

NRC Publications Archive Archives des publications du CNRC

Utilisations du graphite dans les véhicules électriques et dans les systèmes de stockage d'énergie Huot, Jean-Yves

For the publisher's version, please access the DOI link below./ Pour consulter la version de l'éditeur, utilisez le lien DOI ci-dessous.

<https://doi.org/10.4224/23001158>

NRC Publications Archive Record / Notice des Archives des publications du CNRC :
<https://nrc-publications.canada.ca/eng/view/object/?id=94a7b6c3-8ef1-465a-9eba-4bb619ca9c47>
<https://publications-cnrc.canada.ca/fra/voir/objet/?id=94a7b6c3-8ef1-465a-9eba-4bb619ca9c47>

Access and use of this website and the material on it are subject to the Terms and Conditions set forth at
<https://nrc-publications.canada.ca/eng/copyright>

READ THESE TERMS AND CONDITIONS CAREFULLY BEFORE USING THIS WEBSITE.

L'accès à ce site Web et l'utilisation de son contenu sont assujettis aux conditions présentées dans le site
<https://publications-cnrc.canada.ca/fra/droits>

LISEZ CES CONDITIONS ATTENTIVEMENT AVANT D'UTILISER CE SITE WEB.

Questions? Contact the NRC Publications Archive team at
PublicationsArchive-ArchivesPublications@nrc-cnrc.gc.ca. If you wish to email the authors directly, please see the first page of the publication for their contact information.

Vous avez des questions? Nous pouvons vous aider. Pour communiquer directement avec un auteur, consultez la première page de la revue dans laquelle son article a été publié afin de trouver ses coordonnées. Si vous n'arrivez pas à les repérer, communiquez avec nous à PublicationsArchive-ArchivesPublications@nrc-cnrc.gc.ca.

Utilisations du graphite dans les véhicules électriques et dans les systèmes de stockage d'énergie.

Jean-Yves Huot

Conseil National de Recherche du Canada

24 novembre, 2016



National Research
Council Canada

Conseil national de
recherches Canada

Canada

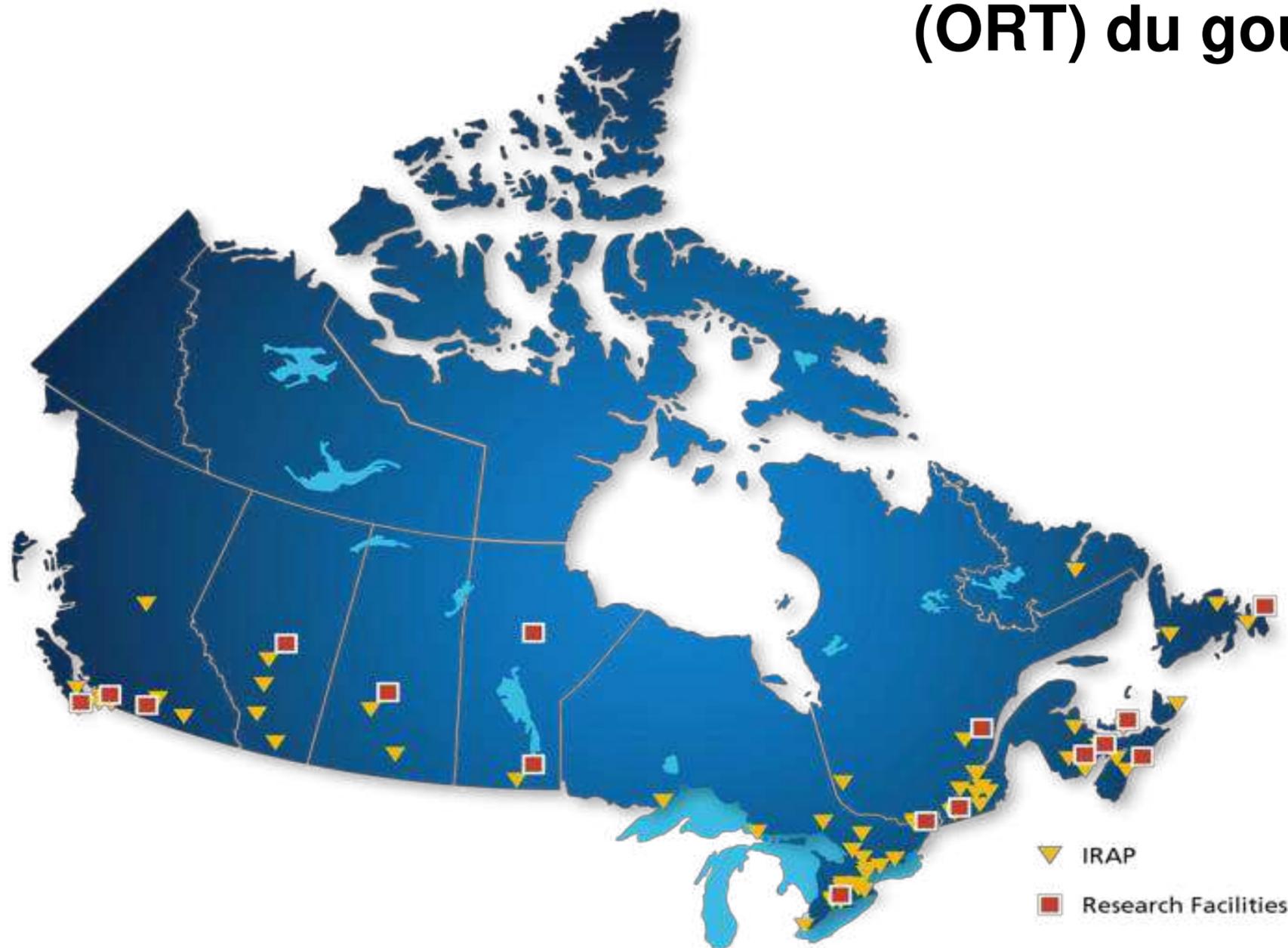
Plan de la présentation

- **Qu'est-ce le CNRC?**
- **Le carbone dans les systèmes électrochimiques**
- **Propriétés du graphite**
- **Graphite dans les piles alcalines**
- **Graphite dans les batteries acide plomb**
- **Graphite dans les piles à combustible**
- **Graphite dans les piles Li-ion**
- **Graphite dans les batteries de VÉ**
- **Développement futur**

Qu'est-ce que le CNRC?

Organisation de recherche et de technologie (ORT) du gouvernement du Canada

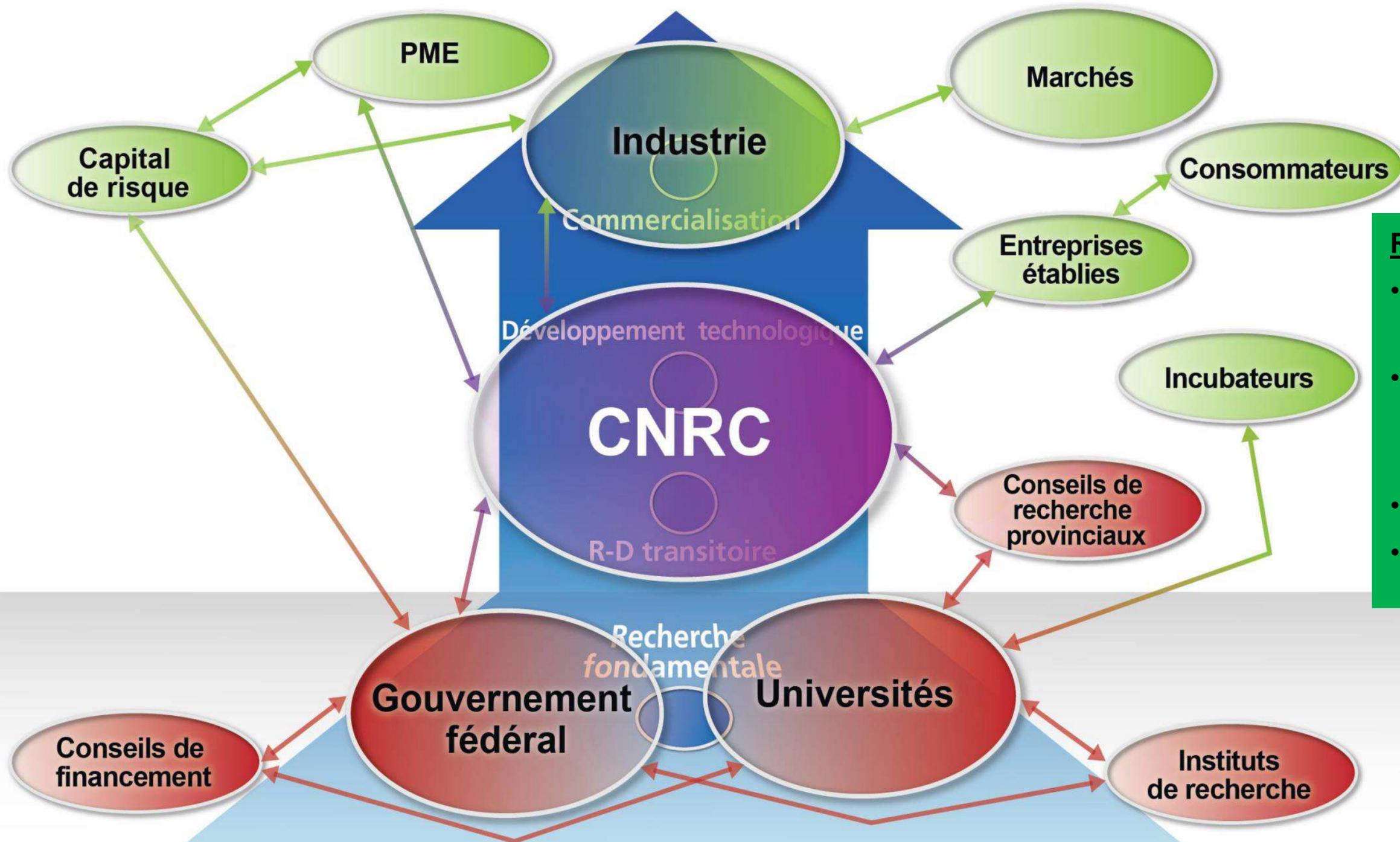
- Dépenses totales du CNRC en 2013-2014 : 894 M\$
- Environ 3 550 employés



Proposition de valeur

Résoudre les problèmes liés à l'innovation et à la compétitivité de la technologie; développer, adapter et transférer la technologie

Le rôle du CNRC dans « l'écosystème » de l'innovation



Rôles du CNRC en qualité d'ORT

- Combler le vide existant dans l'écosystème de l'innovation
- Offrir au gouvernement fédéral une voie d'investissement en R-D orientée sur la mission
- Favoriser la collaboration
- Travailler de manière efficace et efficiente

Le carbone dans les systèmes électrochimiques

Systeme	Type de carbone	Où?
Alcalin	Graphite	+ve, boîtier
Zinc-carbone	Graphite, carbone	+ve
Li primaire	Carbone	+ve
Li-ion	Graphite, carbone	+ve et -ve
Acide plomb	Graphite, carbone	+ve et -ve
Nickel Cadmium	Graphite, carbone	+ve et -ve
Nickel MH	Graphite, carbone	+ve et -ve
Pile à combustible	Graphite	Plaque bipolaire Support catalyseur
Supercapacité	Graphite, carbone	+ve et -ve

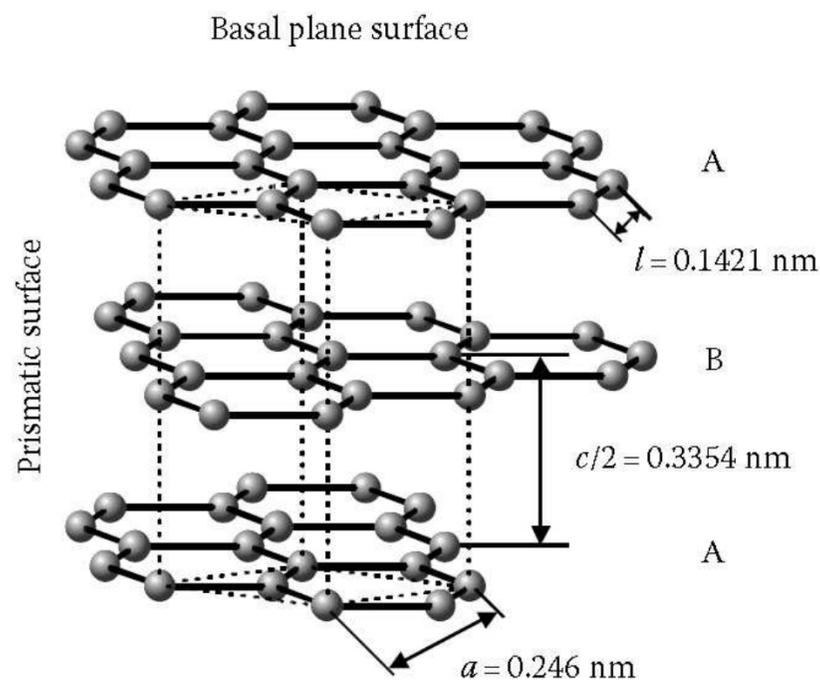
Marché du graphite pour quelques systèmes électrochimiques (2015)

Systeme	Tpa
Alcalin	20,000
Li-ion	75,000
Acide plomb	<5,000
Pile à combustible	<5,000

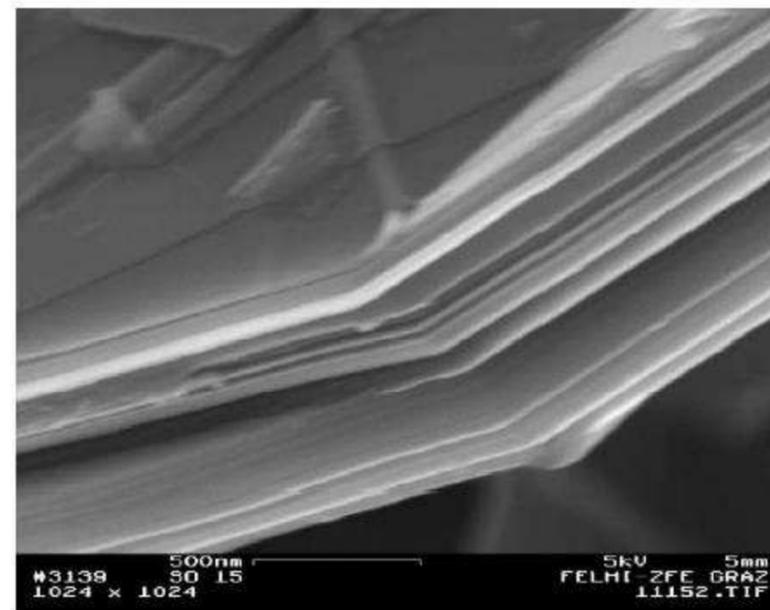
Total de 100,000 tpa

Propriétés du graphite

- Le graphite est une des formes cristallines du carbone (fullerene, nanotube, diamant)
- Sources: Naturel et synthétique/artificiel



Hexagonal
Novak et al, 2010



Paillette de graphite
Wissler, 2006

Propriétés du graphite pour les applications électrochimiques

- Inerte
- Bonne conductivité électrique
- Résistance élevée à la corrosion
- Disponibilité en haute pureté
- Coût
- Stabilité mécanique
- Haute conductivité thermique
- Légèreté
- Manipulation facile
- Transformation en composite

Propriétés du graphite pour les applications batterie

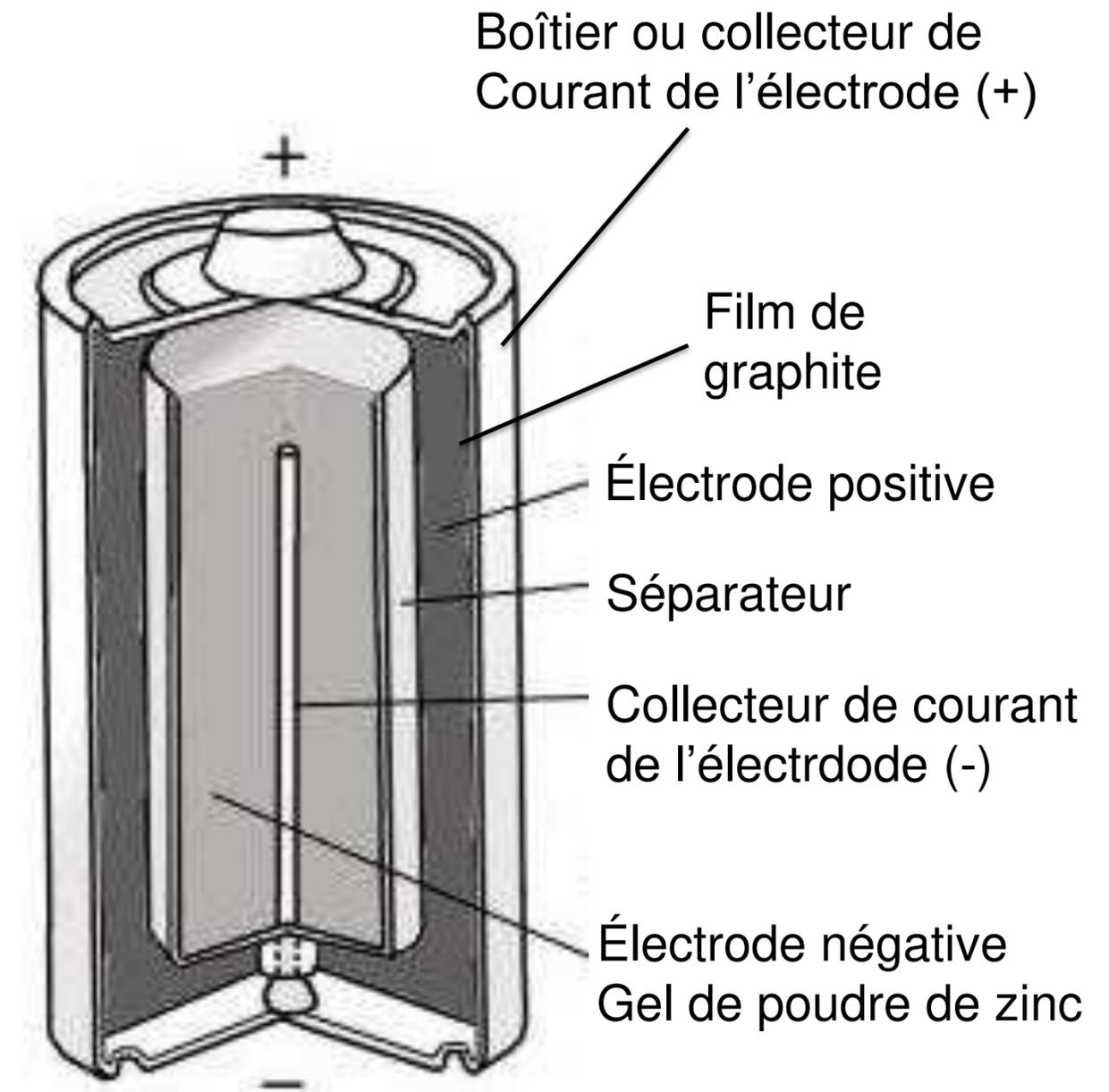
- Tailles des particules (d90) entre 4 et 45 microns
- Pureté >99.9%
- Cristallinité: XRD
 - ✓ Lc: dimension des crystallites (ex: 100 nm)
 - ✓ c/2: distance interplan (ex: 0.3354 nm)
- Conductivité électrique (compressé)
- Densités
 - Apparente: 0.05 g/cc (expansé) à 0.5 g/cc (gros flocons)
 - Vraie: 2.25 g/cc
- Surface spécifique de 1 m²/g à 50 m²/g

Density (kg·m ⁻³)	Room temperature conductivity (S·m ⁻¹)
1921.990	8.567 ± 0.254
2033.353	9.043 ± 0.244
2077.702	13.038 ± 0.239
2161.955	15.954 ± 0.515
2251.187	17.662 ± 0.165

Pression: 10 à 50 MPa
Rattanaweeranon, 2012

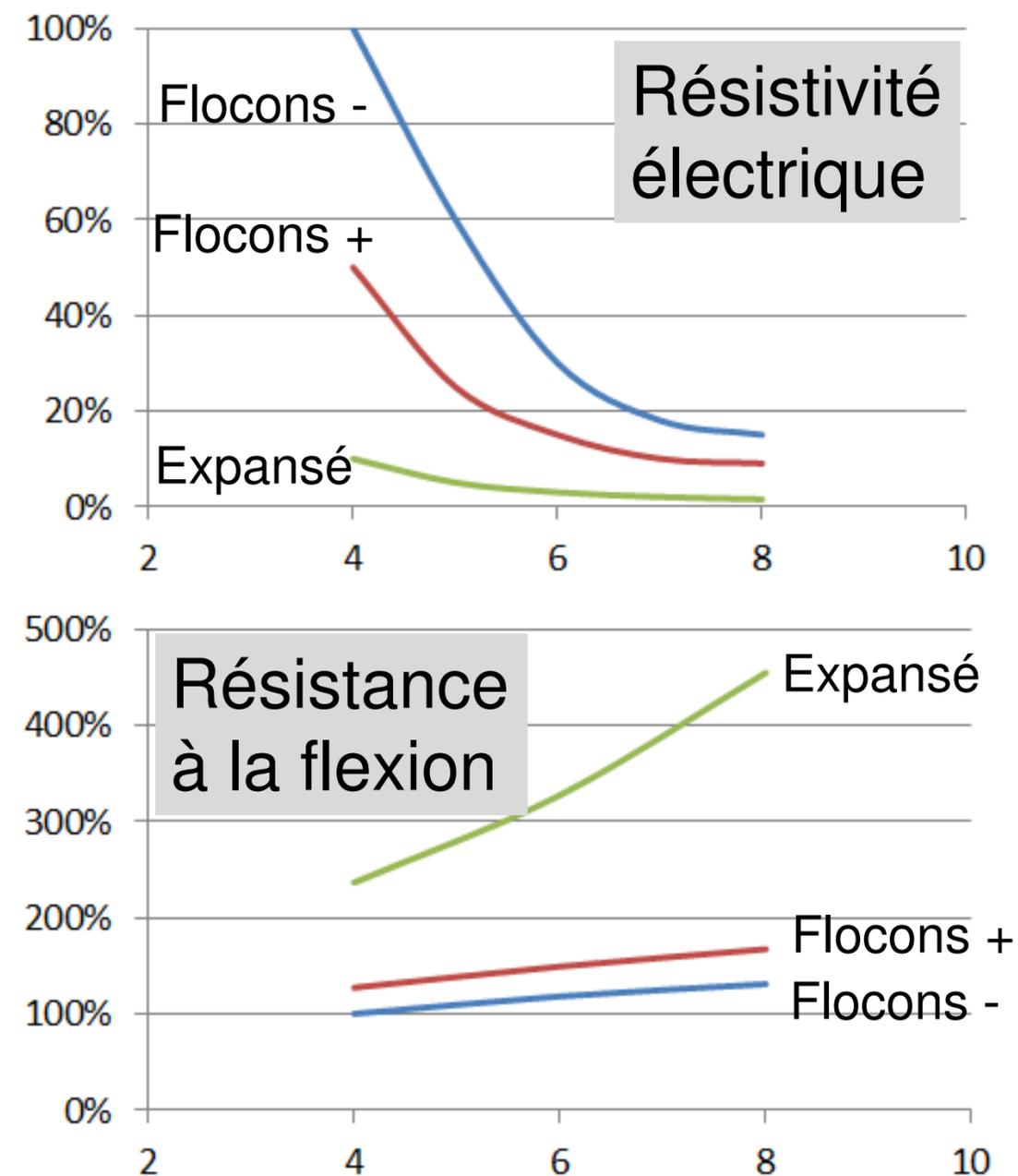
Graphite dans les piles alcalines

- Rôles du graphite dans les piles alcalines:
 - ✓ Additif dans l'électrode MnO_2
 1. Conducteur
 2. Liant compressible
 3. Absorption de l'électrolyte
 - ✓ Film sur la paroi interne des boîtiers
 1. Lubrifiant
 2. Conducteur
 3. Protecteur
- Marché de 20000 tpa dominé par les paillettes utilisées comme additifs
 - ✓ Partagé entre paillettes naturelle et synthétique
 - ✓ Le graphite expansé représente une faible fraction
 - ✓ Marché mature



Graphite dans les piles alcalines

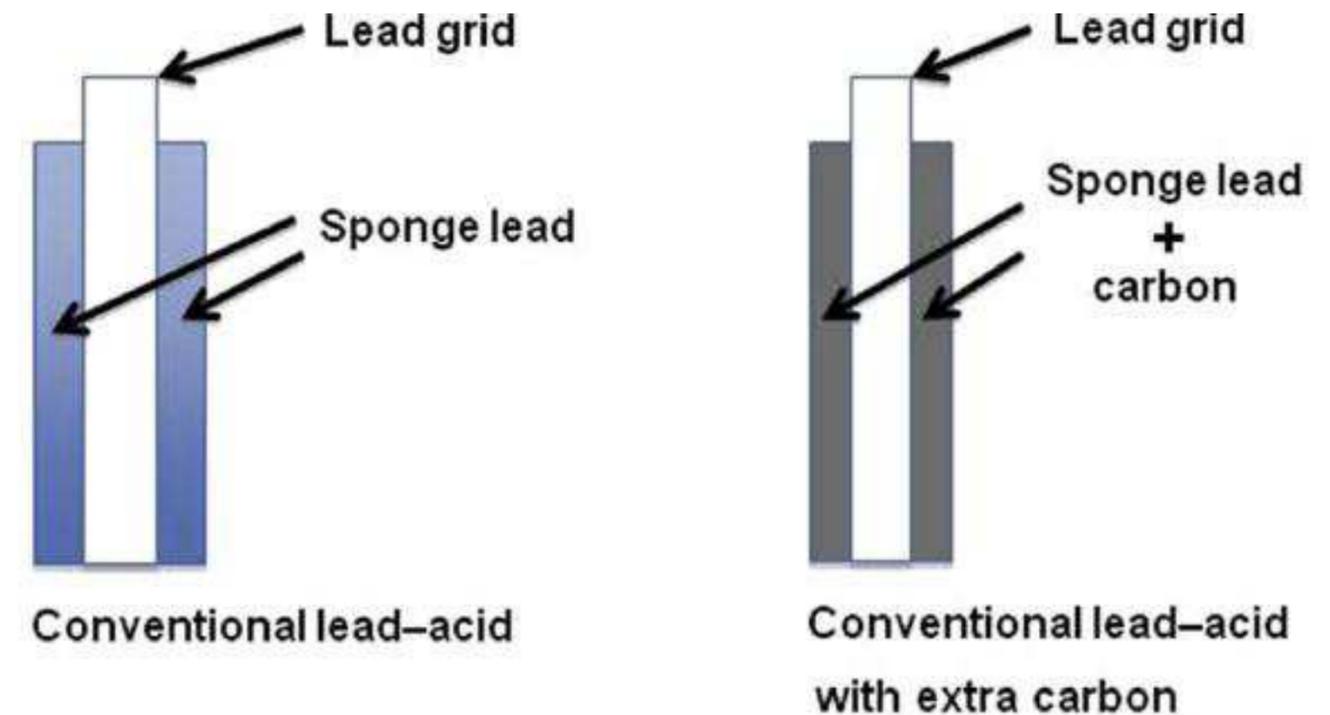
- Grades d'additifs conducteurs
 - ✓ Pureté batterie 99.9+%
 - ✓ D90 entre 15 et 45 microns
 - ✓ Formulation autour de 5-8%, sauf expansé autour de 3-4%
- Performance hors-batterie mesurée en termes de résistivité électrique et de stabilité mécanique



Adapté des données de fournisseurs

Graphite dans les batteries acide plomb

- Utilisation des batteries VRLA dans les hybrides cause une accumulation de sulfate (PbSO_4) qui affecte la vie et l'opération à charge partielle
- L'addition de carbone aux électrodes négatives améliore cette performance et augmente la vie de la batterie
- On a proposé trois rôles pour le carbone:
 - ✓ Capacitance: accepter courant élevé
 - ✓ Surface active de l'électrode (conductivité)
 - ✓ Porosité de l'électrode

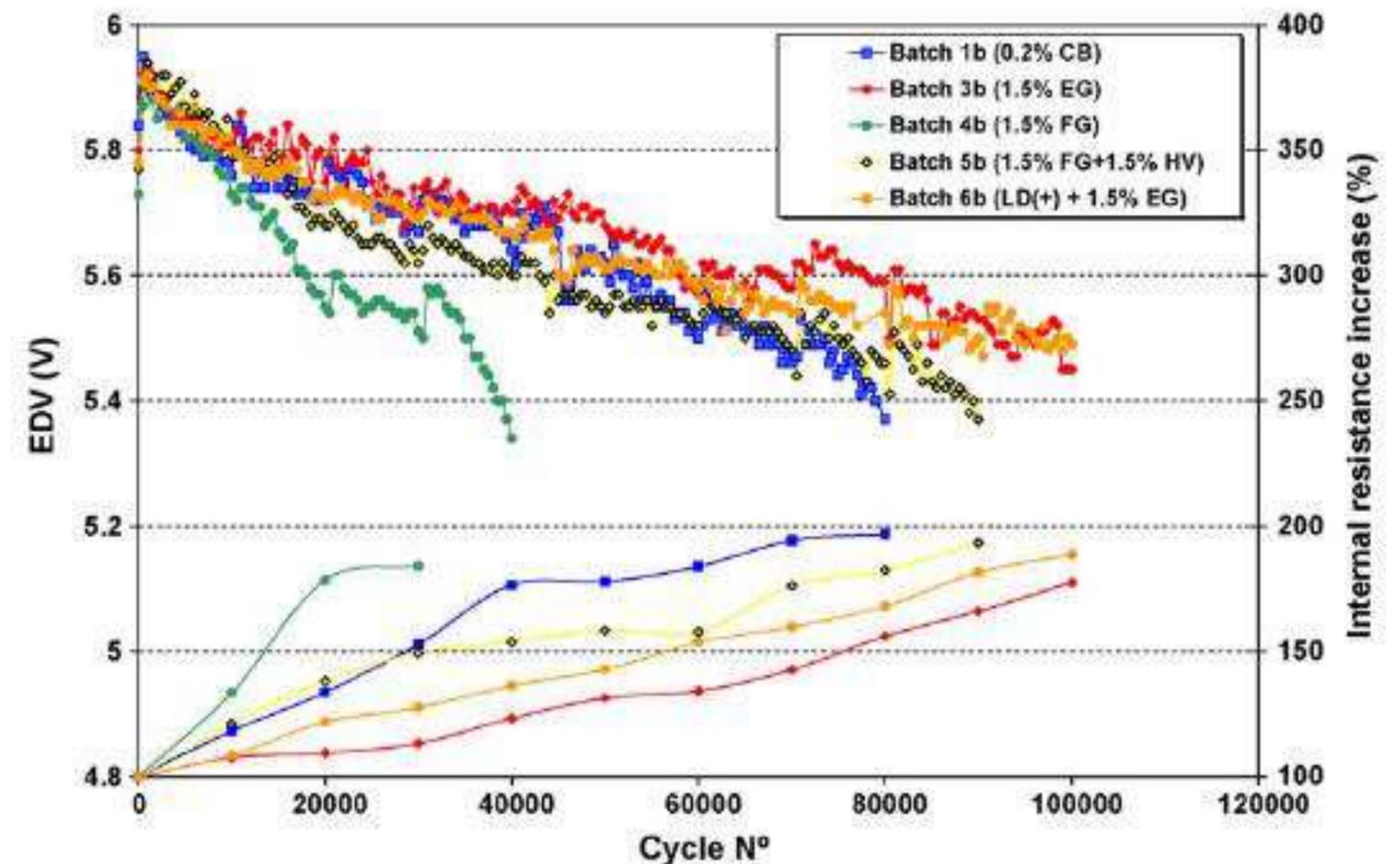


Moseley, 2015

Réduction de l'accumulation de PbSO_4 et réduction de la densité de l'électrode

Graphite dans les batteries acide plomb

- Différents types et grades de carbone ont été testés à 1-5% (ex: noir de C, graphite)
- Grades graphite:
 - Paillettes, pureté, PSD
 - Expansé
- Un marché potentiel de plusieurs '000 tpa

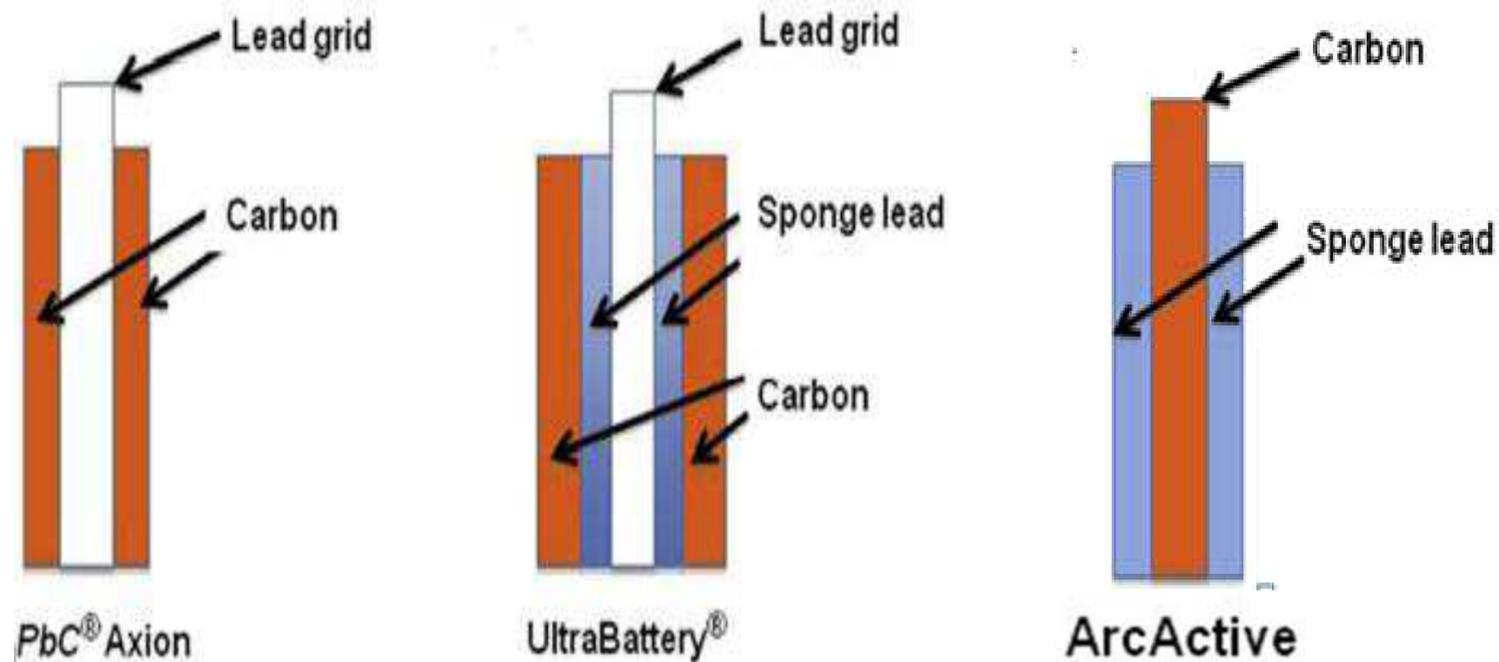


Fig|2. End of discharge voltage and electrical resistance on Power Assist Cycle Life.

Fernandez, 2010

Graphite dans les batteries acide plomb

- Développement de batteries PbC ou supercapciteur asymétrique.



Moseley, 2015

- Tests en HEV

- Test sur route de 170,000 km à Londres, UK d'une Honda Insight HEV avec UltraBatteries PbC
- Test d'une Honda Civic HEV PbC UltraBatteries de 178V à Phoenix, AZ
- Test d'une Volkswagen Passat HEV avec PbC



Site web ALABC, 2016

Graphite dans les piles à combustible

- Le carbone est très présent dans les piles à combustible:
 - ✓ Plaque Bipolaire: graphite, noir de carbone
 - ✓ Couche de diffusion des gaz: tissu de carbone
 - ✓ Support de catalyseur: noir de carbone, graphite très fin
- Graphite dans les plaques bipolaires
 - ✓ Composite polymère-graphite
 - ✓ Feuillard de graphite expansé compressé et imprégné
 - ✓ Plaque métallique avec un film de carbone protecteur (graphite)

Plaques Bipolaires

- Imperméable aux gaz
- Conductivité électrique
- Résistance à la corrosion
- Fabrication rapide en grand nombre

Graphite dans les piles à combustible

Plaque Bipolaire - composite

- Composite produit par moulage par compression ou injection
- Plaques de quelques mm d'épaisseur
- Formulation typique:
 - <40% Vol: Thermoplastique (PE, PP) ou résine thermodurcissable (époxy, phénolique)
 - >50% Vol: Graphite D90 50-200 μm ,
 - <10% Vol: graphite expansé, noir de carbone, fibre de carbone (additifs)

Défis:

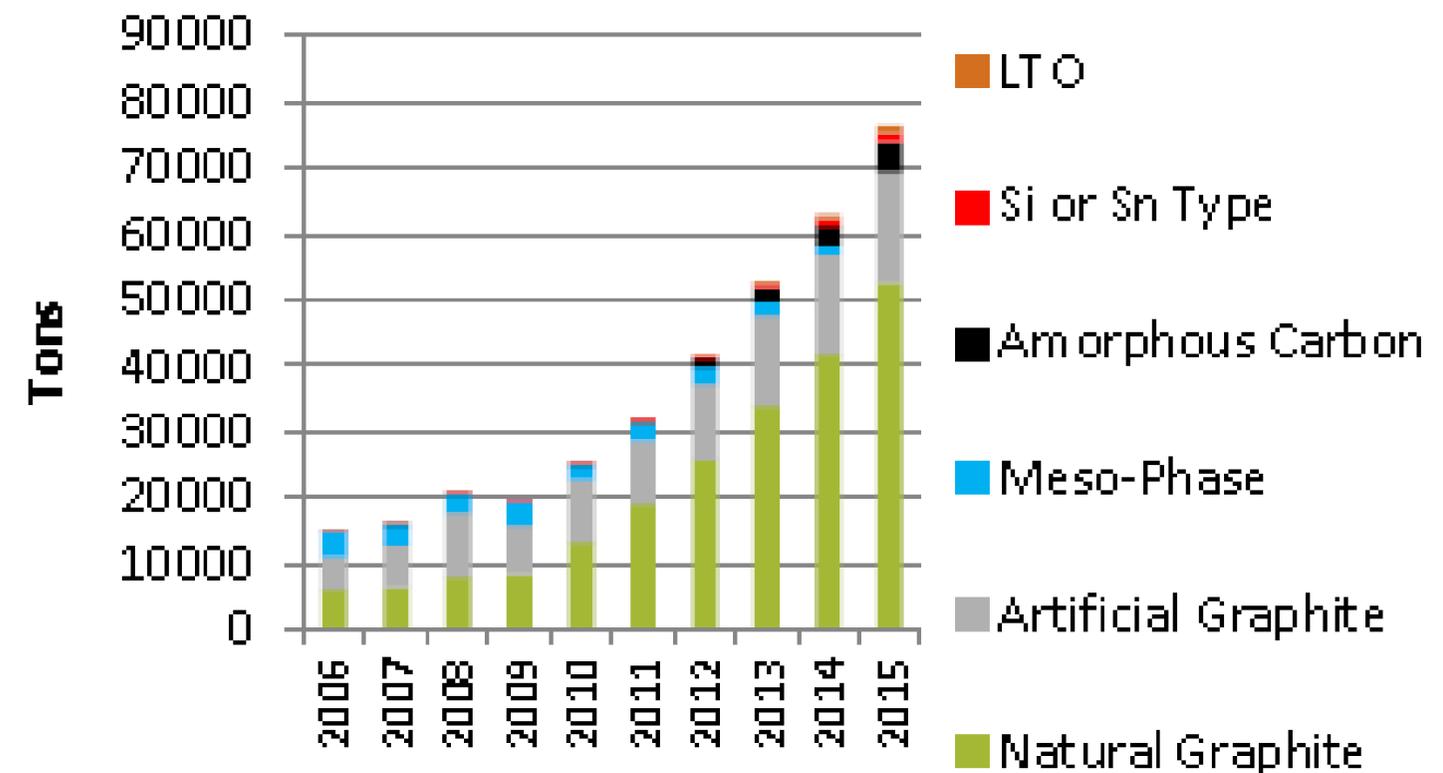
- ✓ Compromis conductivité vs stabilité mécanique
- ✓ Rapidité de production
- ✓ Fragilité pour les applications auto
- ✓ Épaisseur à comparer au métal
- ✓ Coût

Graphite dans les piles Li-ion

- 80,000 tpa de carbone en Li-ion
- Rôles et types de carbone:

Électrode	Carbone	Rôle
Positive	Noir de carbone	Additif
Négative	Fibres de carbone	conducteur
	Graphite	
	Graphite	Matériau actif

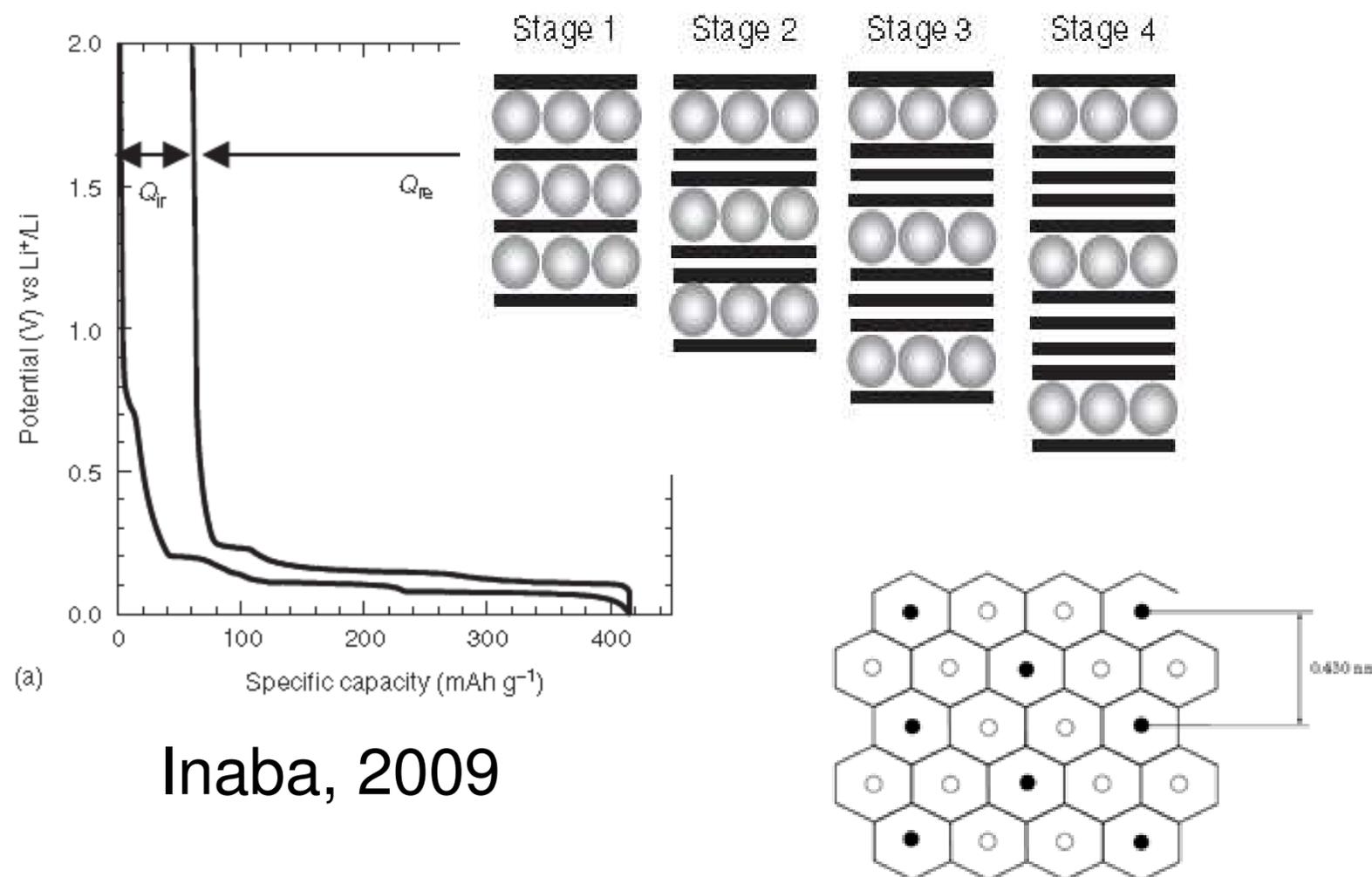
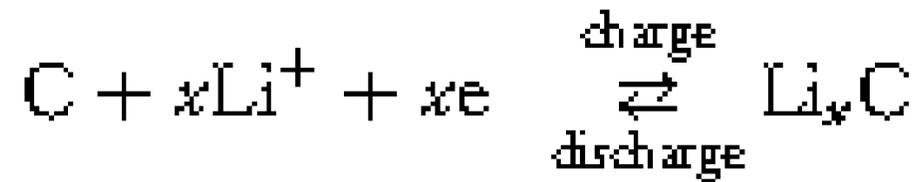
LIB Anode market, (Tons)



Avicenne 2016

Graphite dans les piles Li-ion

Électrode négative – matériau actif



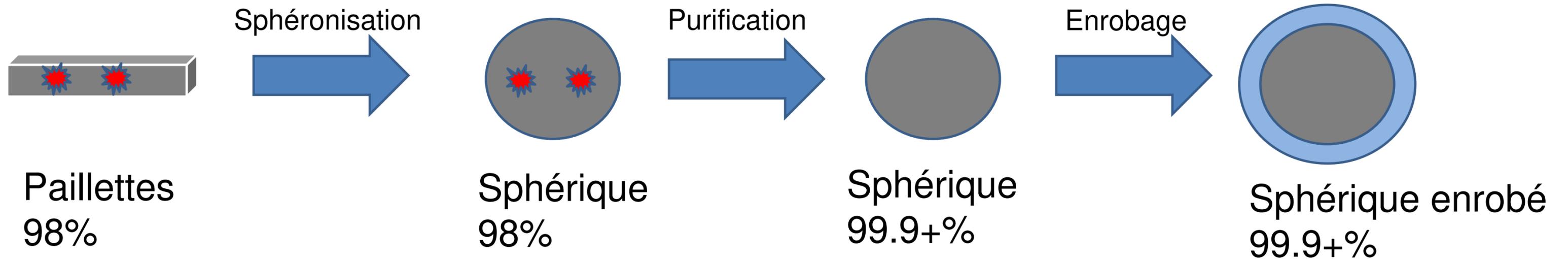
Inaba, 2009

LiC6 par Winter et al, 1998

- Rôle: intercalation du Li
- $\text{LiC}_6 = 372 \text{ mAh/g}$
- Caractéristiques
 - ✓ Pureté
 - ✓ Surface spécifique BET
 - ✓ Dimension des particules
 - ✓ Densité
- Plusieurs grades

Graphite dans les piles Li-ion

Électrode négative – matériau actif – graphite naturel

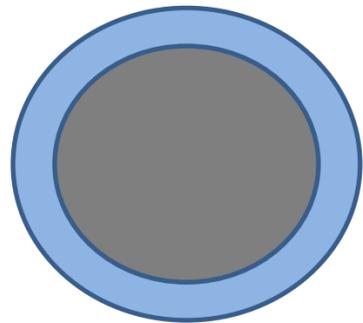


Défis de la conversion de paillettes de graphite naturel à 98%C en graphite sphérique naturel enrobé de haute pureté

1. Rendement de la conversion
2. Coût de la conversion
3. Constance du produit

Graphite dans les piles Li-ion

Électrode négative – matériau actif – graphite naturel



Caractéristiques critiques du graphite sphérique enrobé 99.9+%

Matériau

- Distribution granulométrique étroite sans excès de particules fines et de grosses particules
- Enrobage uniforme et optimum:
 - ✓ Excès = compression ↓, capacité ↓, contacts ↓
 - ✓ Manque = BET ↑
- Forme des particules
- Absence d'impuretés critiques

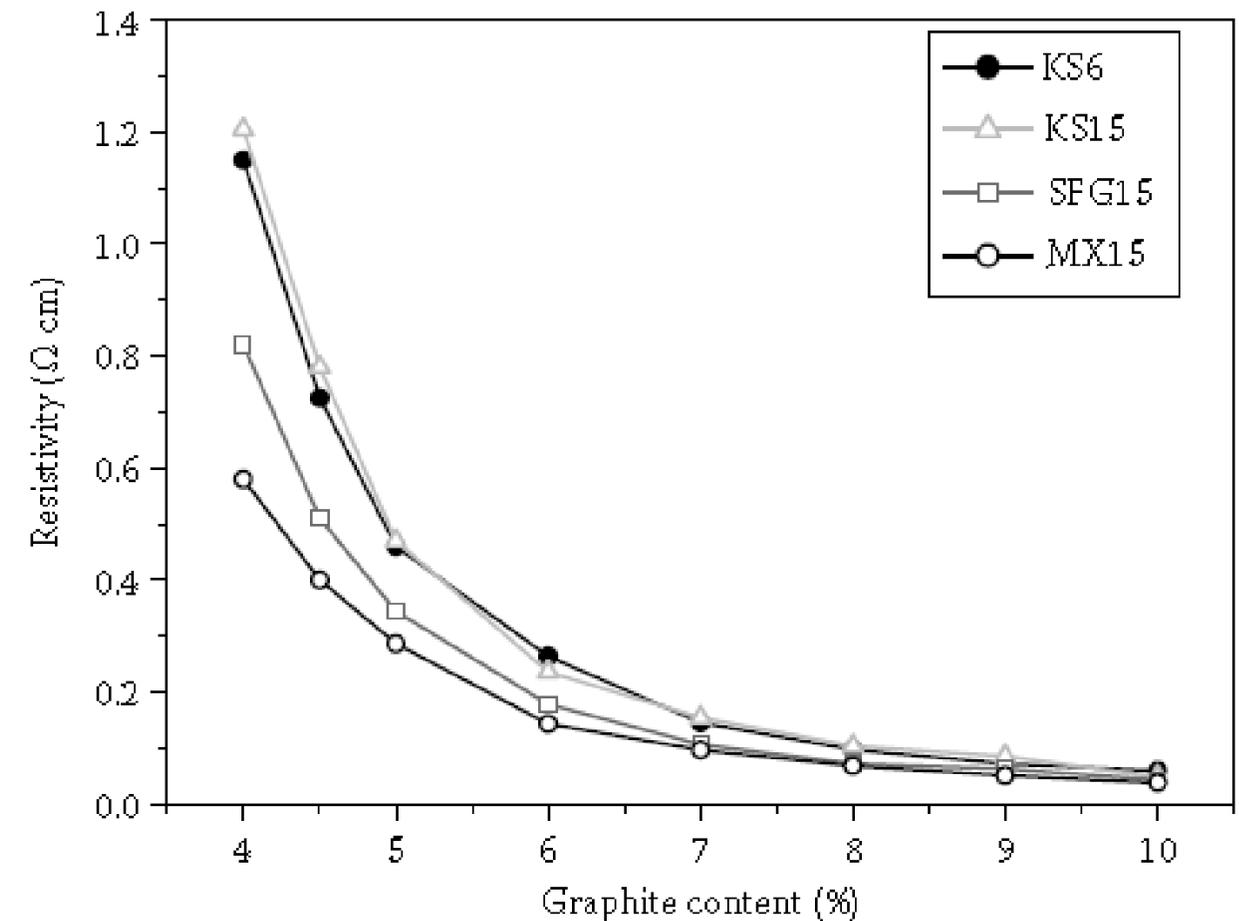
Batterie

- Densité de l'électrode et mAh/cm²
- Porosité de l'électrode
- Stabilité de l'électrode et nombre de cycles

Graphite dans les piles Li-ion

Additif pour électrode positive

- Rôle: augmente la conductivité et la vie de l'électrode positive (cathode)
- Combiné au noir de carbone pour un total de 3-5% vs matériau actif
- Caractéristiques critiques:
 - ✓ Pureté, paillette D90 < 15 μm
- Marché de l'ordre de 1000 tpa



Le graphite (paillette) peut également être ajouté comme additif à l'électrode négative

Imerys/Spahr 2010

Graphite dans les batteries Li-ion des VÉ

Calcul électrochimique

- Graphite = 372 mAh/g
- Voltage = 4 V
- Batterie = 1.5 kWh/kg
- 0.7 kg graphite / kWh

Calcul batterie

- Pile 18650 = 45 g
- 7104 piles = 85 kWh = 320 kg
- Graphite = 16% poids = 51 kg
- 0.6 kg graphite / kWh

**1 x Usine Giga = 500,000 ÉV à 85 kWh = 25,000 tpa graphite sphérique enrobé
Rendement global de conversion de 30% → 85000 tpa de flocons de graphite**

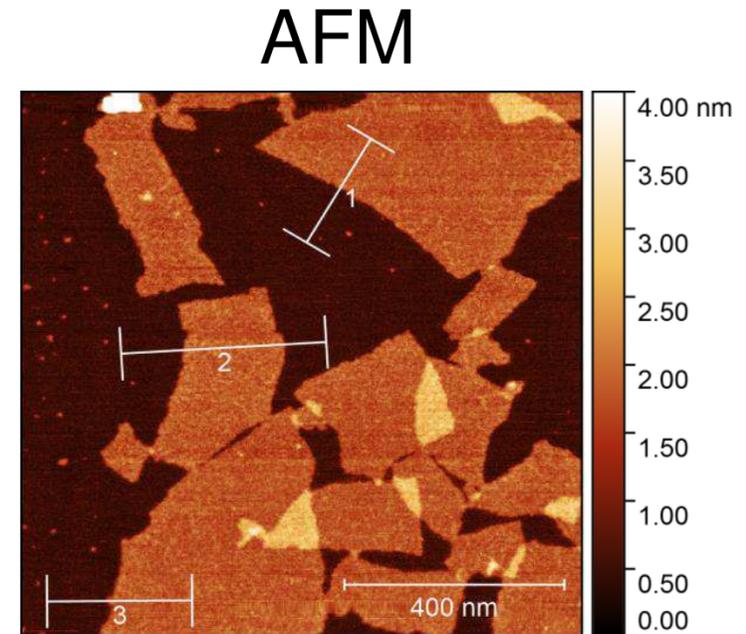
Graphite dans les VÉ

- Prévisions: capacité actuelle de 60 GWh à 250 GWh en 2020
 - ✓ Graphite x 4
- Chemins pour satisfaire les besoins
 - ✓ Nouvelles mines
 - ✓ Rendement de conversion
 - ✓ Composite graphite-Si

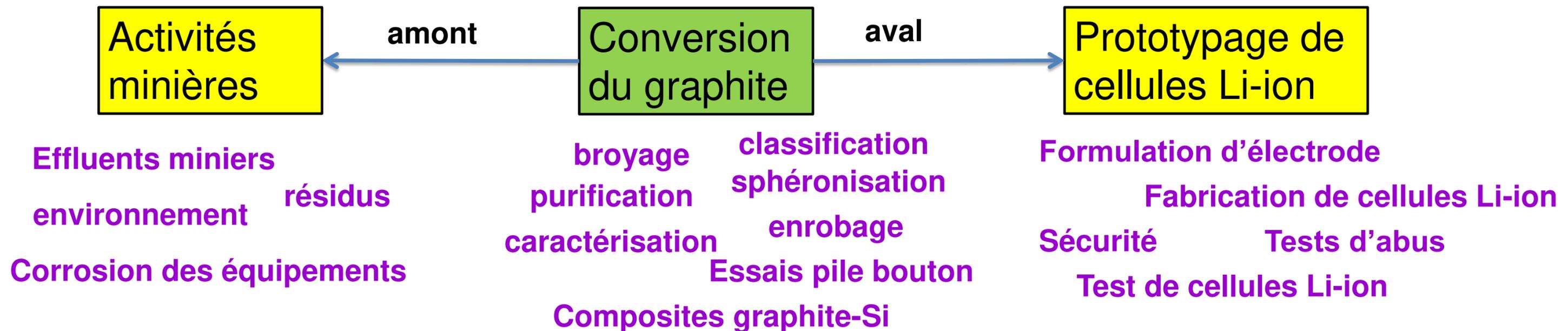
Développement futur

MATÉRIAUX POUR BATTERIE

- Composite graphite-métal/alliage, graphite-Si
- Grades de graphène par exfoliation du graphite naturel
 - ✓ Groupe d'intérêt en graphène du CNRC: caractérisation, grades, standardisation.



PROPOSITION DE VALEUR DU CNRC EN GRAPHITE



Questions?

