



AgroParisTech



AgroParisTech



GRADUATE SCHOOL  
Biosphera

université  
PARIS-SACLAY

Waters™



# JCAT 53

## Caractérisation des batteries de leurs Matériaux de base aux cellules complètes



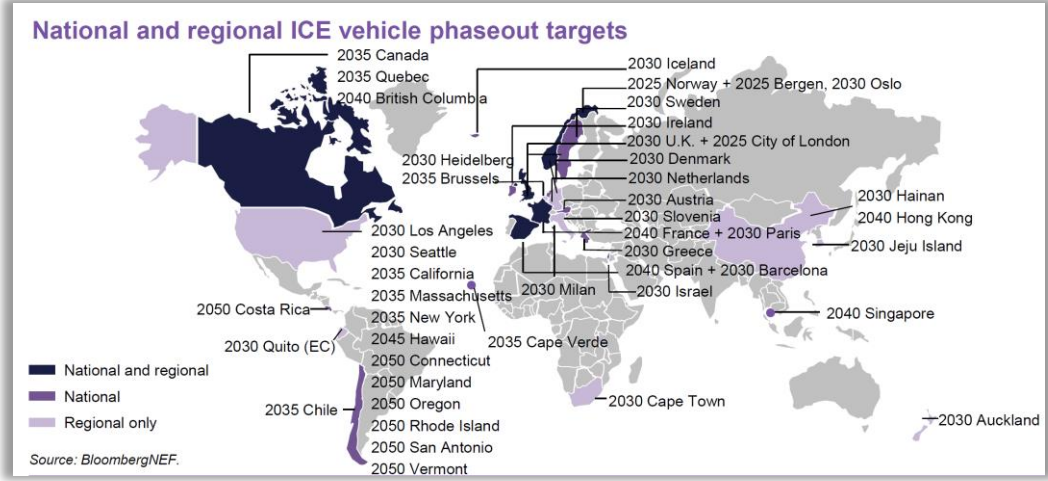
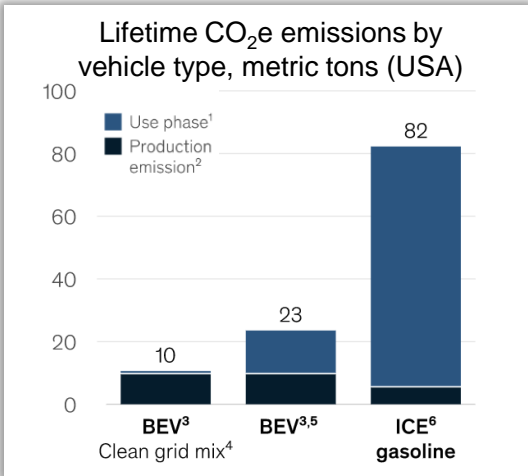
Frédéric Hoppenot : [frederic\\_hoppenot@waters.com](mailto:frederic_hoppenot@waters.com)

Sébastien Lahalle: [sebastien\\_lahalle@waters.com](mailto:sebastien_lahalle@waters.com)

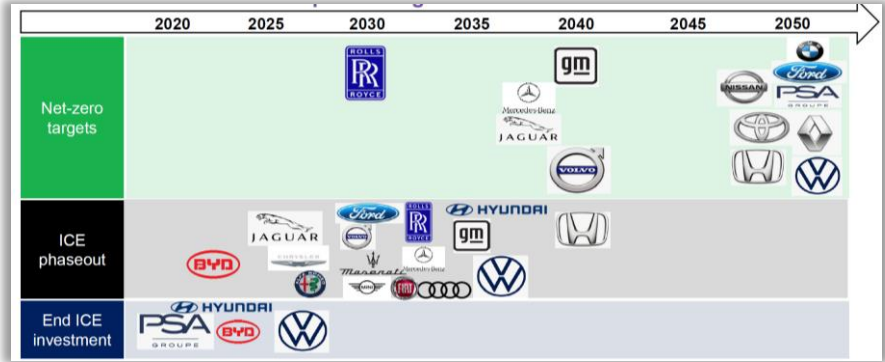


- Enjeux environnementaux et politiques autour des batteries
- De quoi sont composées les batteries et comment fonctionnent elles
- Pourquoi les batteries Li-ion sont les plus utilisées
- Quels sont les axes de recherche sur les batteries
- Comment caractériser les batteries des composants premiers aux cellules complètes

# Enjeux principaux autour des batteries : Véhicules électriques

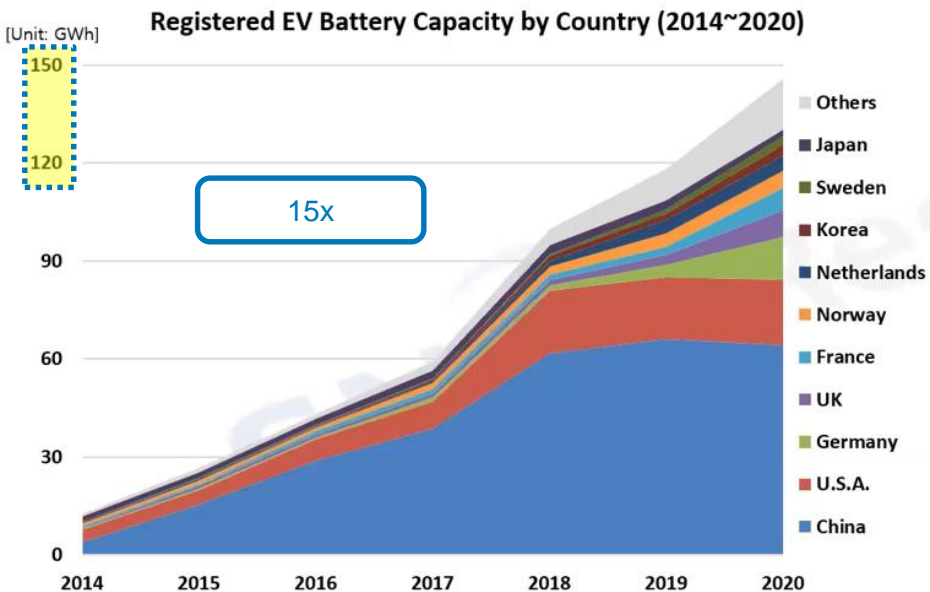


- Réduction des émissions de CO<sub>2</sub>
- La législation encourage à se tourner vers les véhicules électriques et hybrides (plus de moteurs thermiques à partir de 2035 en UE)
- La demande autour des batteries croit donc de manière importante

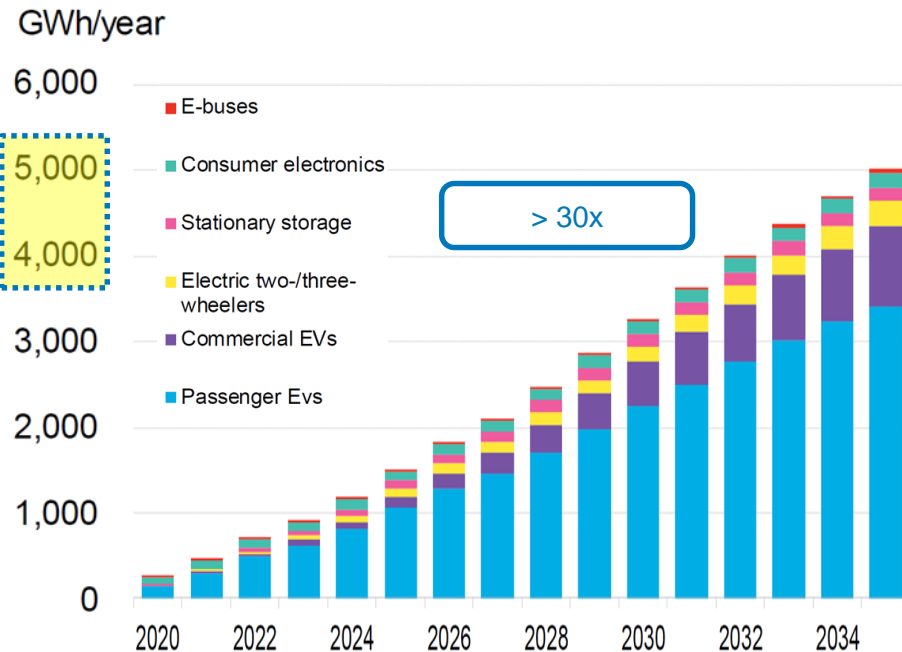


Sources: Bloomberg NEF, McKinsey analysis

# La demande augmente fortement dans tous les secteurs



Source: SNE Research Global EV & Battery Monthly Tracker



Source: BloombergNEF

On doit augmenter 33 fois la production entre 2020 et 2035 : 150 GWh/yr (2020) → 5000 GWh/yr (2035)

## How Lithium-ion Batteries Work

### Cathode

- Positive electrode
- Source of Li<sup>+</sup> ions in Lithium-ion batteries
- Lithium chemistries: NMC (Ni-Mn-Co), NCA (Ni-Co-Al), LFP (Li-Fe-P)

### Anode

- Negative electrode
- Stores Li<sup>+</sup> ions during charging
- Releases Li<sup>+</sup> ions during discharging
- Examples: Graphite (synthetic, natural), Silicon

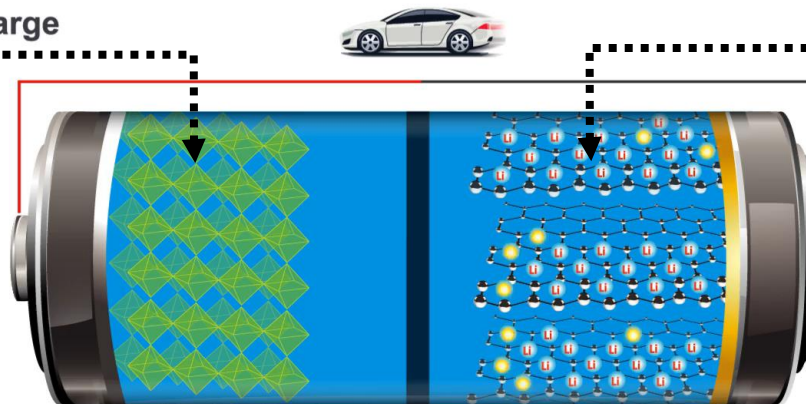
### Separator

- Thin, porous film (~ 10 μm) separating Anode and Cathode
- Allows for ions to freely move from anode to cathode, vice versa
- Prevents short circuit by blocking flow of electrons inside battery

Discharge



Charge Meter



U.S. DEPARTMENT OF **ENERGY** | Office of ENERGY EFFICIENCY & RENEWABLE ENERGY

### Electrolyte

- Medium that is a transporter of ion
- Examples: organic solvents with Li salts, solid state electrolytes

# Pourquoi les batteries Li-ion sont elles choisies

## Paramètres d'évaluation des batteries

### Energie spécifique :

Mesure de la puissance de sortie par unité de masse

Définit la capacité de la batterie en poids (Wh/kg)

Des valeurs plus élevées indiquent des batteries plus légères

### Densité d'énergie:

Mesure de la puissance de sortie par unité de volume

Définit la capacité de la batterie en volume (Wh/l)

Des valeurs plus élevées indiquent des piles plus petites

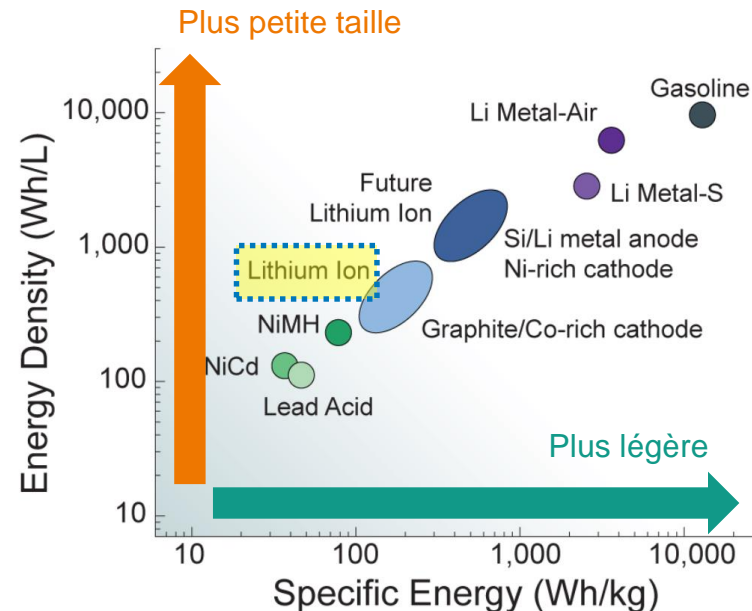
### Coût:

Mesure du coût total par unité d'énergie (\$/kWh)

L'énergie est mesurée en kWh (kilo Wattheures)

Mêmes unités que les compteurs d'électricité des consommateurs

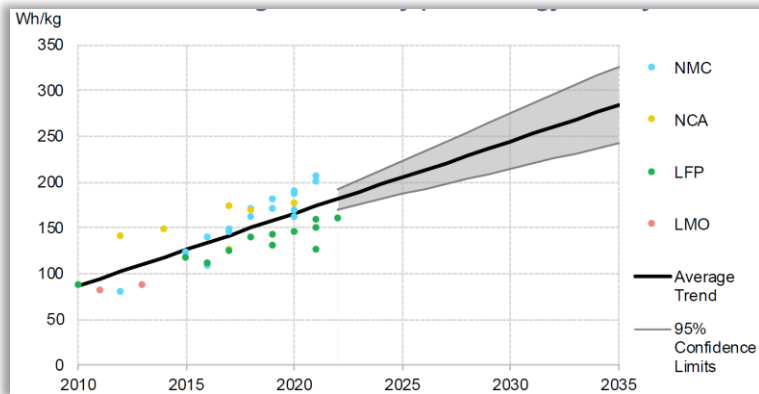
Les batteries Li-ion offrent un bon rapport poids/prix/efficacité



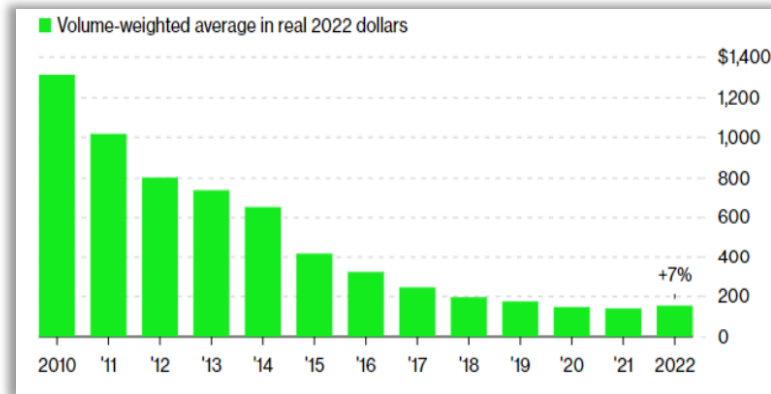
Les nouveaux matériaux permettront de générer des batteries plus efficaces

# Axes de recherches : Prix, efficacité, sécurité

## Efficacité



## Prix



Les innovations permettent d'améliorer l'efficacité tout en diminuant les coûts

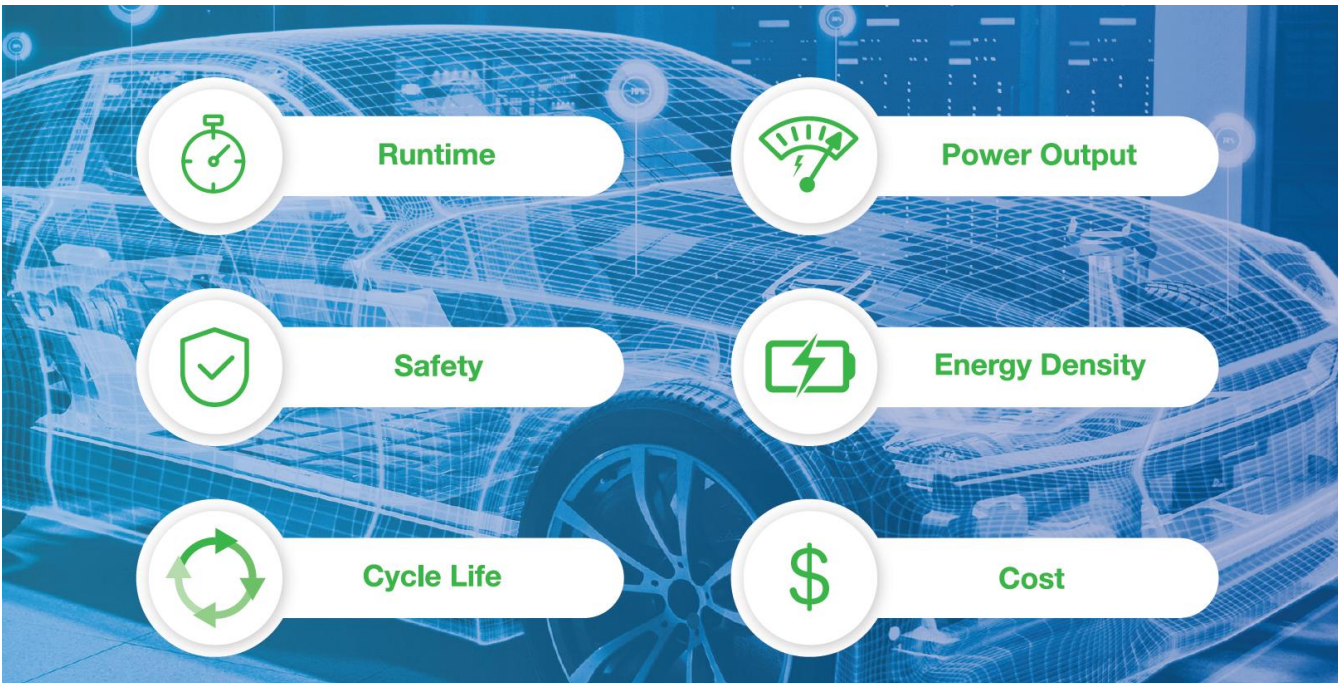
- Efficacité: 80 Wh/kg (2010) → 160 Wh/kg (2020)
- Prix: \$1300/kWh (2010) → \$150/kWh (2022)

## Objectifs à long termes:

- Coût: \$60/kWh (by 2025 – Tesla, VW entry-level, by 2030 – GM)
- Efficacité: 500 Wh/kg (Battery500 Consortium, Battery 2030 EU, Japan Rising II/III)
- L'aspect sécurité devient de plus en plus important avec l'augmentation de la densité énergétique



# Paramètres importants dans la recherche sur les batteries



## Electric Vehicles



- 1) Runtime
- 2) Safety
- 3) Cycle life

## Consumer Electronics



- 1) Energy density
- 2) Safety
- 3) Runtime

## Grid Storage

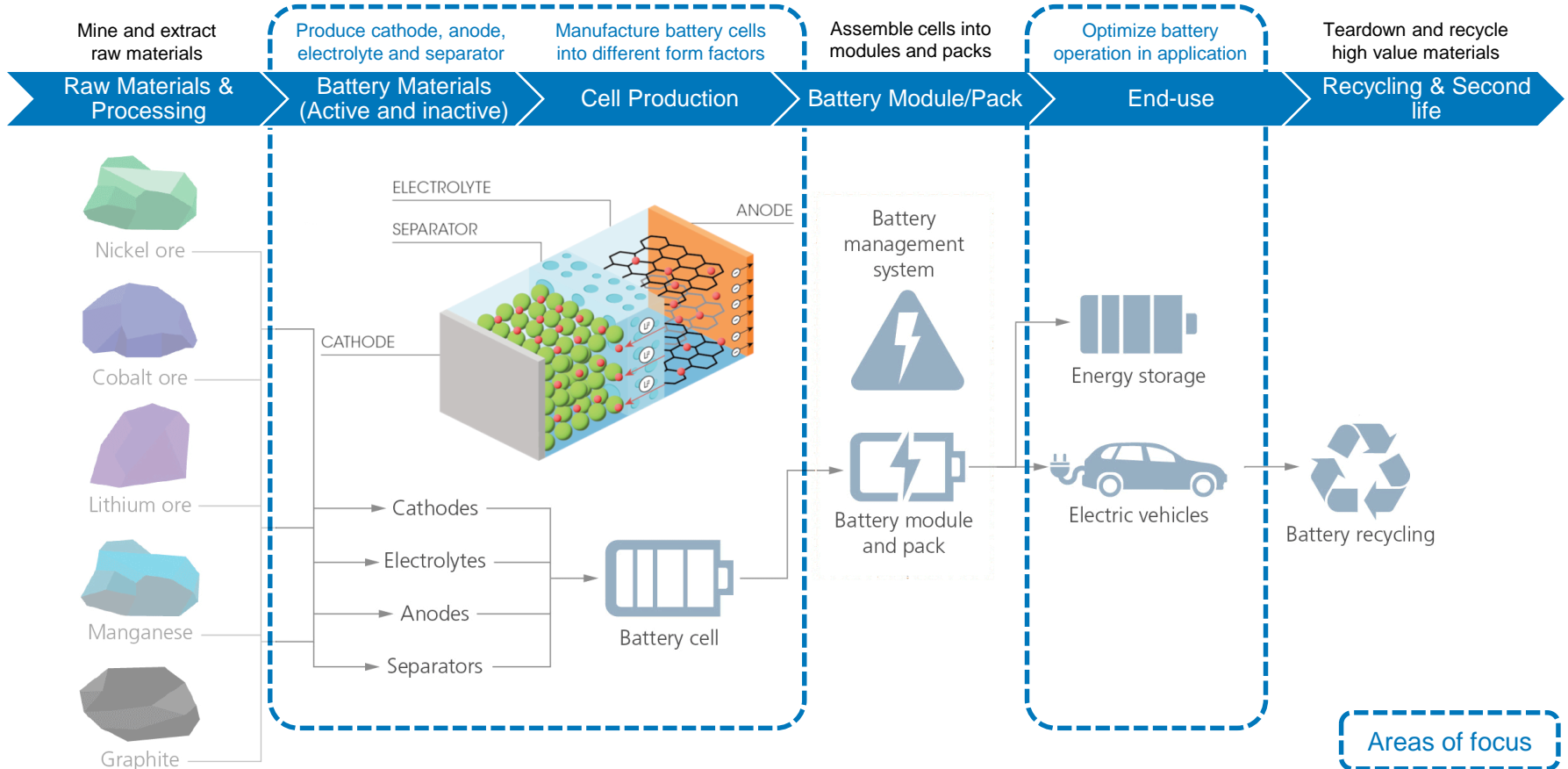


- 1) Cycle life
- 2) Safety
- 3) Cost

L'objectif final est d'optimiser les performances, coûts, durée de vie et sécurité



# Caractérisation des composants d'une batterie



# Composants de base des batteries

- Ethylene Carbonate (EC)
- EC/ Propylene Carbonate (PC)
- Solid State Batteries, Li-Ge-P-S (LGPS)

## ELECTROLYTE

8% du coût

- Graphite
- Graphite/Si (<5%)
- Graphite/ Si (>5%)

## ANODE

8% du coût

- Biaxial oriented films (e.g. BOPP or BOPE)

- Trilayer films (PE/PP/PE)

- Ceramics, non-wovens

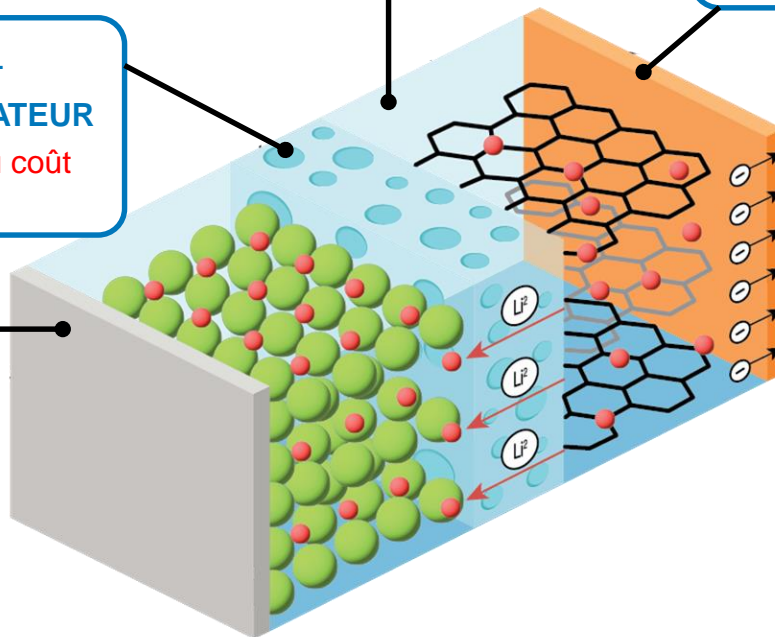
## SEPARATEUR

7% du coût

## CATHODE

22% du coût

- LFP, LMO, NCA
- NMC (622)
- NMC (811, 911)



- Les composants de base représentent 45% du coût dont 22% uniquement pour la cathode
- L'amélioration des process de fabrication va avoir un impact important sur le coût
- La chimie des électrodes est l'axe de recherche principal avec un impact important sur les performances et la sécurité

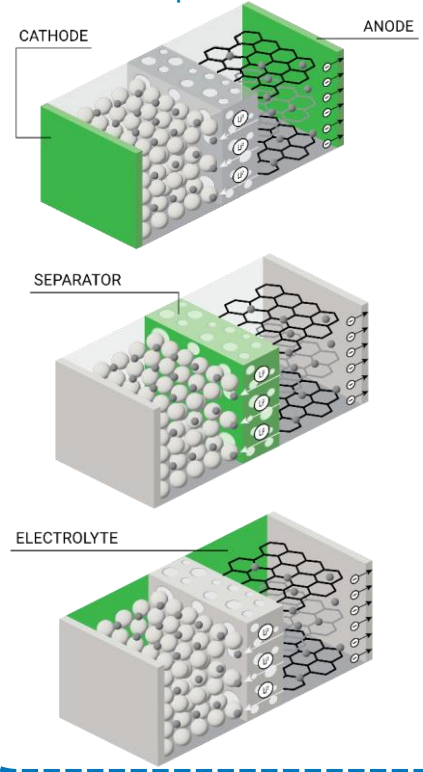
Early generation (2010s)

Current (2015-2020)

Future (2025-)

# Quelles sont les caractérisations possible des batteries ?

## Composants



Est ce que le slurry va s'appliquer correctement ?

Est ce que les électrodes sont uniformes ?

Quelle est la stabilité thermique des électrodes

Quelle est la stabilité dimensionnelle du séparateur ?

Est ce que la température impacte les propriétés mécaniques du séparateur

A quelle température l'électrolyte peut il provoquer un emballement thermique

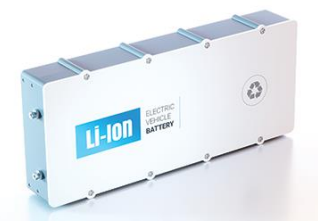
## Cellule



Quel est le flux de chaleur généré par les charges/décharge

Y a t il des réactions parasites

## Pack



Quelle chaleur est dégagée par le pack ?

Quelle est la conductivité thermique des composants du pack ?

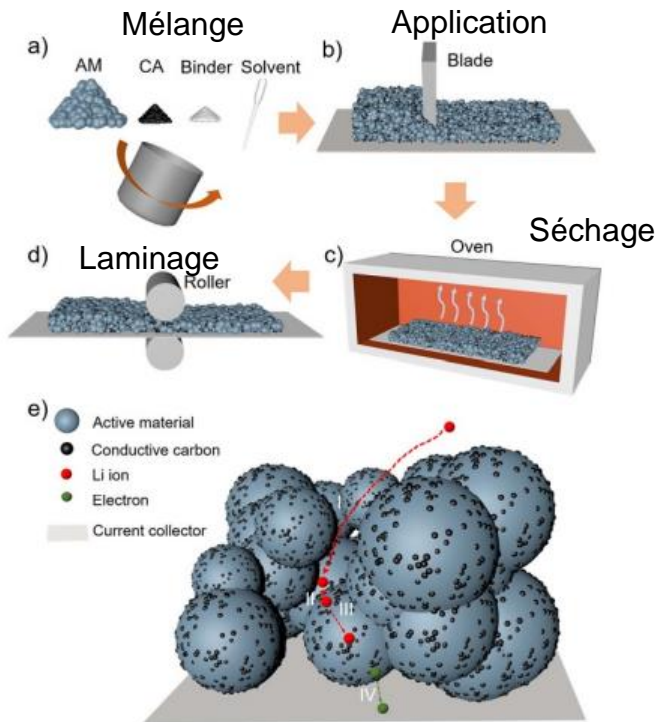
Waters™



## Caractérisation des composants de base

**TA Instruments France, une division de WATERS SAS**

# Optimisation du slurry (électrodes)



**Challenge:** Trouver une formulation de slurry qui permet de produire des électrodes uniformes, sans défauts pour réduire les coûts

Est ce que l'application est uniforme ?

Est ce que les composants sont stables thermiquement

Qualification de Nouvelles matières premières

Est ce que le slurry est stable ?

Est ce que la composition est la bonne ?

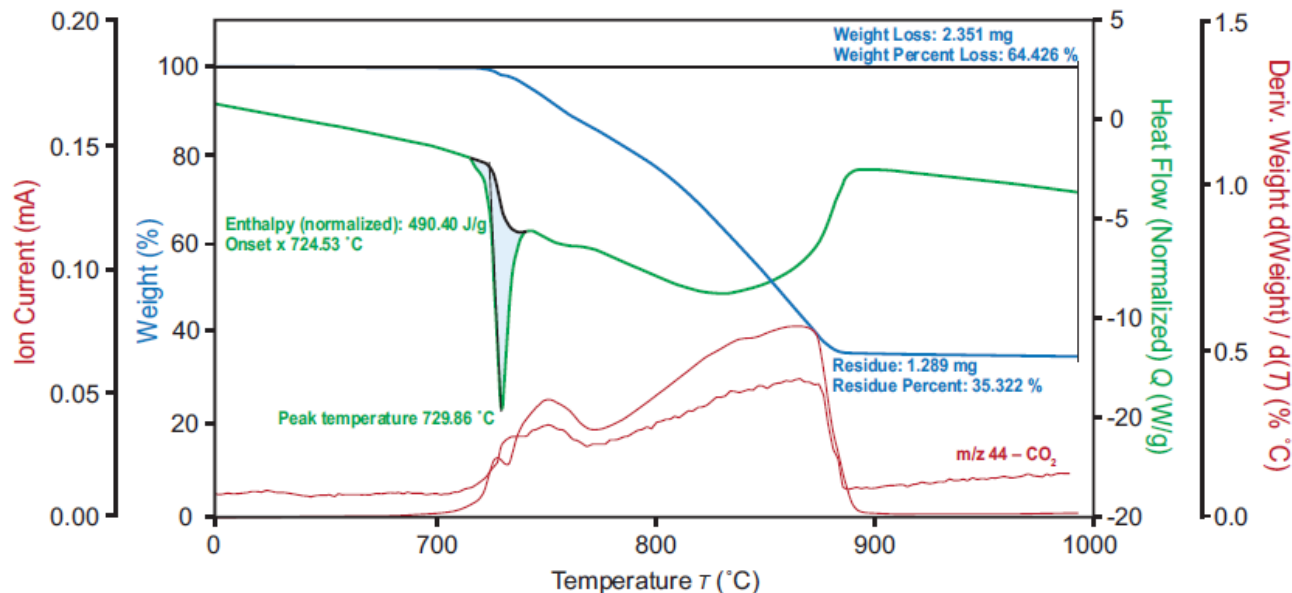
Avons nous choisi le bon liant dans la formulation



Source: Roadmap on Li-ion battery manufacturing research - IOPscience

# Précurseur de cathode

## SDT-MS of Lithium Carbonate



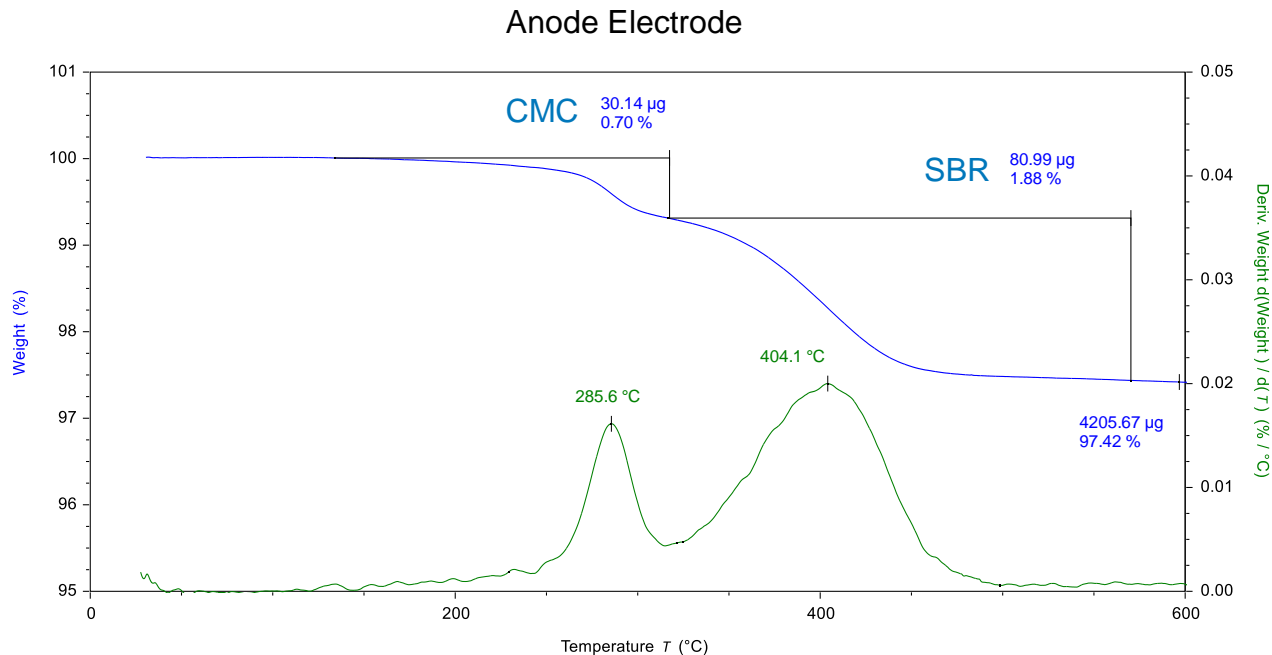
### SDT



#### ■ Précurseur de cathode

- Perte de poids et résidus
- Début de la fusion apparente 725 $^{\circ}\text{C}$
- Enthalpie 490J/g
- Mesure du  $\text{CO}_2$  par spectrométrie de masse
-





## TGA



## ■ Electrode

- Mesurer la teneur en liant et en additif au µg
- CMC et SBR se dégradent à des températures différentes
- 0,70% de CMC
- 1,88% de SBR
- 97,42 % inorganique à 600°C

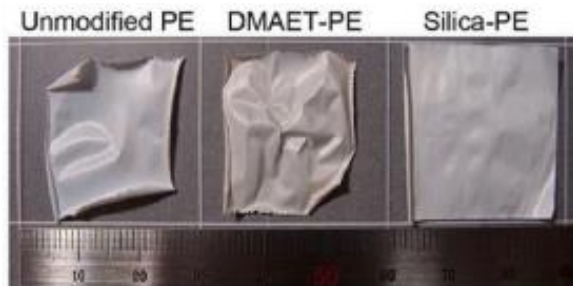
## Configuration requise pour le séparateur

Bonne isolation électronique

Taille des pores et porosité

Excellente mouillabilité par les électrolytes

- Bonne stabilité chimique et électrochimique
- **Propriétés mécaniques suffisantes**
- **Stabilité et intégrité dimensionnelles**
- **Excellente stabilité thermique**
- Faible coût



**Challenge:** Prévenir l'expansion ou le retrait indésirable et la déformation mécanique du séparateur pour éviter les courts-circuits de la batterie, améliorant ainsi la sécurité de la batterie

Quelle est la stabilité dimensionnelle de ce séparateur ?

Comment la température affecte-t-elle les propriétés mécaniques du séparateur ?

Ce séparateur possède-t-il les bonnes propriétés mécaniques pour les processus d'enroulement de batterie et d'assemblage de cellules ?

Quelle est la stabilité thermique de ce séparateur polymère ?

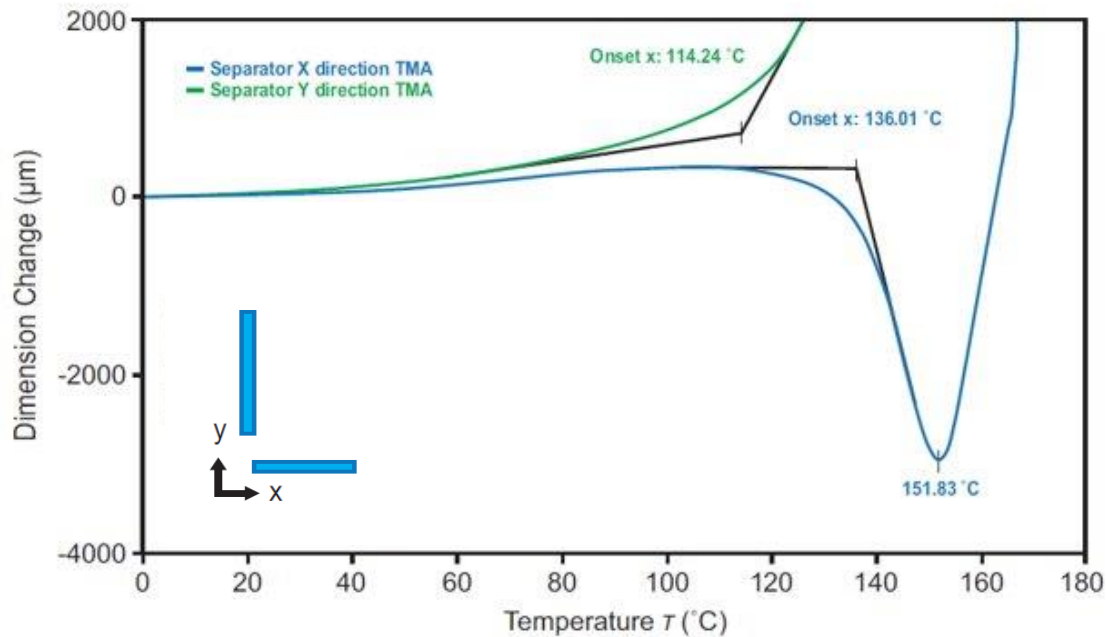
Quelle est la température de fusion du séparateur ?

Comment les revêtements sur le séparateur de polymère améliorent-ils la stabilité ?

[A review of advanced separators for rechargeable batteries - ScienceDirect](#)

# Etude du séparateur par analyse thermomécanique

## Séparateur



## TMA



- Séparateur
- Onset de rétrécissement 136°C
- Température de rupture à 151°C

# Etude du séparateur en PP par DSC modulée

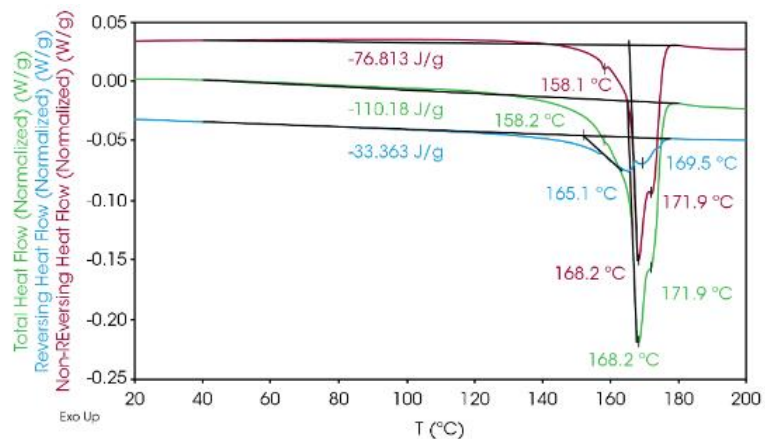


Figure 1. MDSC of battery separator (1st heat)

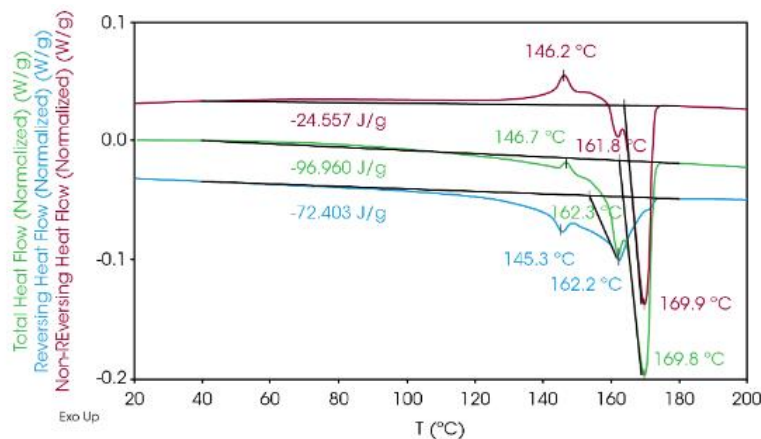


Figure 2. MDSC of battery separator (2nd heat)

- Le phénomène de cristallisation froide est observée en DSC modulée avec une vitesse de chauffe de 1°C/min au deuxième chauffage (au premier les structures plus stables se sont formées lors du process)
- Sur l'essai classique à 10°C/min après un premier cycle de chauffe, ce processus n'est pas observé entraînant des fusions à plus basse température (164 °C vs 170°C)

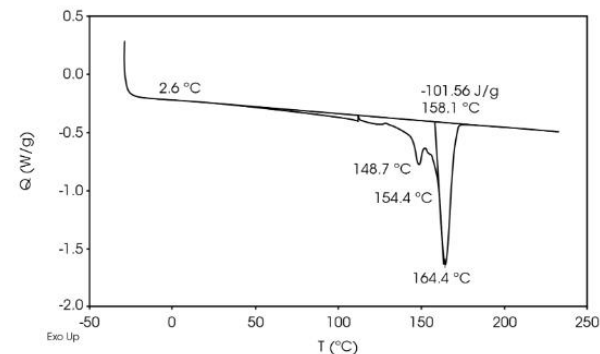


Figure 3. DSC of battery separator 10 °C / min [1]

# Optimisation de l'électrolyte pour la sécurité

## Electrolytes liquides

### Sels

LiPF<sub>6</sub>  
LiBF<sub>4</sub>  
LiClO<sub>4</sub>  
LiAsF<sub>6</sub>  
LITFSI



### Solvants

EC  
PC  
DMC  
DEC  
EMC



### Additifs

Additifs conducteurs  
Additifs filmogènes  
Additifs ignifugeants  
...



**Challenge:** l'électrolyte doit avoir une bonne conductivité ionique sur toute la plage de température de fonctionnement de la batterie sans dégradation exothermique pour assurer la sécurité de la batterie

À quelle température l'électrolyte gèle-t-il par temps froid?



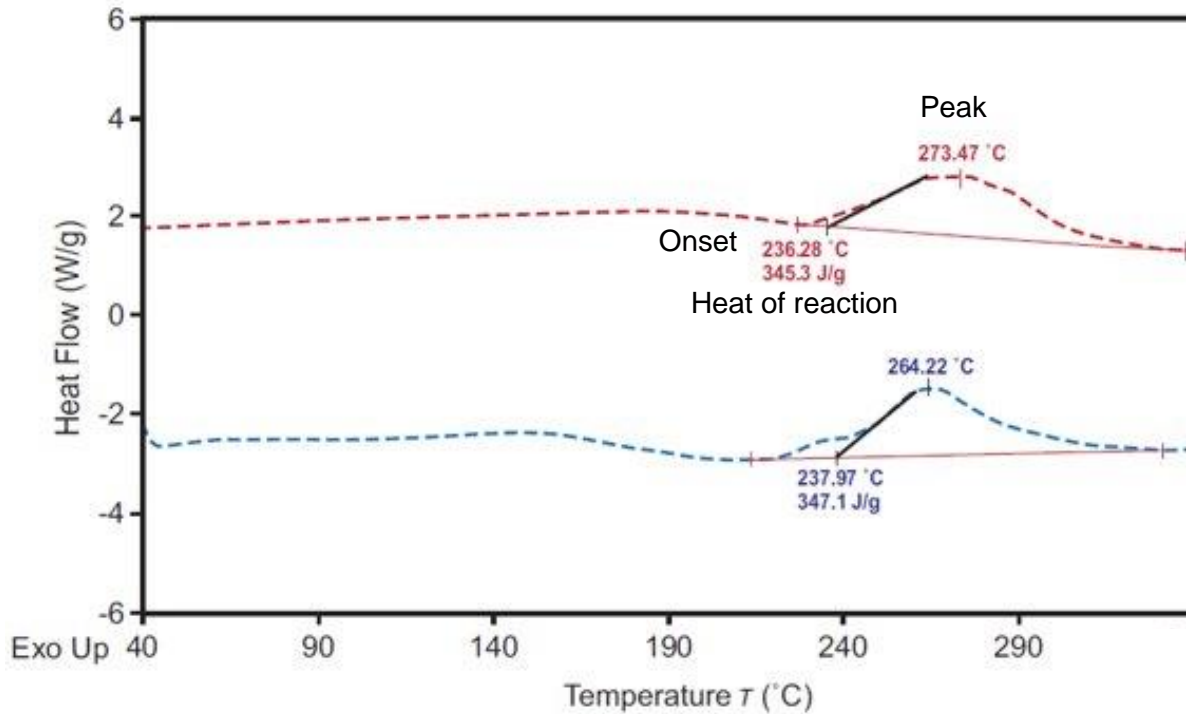
À quelle température l'électrolyte commence-t-il à se décomposer?

À quelle température l'électrolyte se décompose-t-il et initie-t-il un emballage thermique?



Quels sont les gaz générés lors de la décomposition de l'électrolyte ou de l'emballage thermique?

# Electrolytes : Chaleur de réaction et sécurité



DSC



- Prévenir l'emballement thermique
- Dégradation thermique
- Température d'onset
- Température maximale du pic
- Chaleur de réaction



Waters™



## Caractérisation des cellules entières

**TA Instruments France, une division de WATERS SAS**

### Coin Cell



### Cylindrical



Diameter	Height
2032: 20	3.2
2025: 20	2.5

(dimensions in mm)

Diameter	Length
18650: 18	65
2170: 21	70
26800: 26	80

(dimensions in mm)

### Pouch Cell



### Prismatic Cell



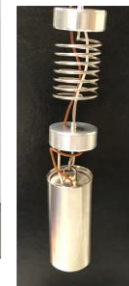
**Challenge:** Essais in situ/in operando des batteries pour la performance, la prédiction de la durée de vie et la sécurité

Quel est le flux de chaleur pendant la charge / décharge ?

Quel est le taux de décharge de la batterie ?

Comment puis-je obtenir les données thermiques d'une cellule de batterie pleine nécessaire à la conception du système de gestion ?

Quelle est l'importance des réactions parasites ?  
Comment puis-je prédire l'autonomie de la batterie ?



# TAM IV Cell Cycler Microcalorimeter

## Caractéristiques du produit:

- Connexion directe au support sans avoir besoin de soudures pour trois types de batteries
- Logiciel intégré pour piloter à la fois le TAM IV et le cycleur



20ml Multicalorimeter  
(accommodates **Coin Cells**  
sizes 2032 and 2325)



Macrocalorimeter  
(accommodates **18650 Cells**)



Micro XL Calorimeter  
(accommodates **Pouch Cells**  
up to 50mm x 94mm)





# Charge / décharge – Etude par microcalorimétrie

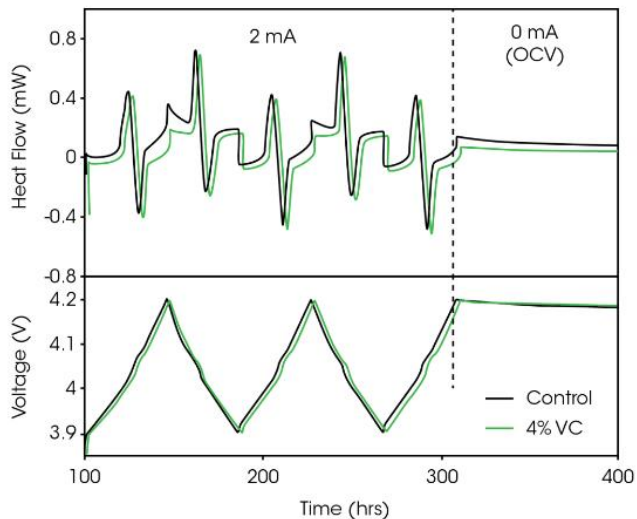


Figure 1: Representative portion of the experimental cycling protocol for all cells tested. Only data for control (black) and 4% VC (green) are shown for simplicity. Panel (a) shows the measured heat flow and panel (b) shows the corresponding voltage profile. Reproduced with permission from ECS Electrochem Lett., 2, A106-A109 (2013). Copyright 2013, The Electrochemical Society.

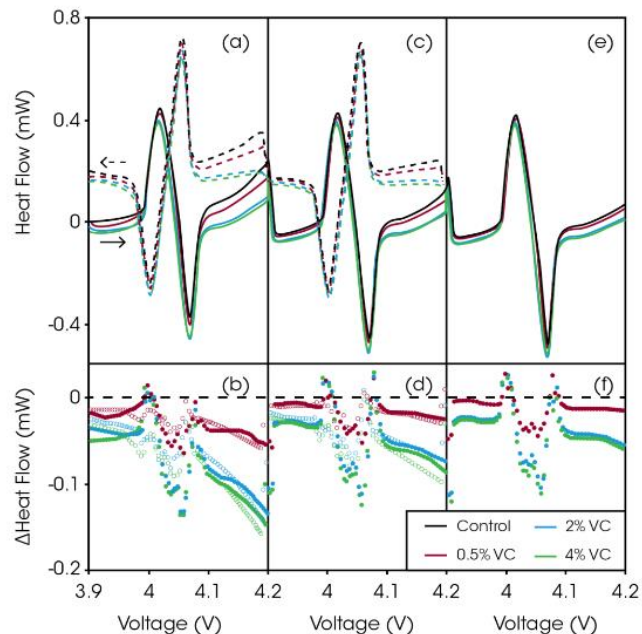


Figure 2: Panels (a), (c), and (e) show the heat flow as a function of voltage during low-rate, narrow-range (3.9 – 4.2 V) charge (solid) and discharge (dashed) for the first (a), second (c), and third (e) cycles for control (black), 0.5% VC (red), 2% VC (blue), and 4% VC (green). Panels (b), (d), and (f) show the corresponding difference in heat flow as a function of voltage between VC-containing cells and control during charge (solid) and discharge (open) for the first (b), second (d), and third (f) cycles. Reproduced with permission from ECS Electrochem Lett., 2, A106-A109 (2013). Copyright 2013, The Electrochemical Society.

# Auto décharge – Etude par microcalorimétrie

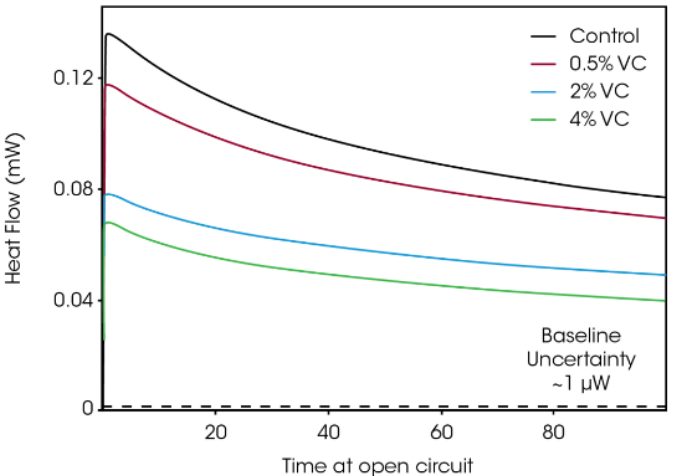


Figure 3: Heat flow for control (black), 0.5% VC (red), 2% VC (blue), and 4% VC (green) cells during 100 hours of open circuit conditions, starting from 4.2 V. Reproduced with permission from ECS Electrochem Lett., 2, A106-A109 (2013). Copyright 2013, The Electrochemical Society.

TA Apps Note MC162

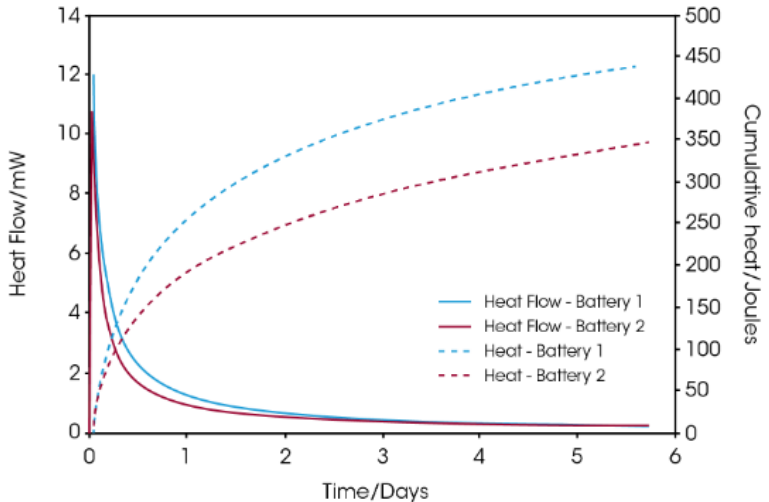
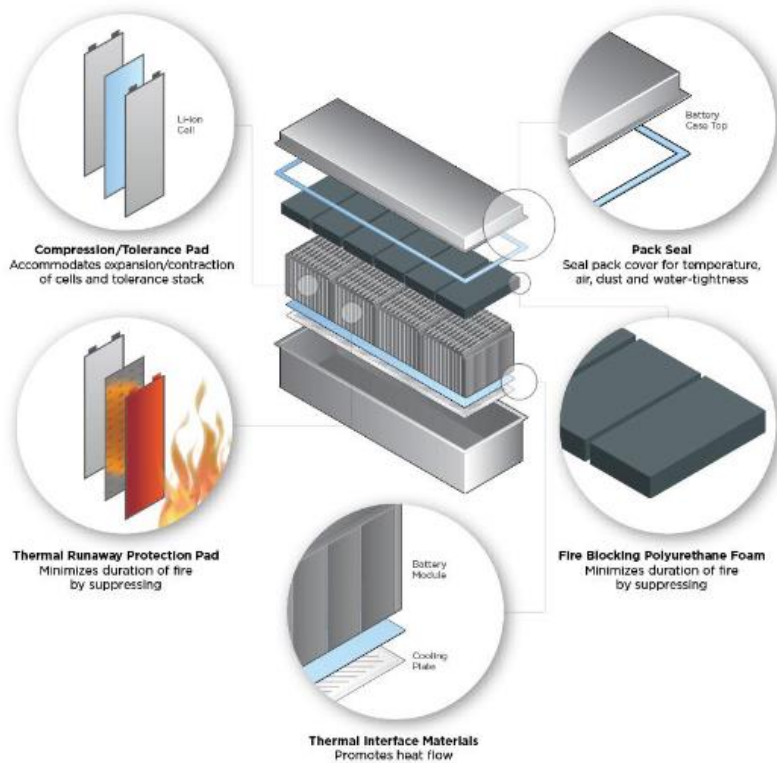


Figure 1. Open-circuit heat flow of commercial NiMH batteries from two different manufacturers initially charged to 100%.

TA Apps Note MC158

# Choix des Matériaux pour le pack de batterie



**Challenge:** Maintenir l'uniformité thermique dans un module de batterie pour prévenir ou stopper l'incendie de la batterie avec les propriétés mécaniques souhaitées

Quel matériau d'emballage possède les propriétés mécaniques souhaitées ?

Quel matériau utiliser dans les packs et modules pour maintenir la batterie à une température stable ?

Quelle quantité de chaleur peut être absorbée par les composants du pack ?

Quelle est la conductivité thermique des différents composants ?

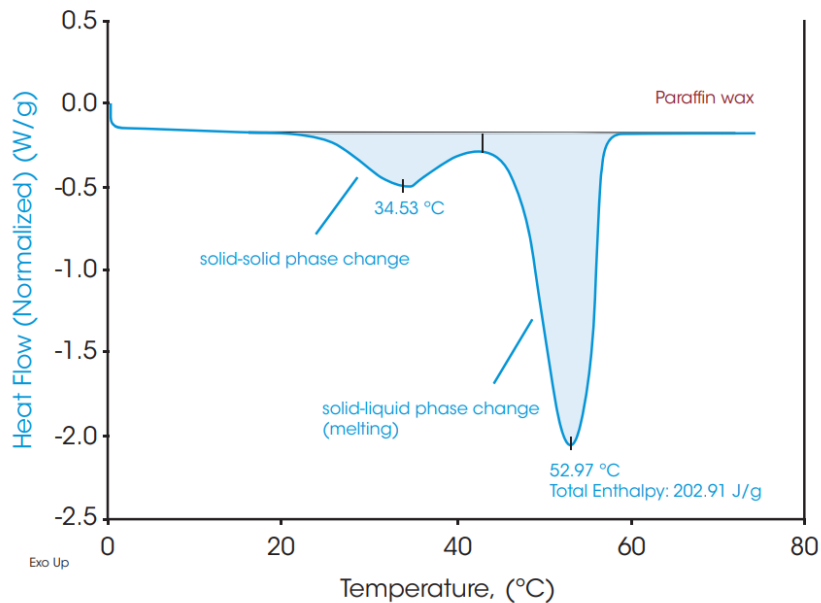


Source: Saint Gobain



# Gestion de la chaleur dans le pack

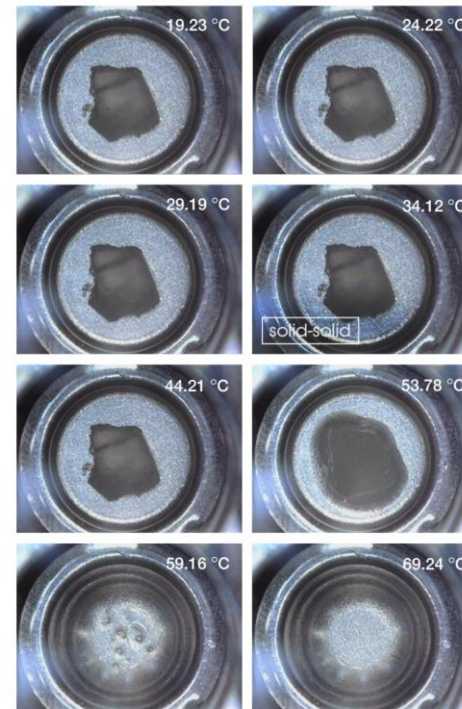
## Matériaux à changement de phase (PCMs)



### DSC



### Microscope Accessory

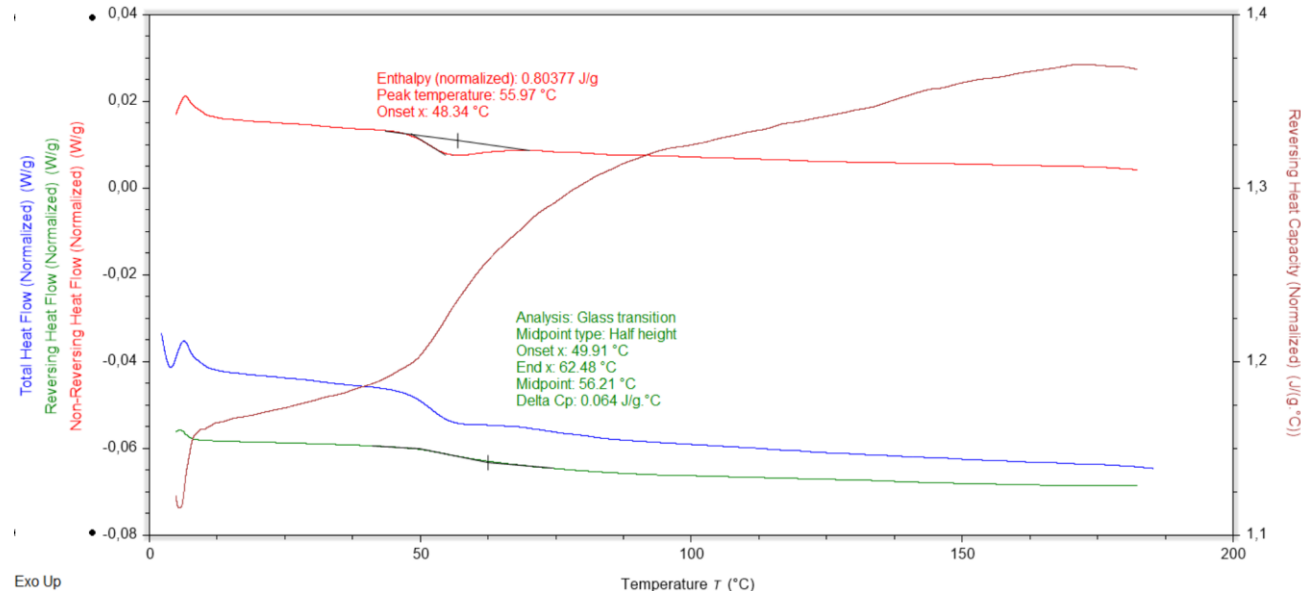


TA Apps Note TA405

# Etude des polymères constituant les packs



- La DSC (et la DSC modulée) nous aident à caractériser les matériaux constituant les packs
  - Avec le Cp d'un matériau, le comportement de la chaleur peut être étudié
  - Le comportement des polymères composant la batterie peut également être étudié (transition vitreuse, fusion, cristallisation...)



# Remerciements

- Nous souhaitons remercier toutes les personnes nous ayant permis de pouvoir présenter ce jour
  - Les organisateurs de ces Journées de Calorimétrie et Analyse Thermique
  - L'université Paris Saclay et Agro Paris Tech pour leur accueil



The image features a blue gradient background with a network diagram overlay. The diagram consists of numerous nodes, represented by small circles in various shades of blue and white, connected by thin, light blue lines. These lines form a complex web of interconnected points, with some nodes being larger and more prominent than others. The overall aesthetic is clean, modern, and technical, suggesting themes of connectivity, data, or technology.

Waters™