LiFe}^{2+}\text{PO}_4 \oplus$

ÉTAT CHARGÉ : $\ominus \text{Li}_7\text{Ti}^{4+}_5\text{O}_{12} \mid \text{électrolyte} \mid \text{Fe}^{3+}\text{PO}_4 \oplus$



Tension, U
(V)

$$U = E(+)-E(-)$$

Energie (Wh)

Capacité (Ah)

MATERIAU n°2
d'électrode NEGATIVE

MATERIAU n°1
d'électrode POSITIVE

Accumulateurs (et piles) : chimie des métaux

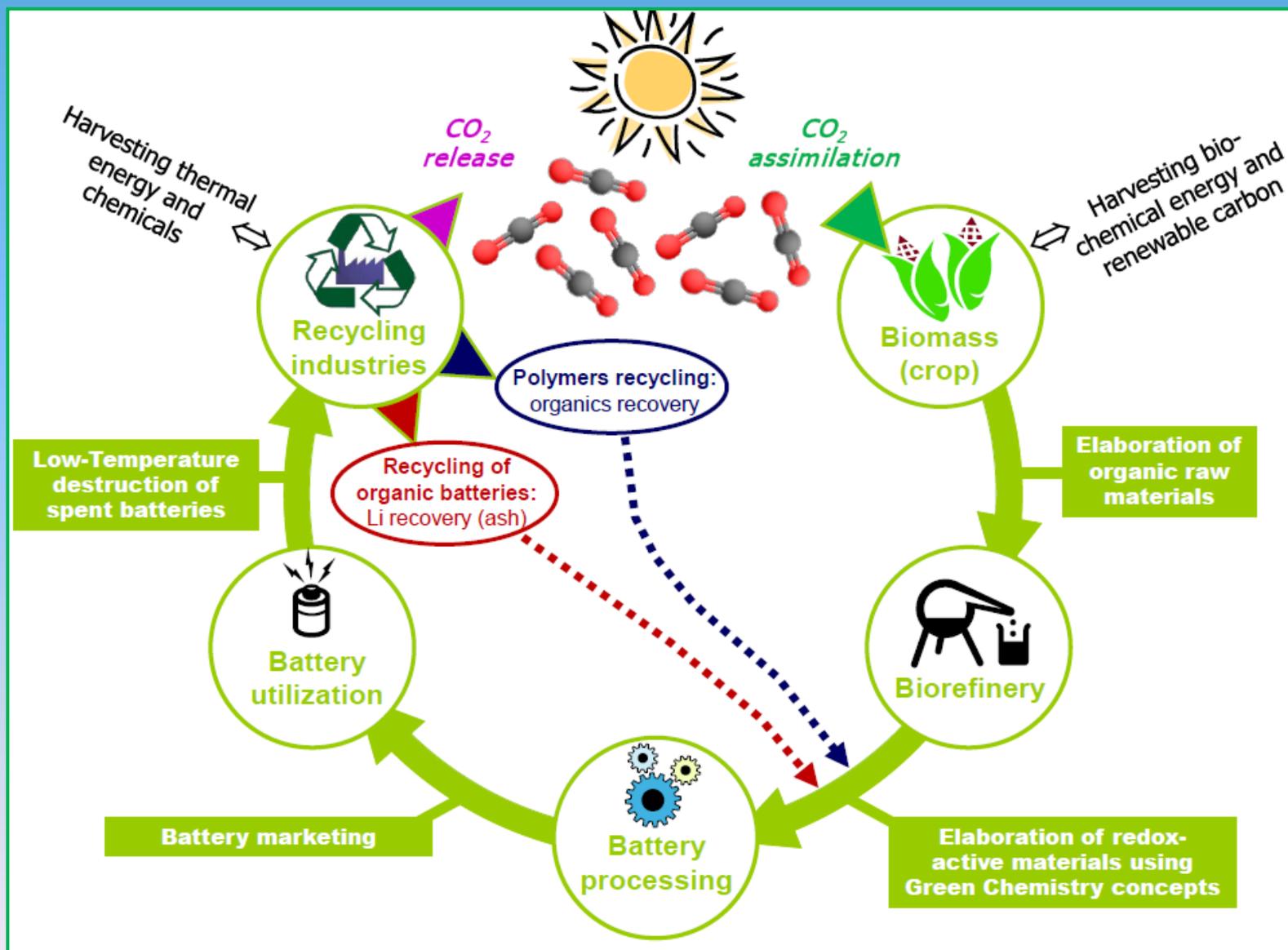


MATERIAUX DES ELECTRODES (+) and (-):

- *synthèse : réaction à haute température ($T \sim 600\text{ C}$, hors extraction)*
- *source : matière non renouvelable (extraction minière)*
- *Coût : variabilité du cours des métaux*
- *Directive 2006/66/EC (éco-efficacité et recyclage)*



Accumulateurs : vers une alternative « végétale » ???



Développer une recherche parallèle :



Des accumulateurs « organiques »

Co, Ni, Mn,
Fe, Ti, ...



Vers des éléments
plus abondants

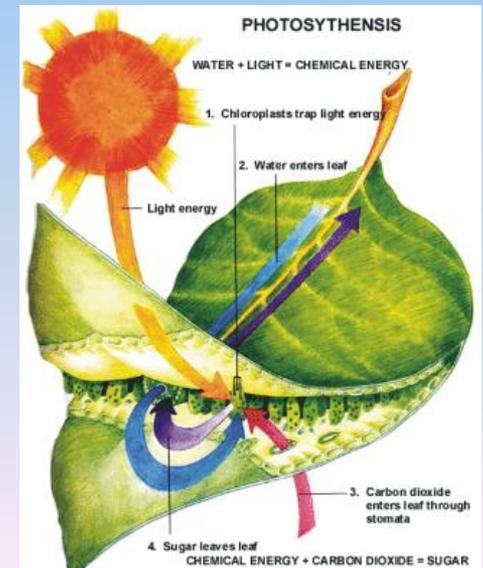


C, O, N, H ...



Organismes
photoautotrophes

⇒ Production de
substances
chimiques



Développer une recherche parallèle :

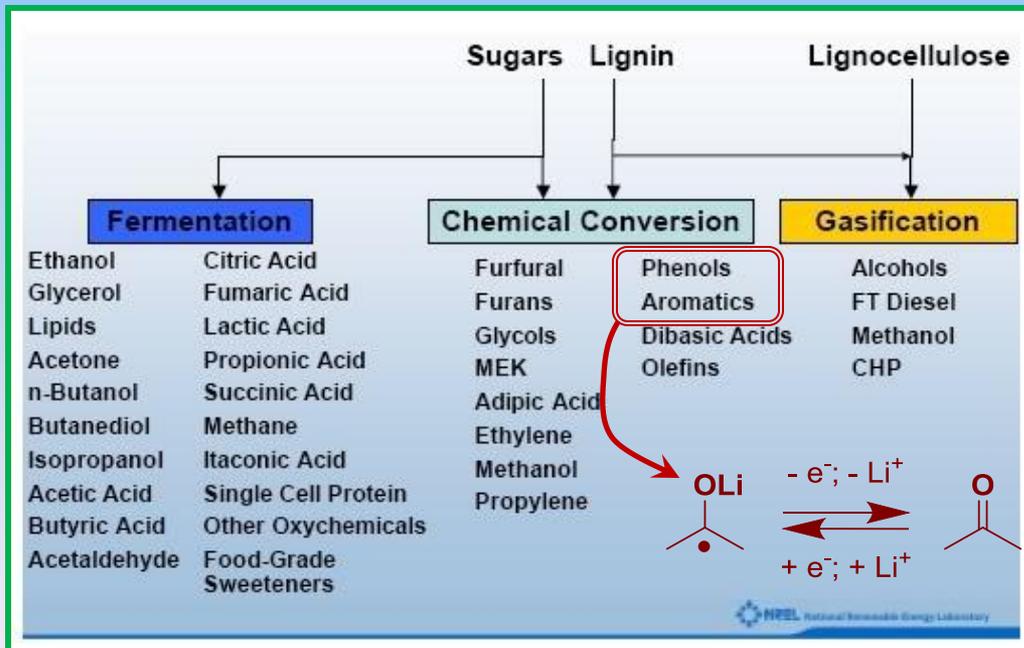
Vers des éléments plus abondants



C, H, O, N ...



Emergence des BIOraffineries :
CO₂ sequestration/biomasse



Plan de la présentation

I/ Contexte énergétique & problématique « électrique », en bref

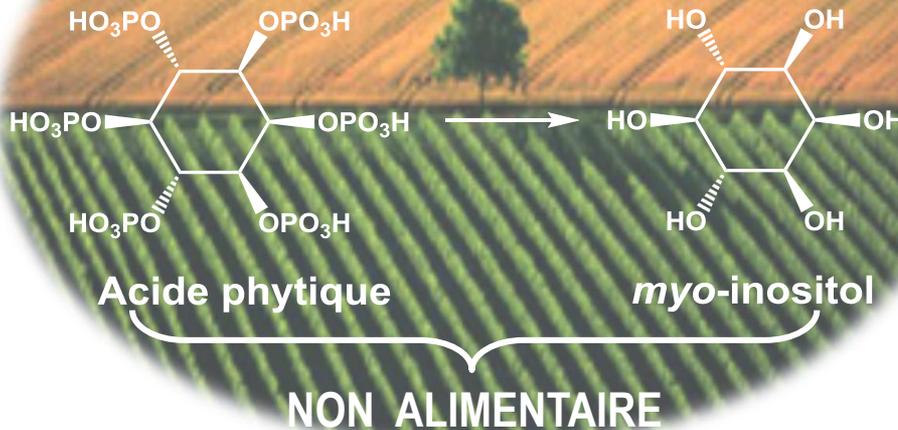
II/ Stockage électrochimique / matériaux & éco-conception

III/ Exemples : matériaux d'électrode organiques bio-sourcés

IV/ Perspectives

Cas de $\text{Li}_4\text{C}_6\text{O}_6$: dérive de l'acide phytique

$\text{Li}_4\text{C}_6\text{O}_6$: origine bio-sourcée



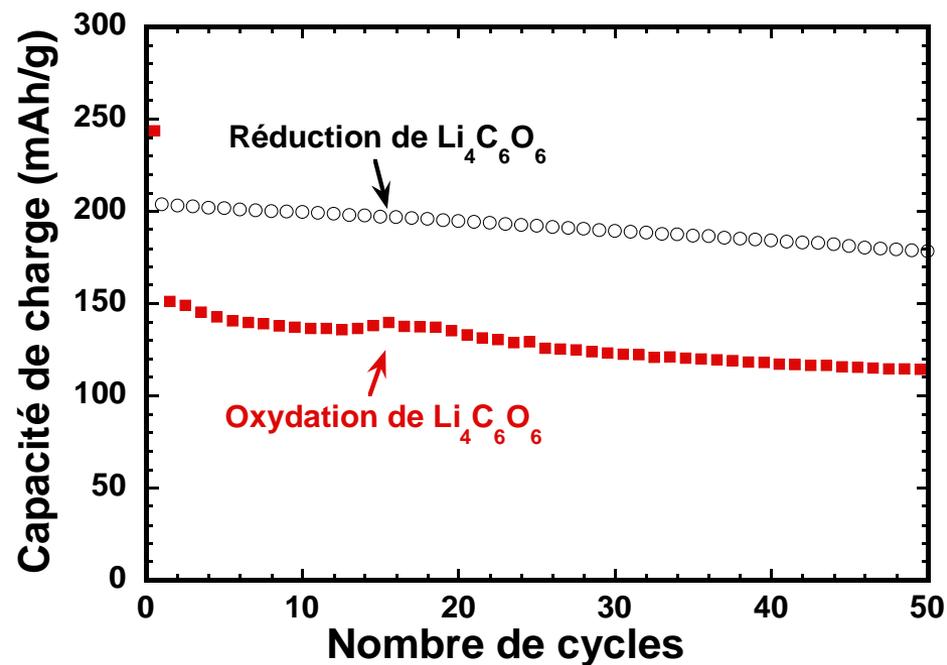
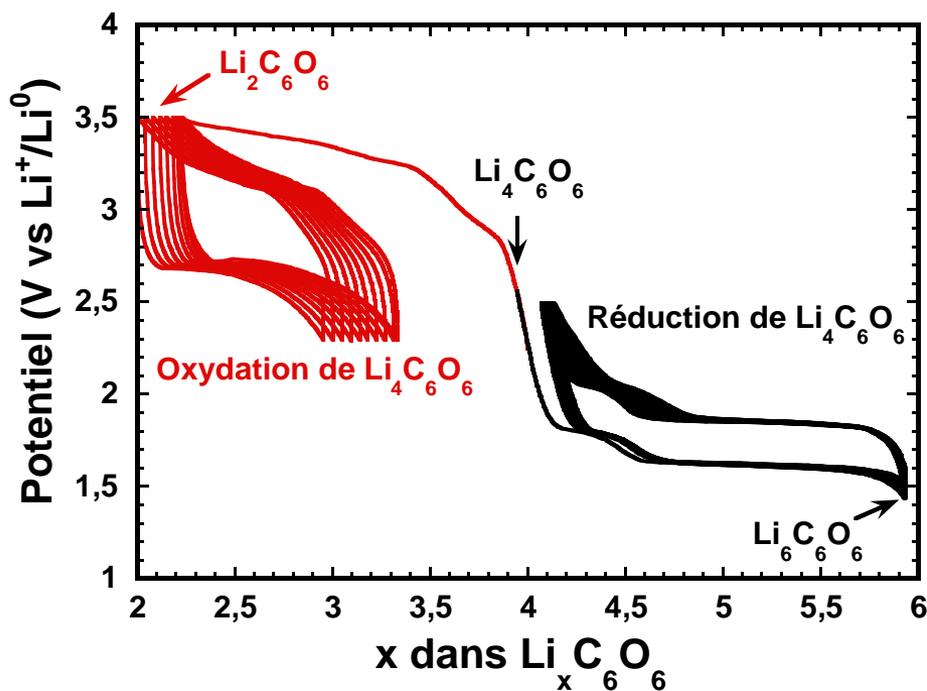
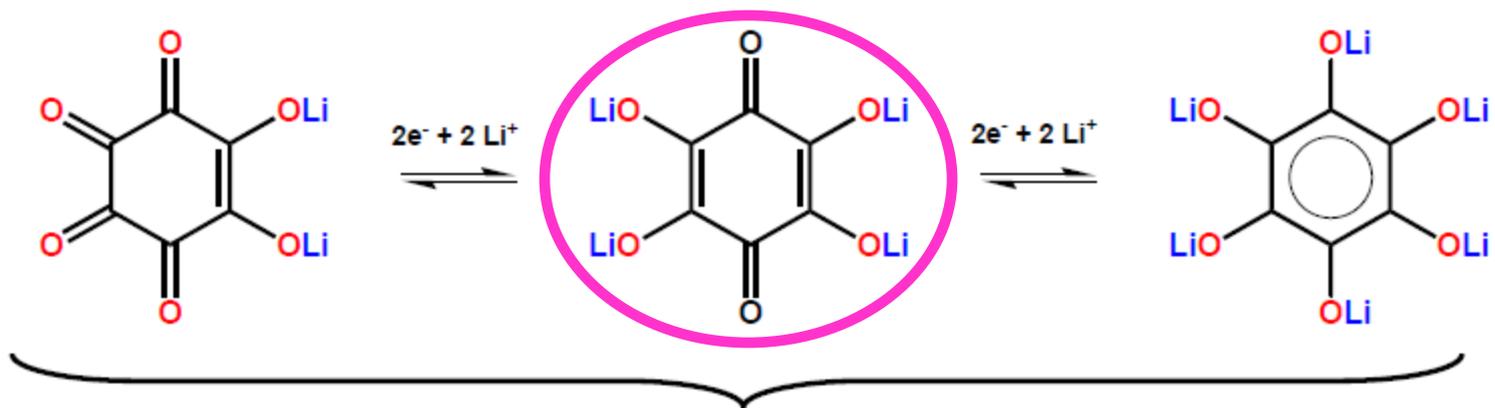
8% en masse du jus
de macération du
maïs (amidonnerie)

S. R. Hull, R. J. Montgomery, *J. Agric. Food Chem.*, **43**, 1516 (1995)

\Rightarrow Synthèse en 3 étapes



Cas de $\text{Li}_4\text{C}_6\text{O}_6$: dérive de l'acide phytique



Cas de $\text{Li}_4\text{C}_6\text{O}_6$: dérive de l'acide phytique

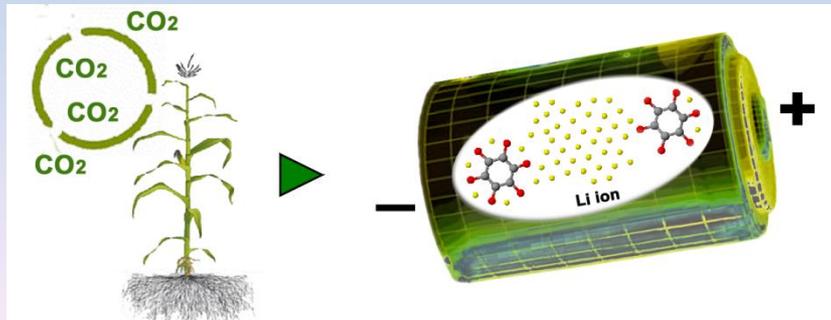
$\text{Li}_4\text{C}_6\text{O}_6$: recyclage/valorisation par simple COMBUSTION



Δ , 350°C sous air



Récupération
du lithium

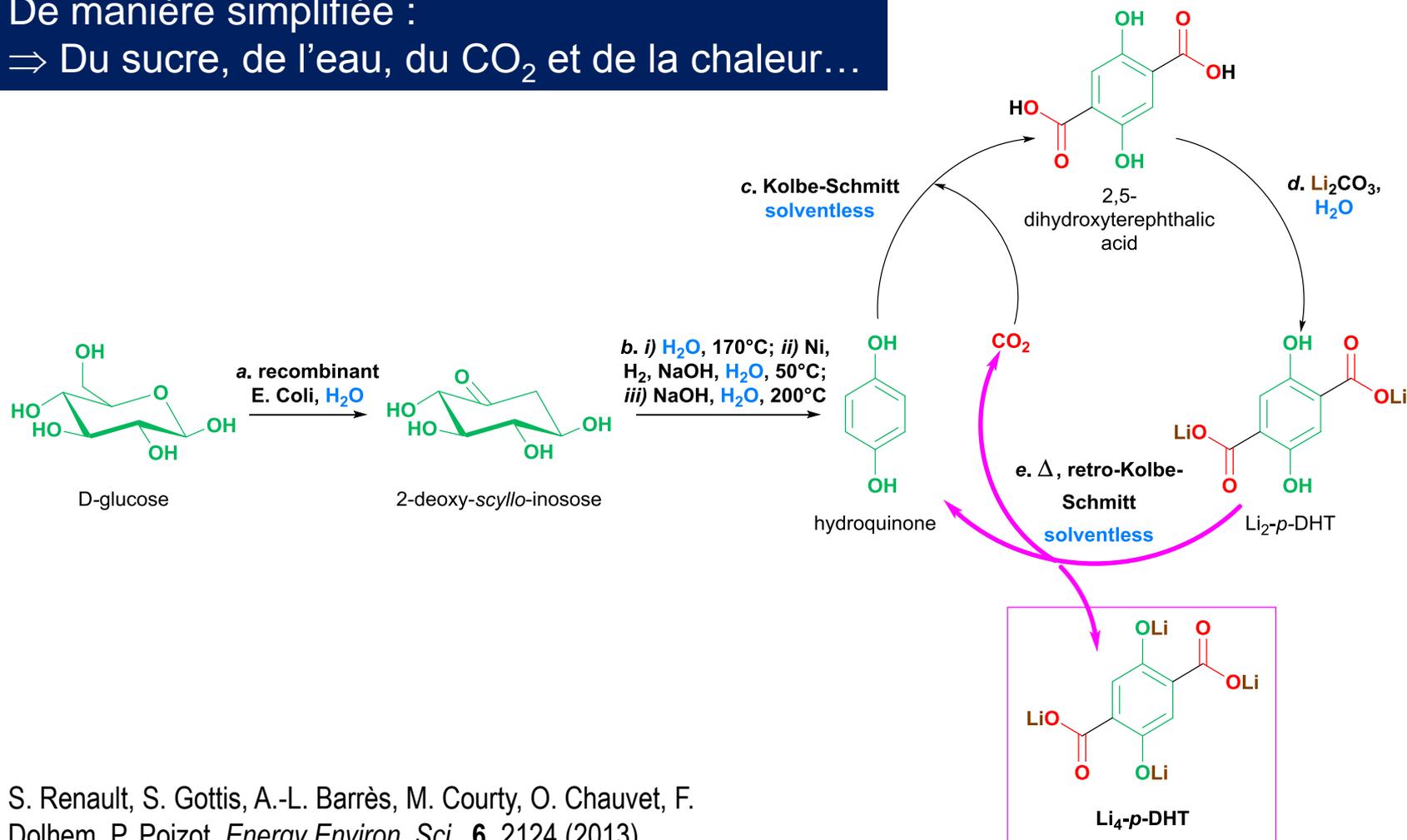


**Premier accumulateur
Li-ion tout organique
« renouvelable »**

Cas de Li_4 -*p*-DHT : dérive du D-glucose

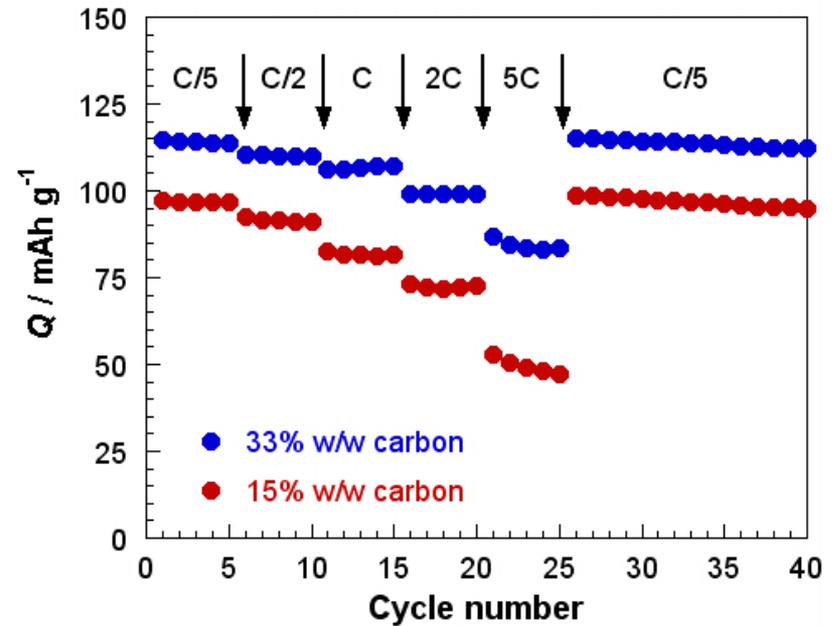
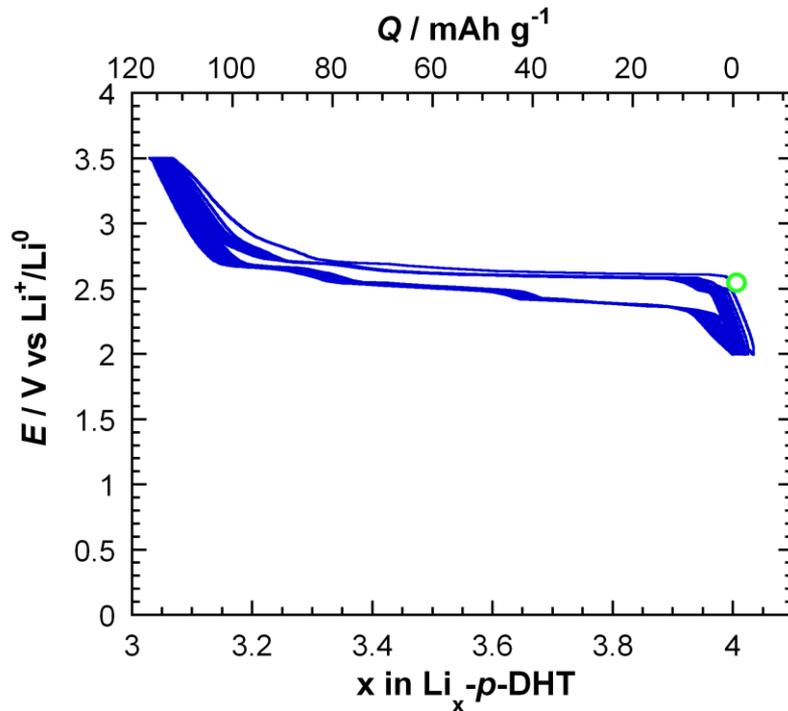
De manière simplifiée :

⇒ Du sucre, de l'eau, du CO_2 et de la chaleur...



S. Renault, S. Gottis, A.-L. Barrès, M. Courty, O. Chauvet, F. Dolhem, P. Poizot, *Energy Environ. Sci.*, **6**, 2124 (2013).

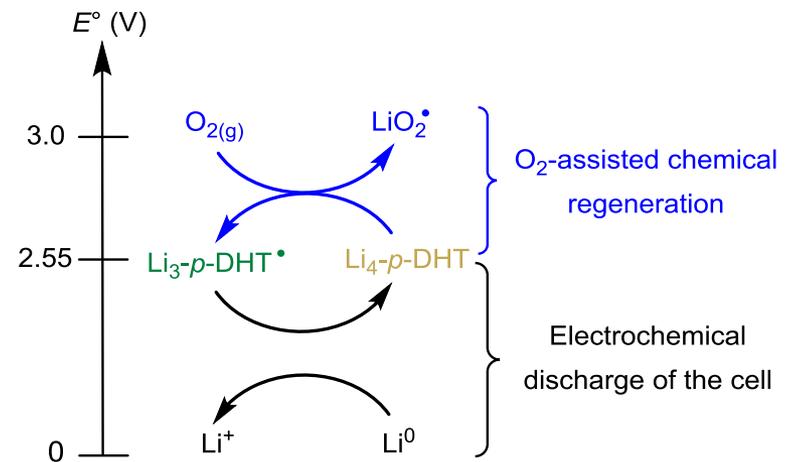
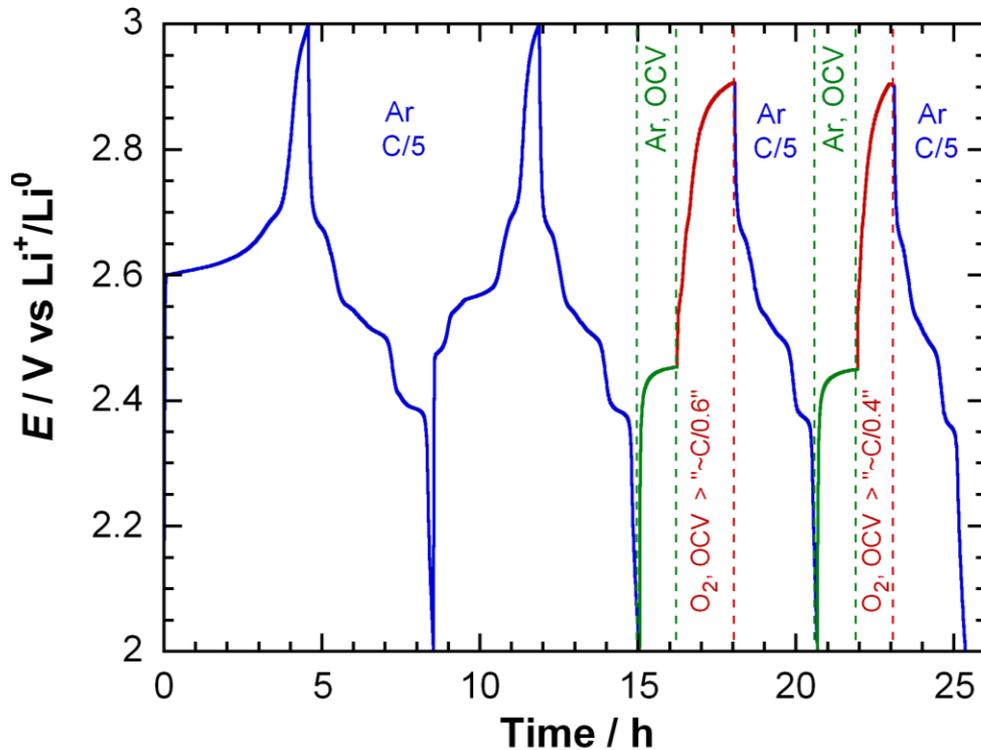
Cas de Li_4 -*p*-DHT : dérive du D-glucose



- Excellentes performances sur le plan électrochimique
- Amélioration de la tension de sortie pour ce second prototype d'accumulateur organique Li-ion

Cas de Li_4 -*p*-DHT : et auto-recharge à l'air...

Propriété remarquable : **structure organique particulièrement sensible à l'oxygène**

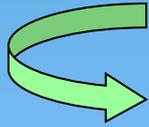


S. Renault, S. Gottis, A.-L. Barrès, M. Courty, O. Chauvet, F. Dolhem, P. Poizot, *Energy Environ. Sci.*, **6**, 2124 (2013).

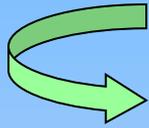
Plan de la présentation

- I/ Contexte énergétique & problématique « électrique », en bref
- II/ Stockage électrochimique / matériaux & éco-conception
- III/ Exemples : matériaux d'électrode organiques bio-sourcés
- IV/ Perspectives

Quelques éléments de réflexion



Répondre aux défis énergétiques du moment (et de demain) s'avère une tâche difficile



Le stockage de l'électricité en constitue un des enjeux importants



Des solutions « DURABLES » doivent être proposées ce qui pousse à INNOVER sur le plan technique/scientifique

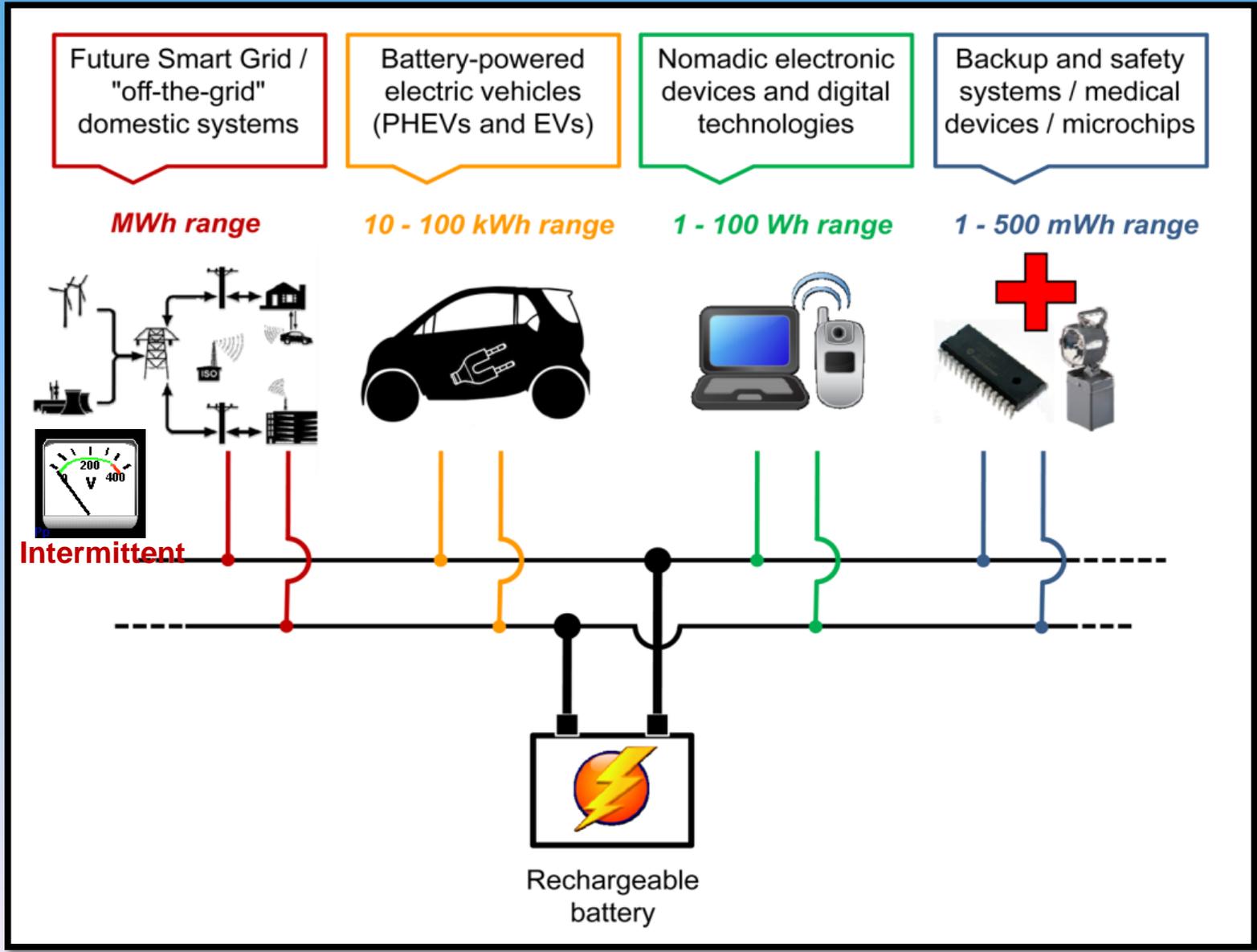


L'émergence des bioraffineries permet d'envisager l'accès à des produits chimiques bio-sourcés transformables en matériaux d'électrode pour le stockage électrochimique

⇒ Potentiellement à bas coûts

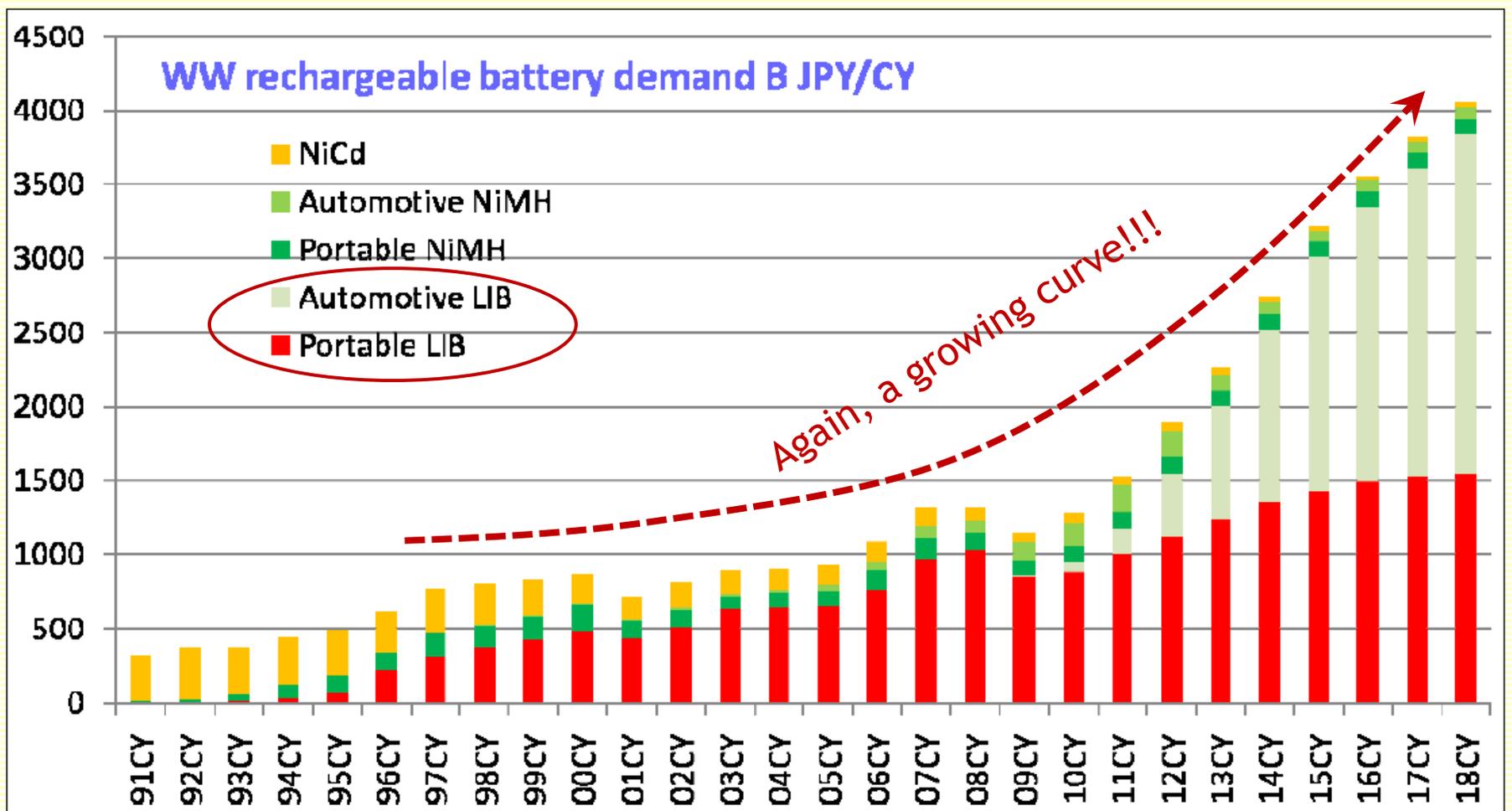
Merci pour votre attention

Rechargeable batteries: a key component



Big pressure on secondary batteries (especially LIBs)

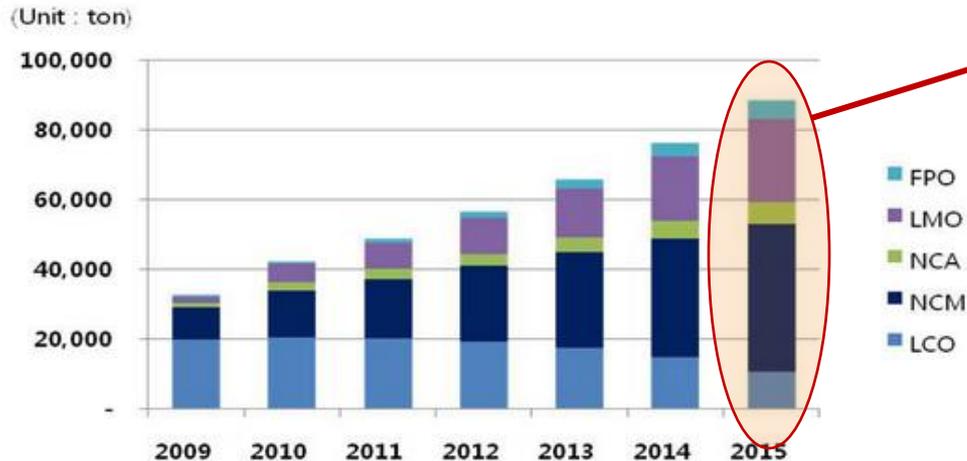
→ *Perspectives of very large productions*



Big pressure on secondary batteries (especially LIBs)

→ *Relevant DATA: Cathode side, production needs*

[Worldwide cathode material demand market forecast (2009~2015)]



90,000 tons: just for cathode materials

	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	CAGR
LCO	20,090	20,644	20,292	19,358	17,606	14,798	10,640	-10.1%
NCM	9,240	13,351	17,064	21,663	27,296	34,177	42,561	29.0%
NCA	1,054	2,328	2,841	3,466	4,218	5,122	6,207	34.4%
LMO	1,886	5,325	7,575	10,425	13,993	18,435	23,941	52.7%
FPO	384	660	1,199	1,895	2,783	3,908	5,320	55.0%
Total	32,653	42,307	48,971	56,807	65,896	76,439	88,670	18.1%

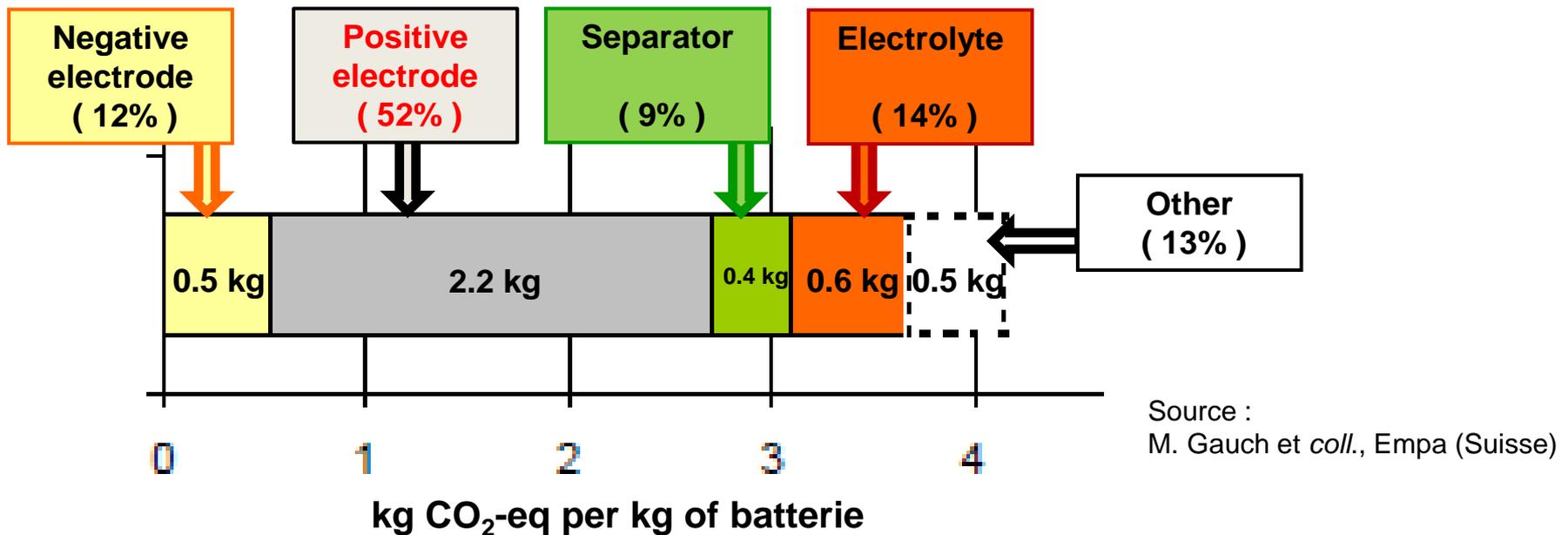
(Source: Solar&Energy, Cathode material for Li-ion secondary battery technology trend and market forecast (ver. 2011))

In the view of the market size of cathode material, it has grown by 12.8% from \$1.066 billion USD in 2009 to \$1.220 billion USD in 2010.

Accumulateurs (et piles) : chimie des métaux

Exemple : Pack batterie de type (+) LiMn_2O_4 / carbone (-)

• Potentiel de Réchauffement Global (PRG)



• Energie grise – « du berceau à la porte »

~200 kWh/kWh d'énergie électrochimique stockée