



COLLÈGE  
DE FRANCE  
— 1530 —

Chaire Chimie du Solide - Energie

*Electrolytes/interfaces*

*5 Mars 2018*



Des additifs pour la sécurité  
à l'utilisation de liquides ioniques,  
ionogels, voire de gaz liquéfiés  
comme électrolytes

J.M. Tarascon



UPMC  
1800 PARIS UNIVERSITAS

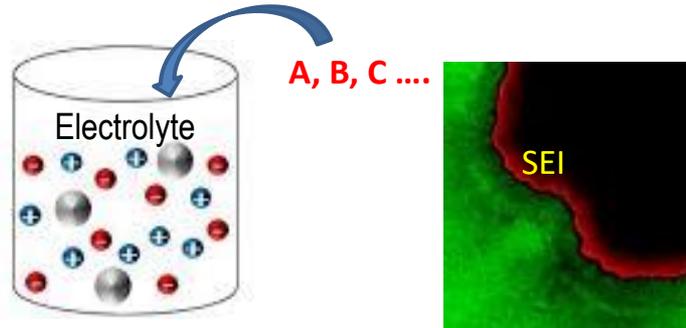
<http://www.college-de-france.fr/site/en-college/index.htm>



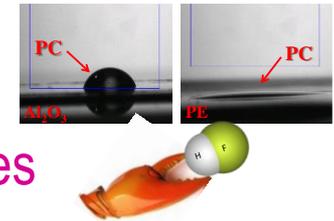
ENERGIE  
RS<sub>2</sub>E



# Les additifs dans les électrolytes

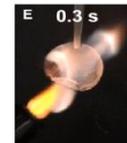


- ▶ Additifs électrolytiques pour la passivation anodique et cathodique
- ▶ Additifs électrolytiques pour un meilleur mouillage du séparateur
- ▶ Additifs électrolytiques pour capturer des composants indésirables



Recherche partiellement empirique basée sur quelques considérations théoriques mais reposant principalement sur l'approche "Essais-Erreurs"

- ▶ Additifs électrolytiques pour la protection en surcharge et en sur-décharge
- ▶ Additifs électrolytiques pour l'ignifugation





# Additifs pour la sécurité



2 types  
d'additifs



## ***Navettes redox***

- Navettes redox organiques
- Navettes redox inorganiques

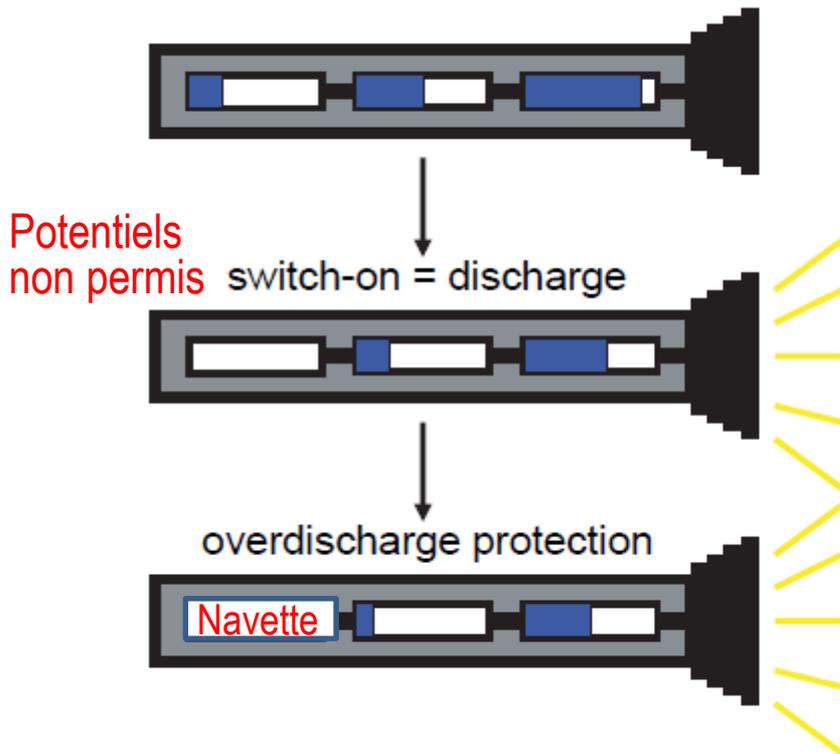
## ***Additifs de coupure***

- Monomères électro-polymérisables
- Polymères électro-actifs

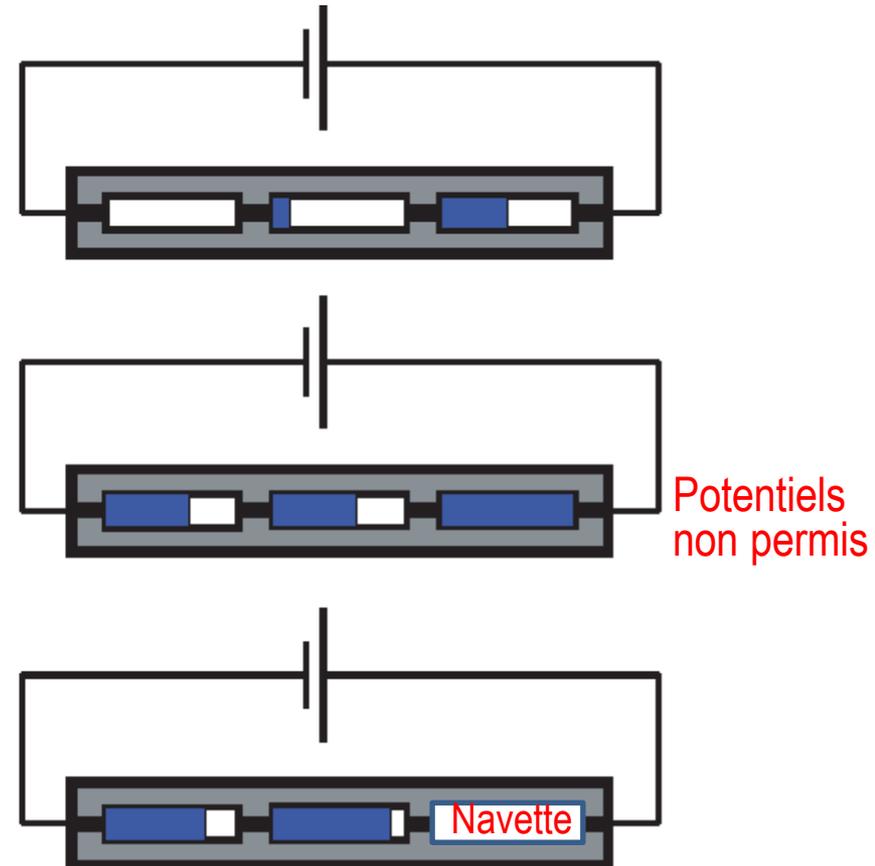


# Prévention de surcharge via l'utilisation de navettes redox

## Protection en surdécharge



## Protection en surcharge

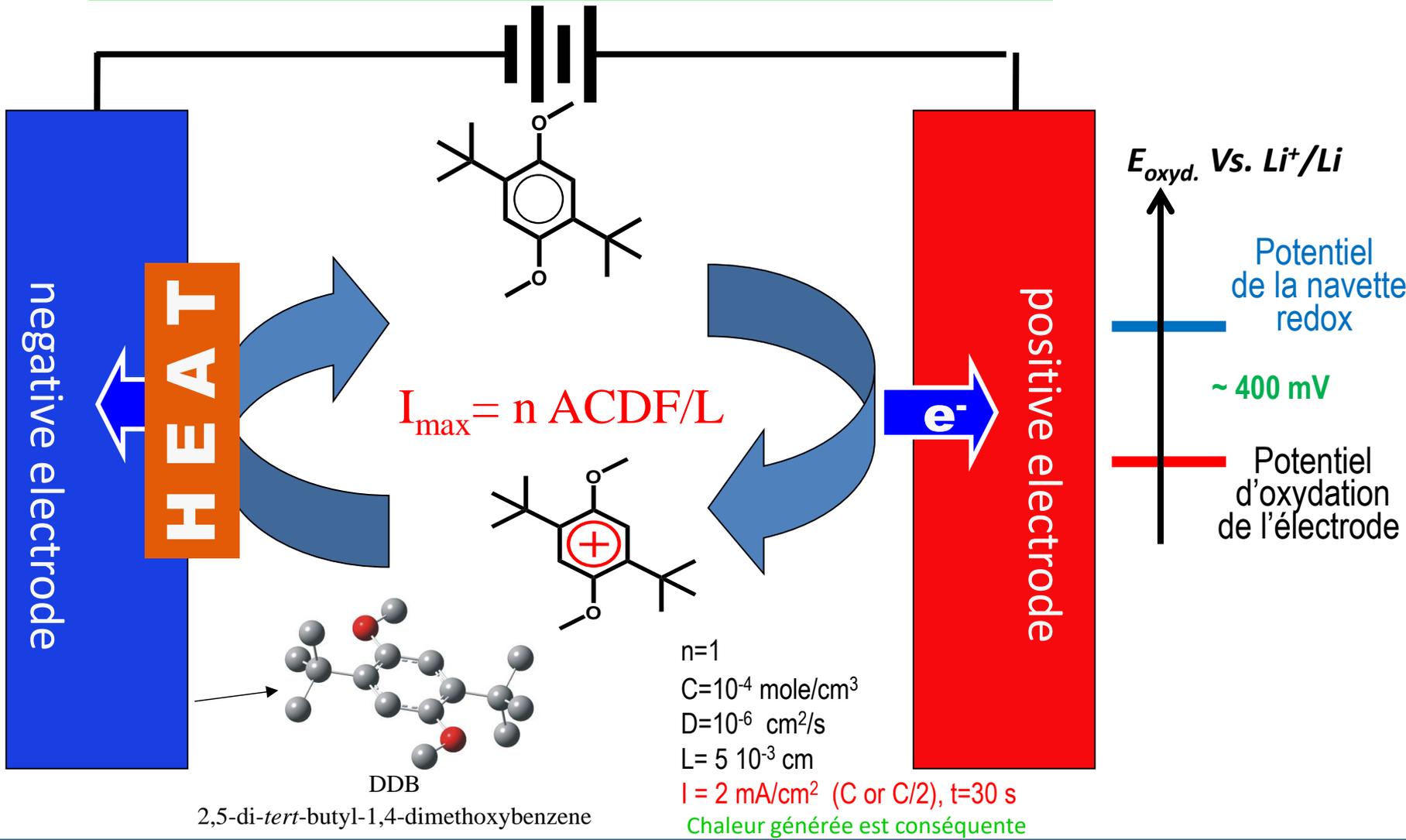


En principe, les navettes redox pourraient faciliter l'utilisation de Li-ion en série et les rendre indestructibles.



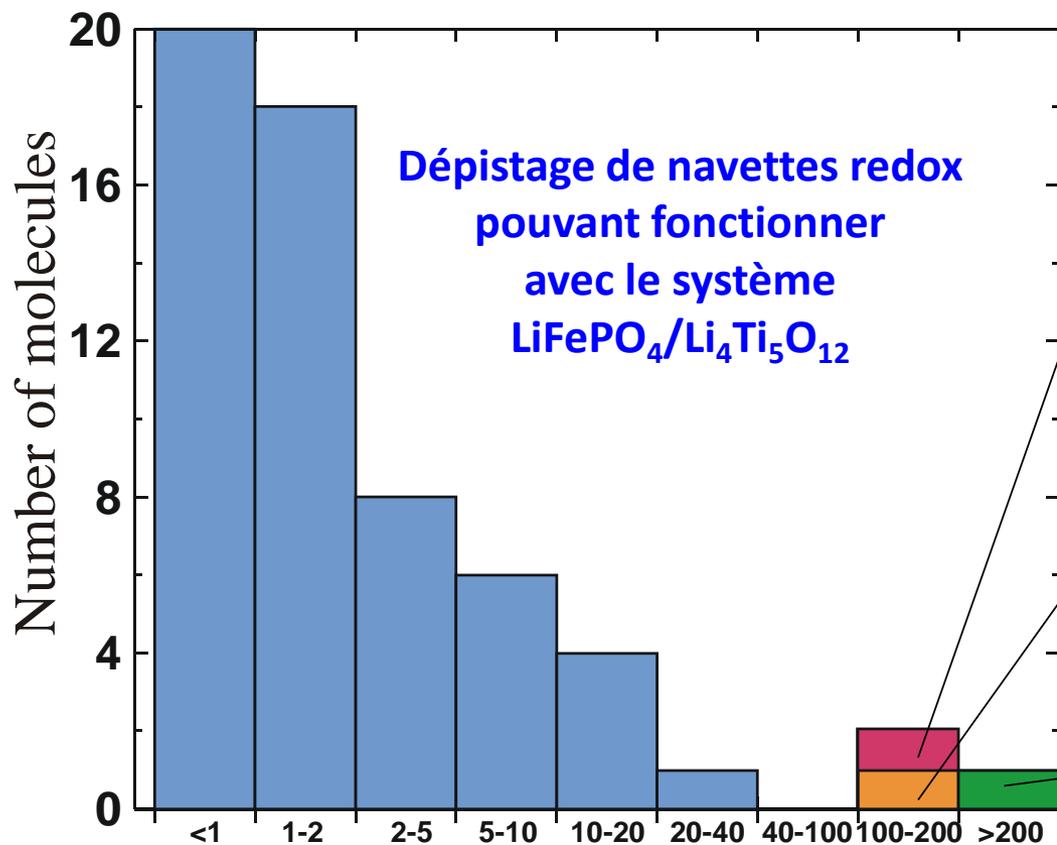
# Prévention de surcharge via l'utilisation de navettes redox

## Redox shuttles / overcharge protection

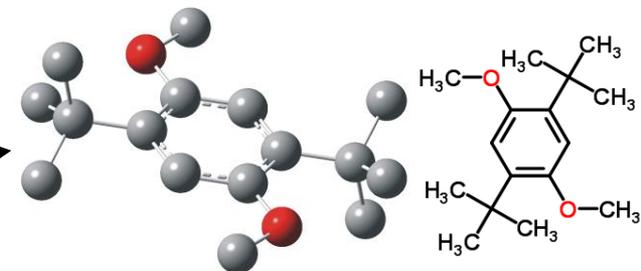
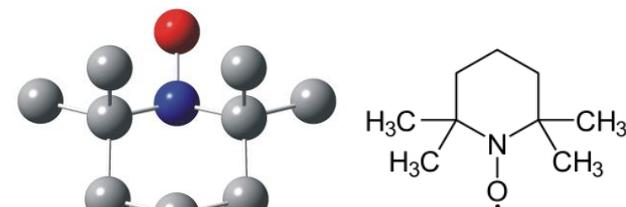
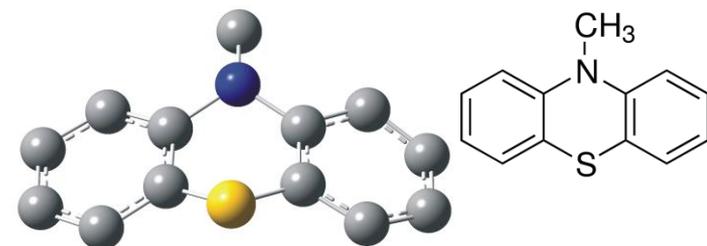




# Dépistage de différentes molécules ayant une activité redox pouvant servir de navettes redox

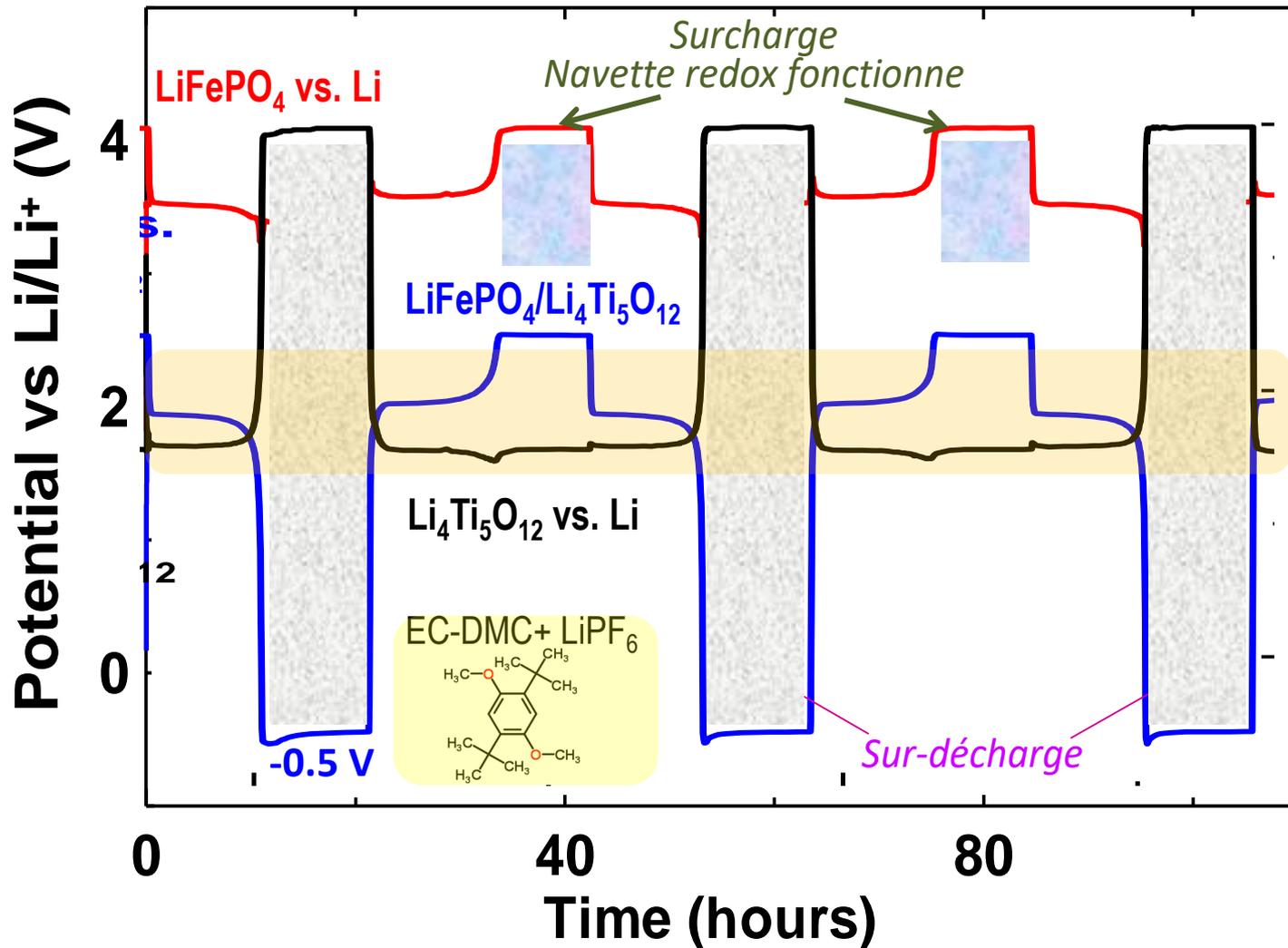


Nombre de cycles effectués avec 100% de surcharge par cycle

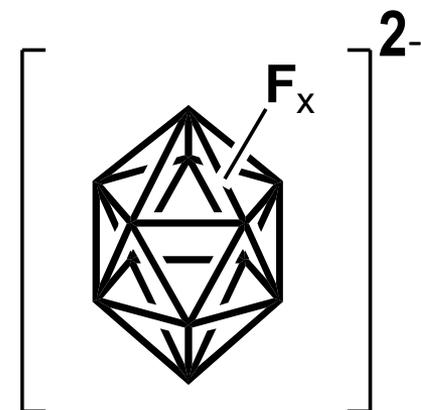




# Cellule $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiFePO}_4$ en surcharge/ surdécharge en présence d'une navette redox



Sels comme navette redox

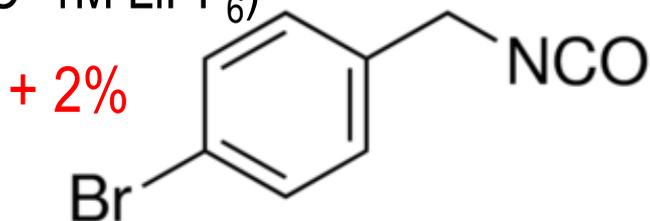


**(Li<sub>2</sub>B<sub>12</sub>F<sub>x</sub>H<sub>12-x</sub>)**  
Lithium fluorododecaborane



# Un nouvel additif "Bromobenzyl isocyanate" formant un film protecteur en cas de surcharge

(EC-DEC 1M LiPF<sub>6</sub>)

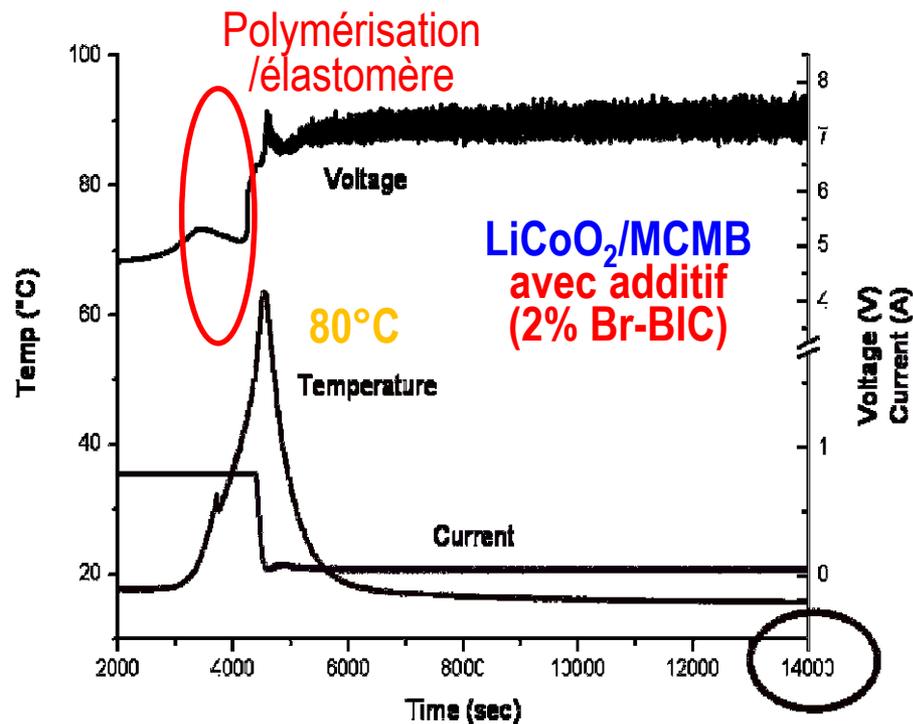
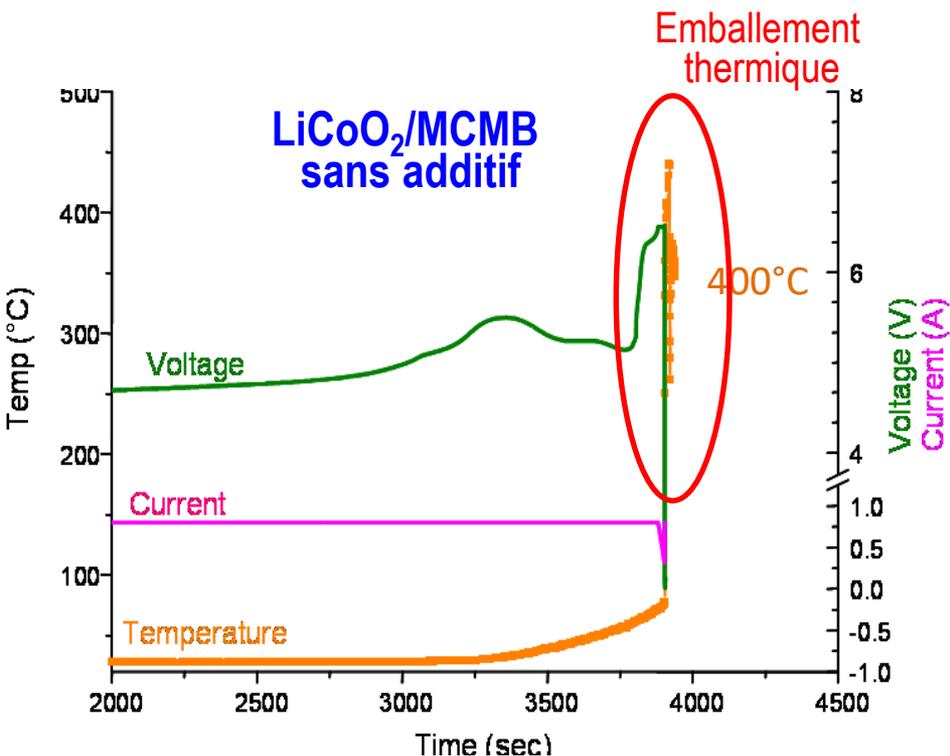
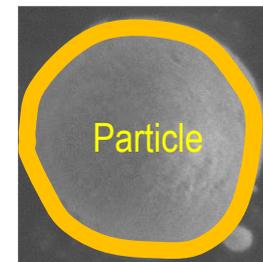


LiCoO<sub>2</sub>/MCMB  
avec additif (2% de Br-BIC)

> 5eV

Ouverture du cycle  
/radical anion

Polymérisation /  
formation d'un  
polymère

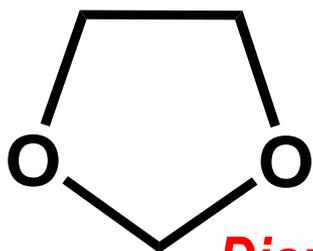
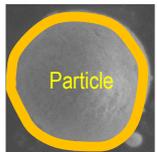


Br-BIC polymérise à 5.5 V à la surface de la cathode et arrête la réaction de surcharge



# Additifs de coupure/ Shut-down additives

## Polymères électroactifs



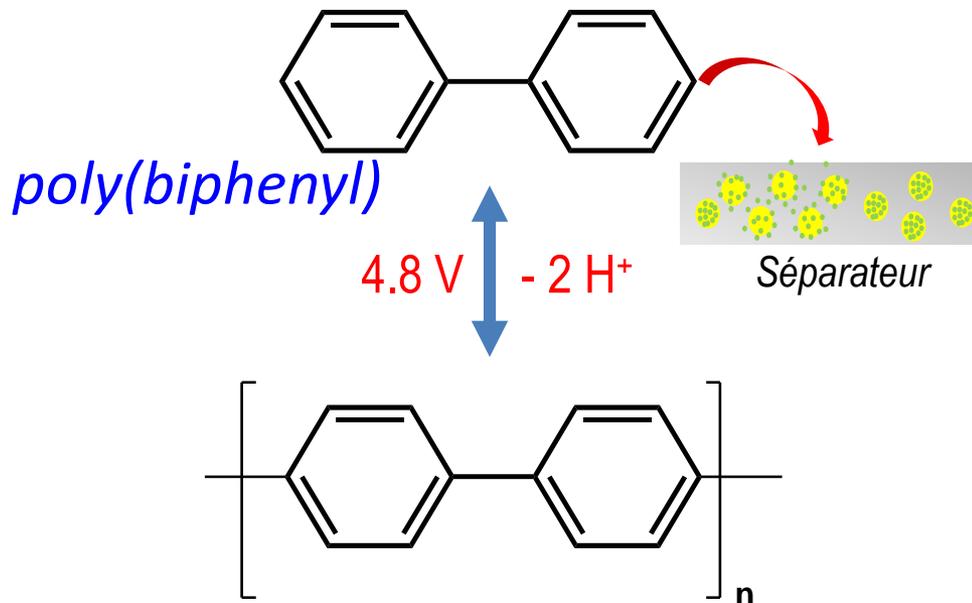
**Dioxalane**

4.2 V



Conductivité du gel polymère  
formé décroît rapidement  
*(empêche emballement thermique)*

## Monomères électro-polymérisables



Conductivité augmente considérablement  
lorsque l'on dépasse le potentiel redox  
(p-doping)  
*(courant de fuite interne)*

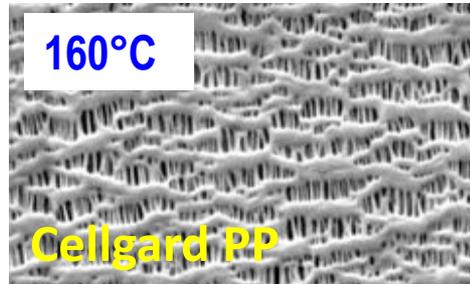
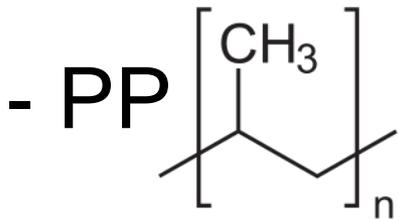
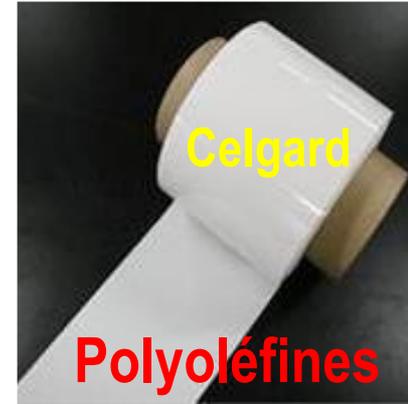
Liste non-exhaustive de molécules utilisées



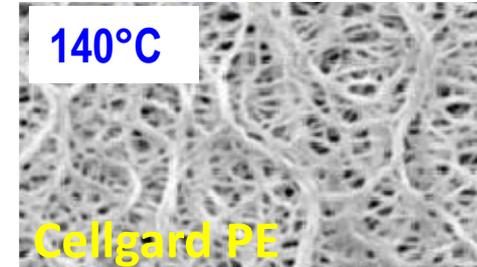
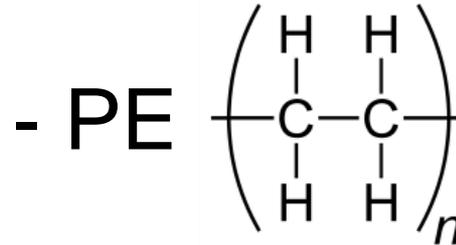
# Séparateur : un autre terrain de jeu pour l'aspect sécuritaire des batteries

## □ Rôle du séparateur

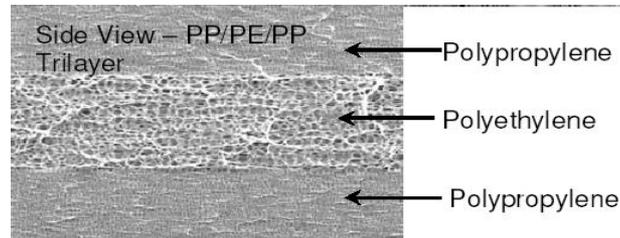
- ▶ Haute mouillabilité
- ▶ Propriétés poreuses ajustables
- ▶ Bonnes propriétés mécaniques
- ▶ Compatibilité chimique
- ▶ Isolant électronique + transporteur d'ions



(25 μm, 28 nm)



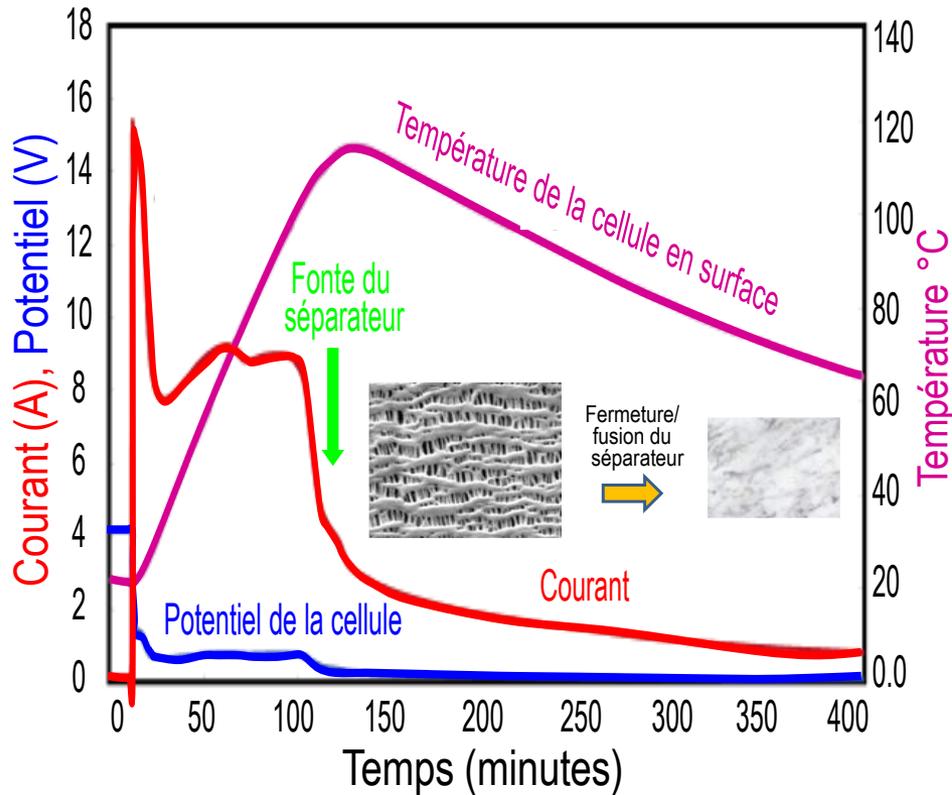
- PP/PE/PP



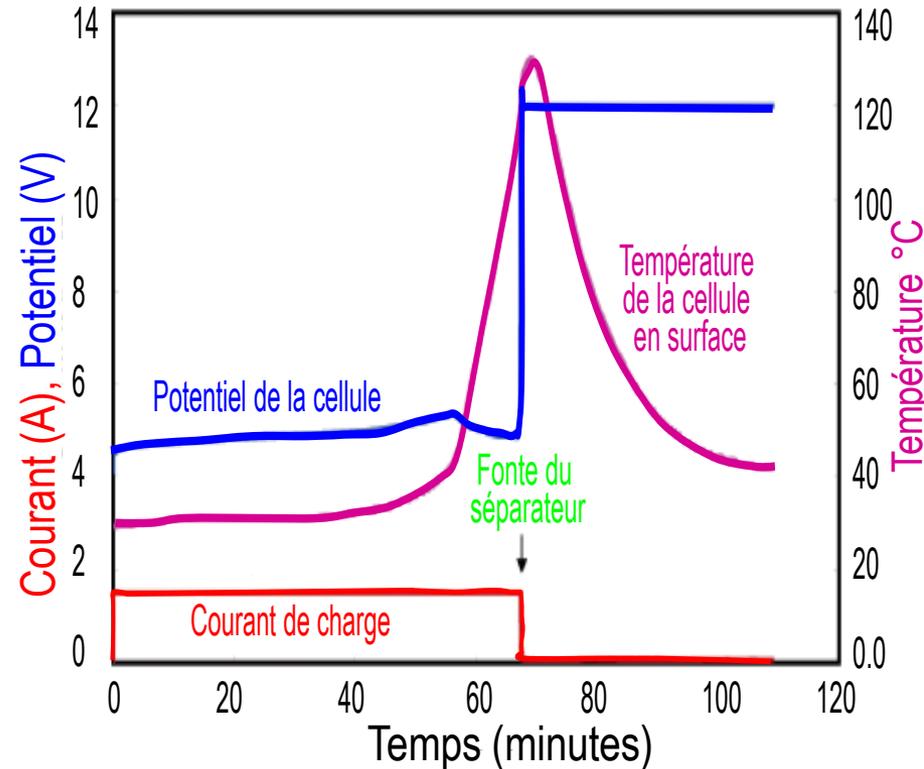


# Température de coupure des séparateurs

Comportement en court-circuit d'une cellule Li-ion 18650



Comportement en surcharge d'une cellule Li-ion 18650



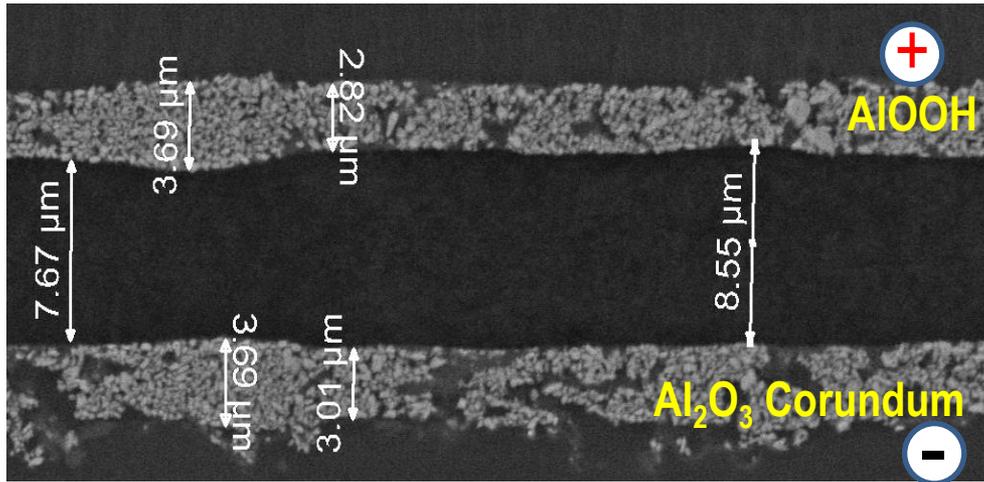
Excellent, cependant le séparateur devient liquide et peut s'écouler avec la possibilité éventuelle de court-circuits



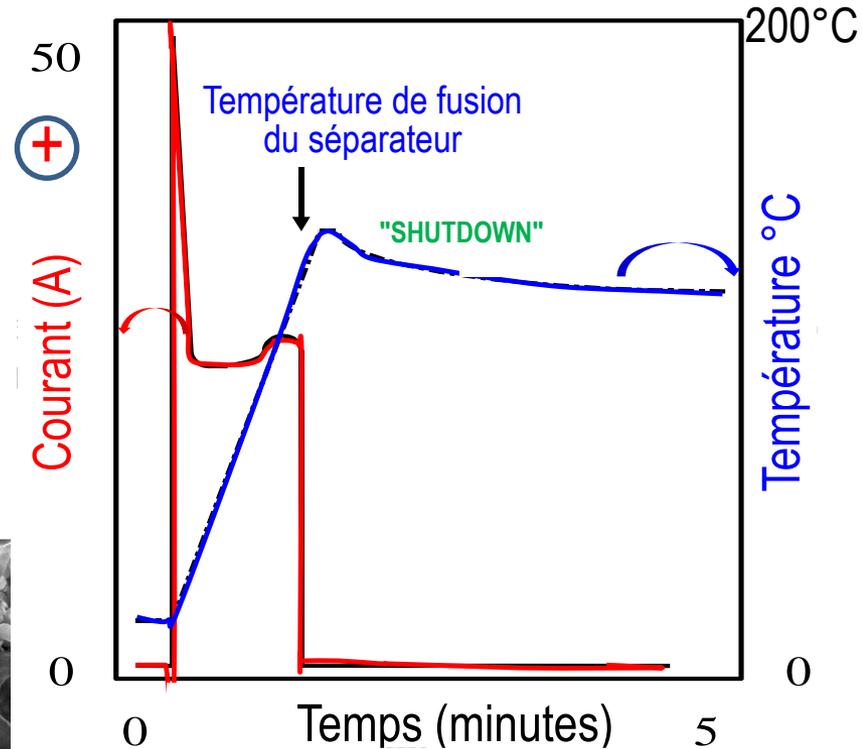
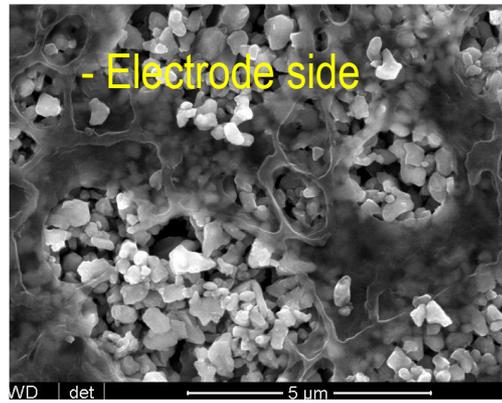
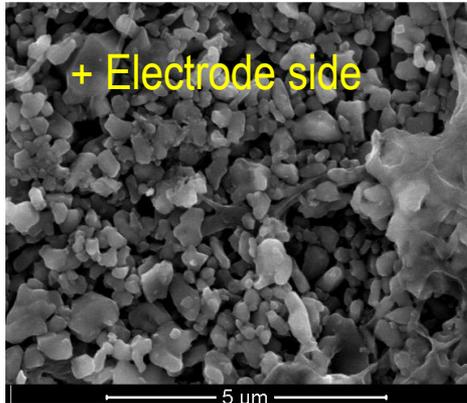
# Recherche de pointe au niveau des séparateurs

## □ Développement de séparateurs à recouvrements céramiques

► Conservation de leurs dimensions après la fusion du polymère



Meilleures interfaces (SEI)



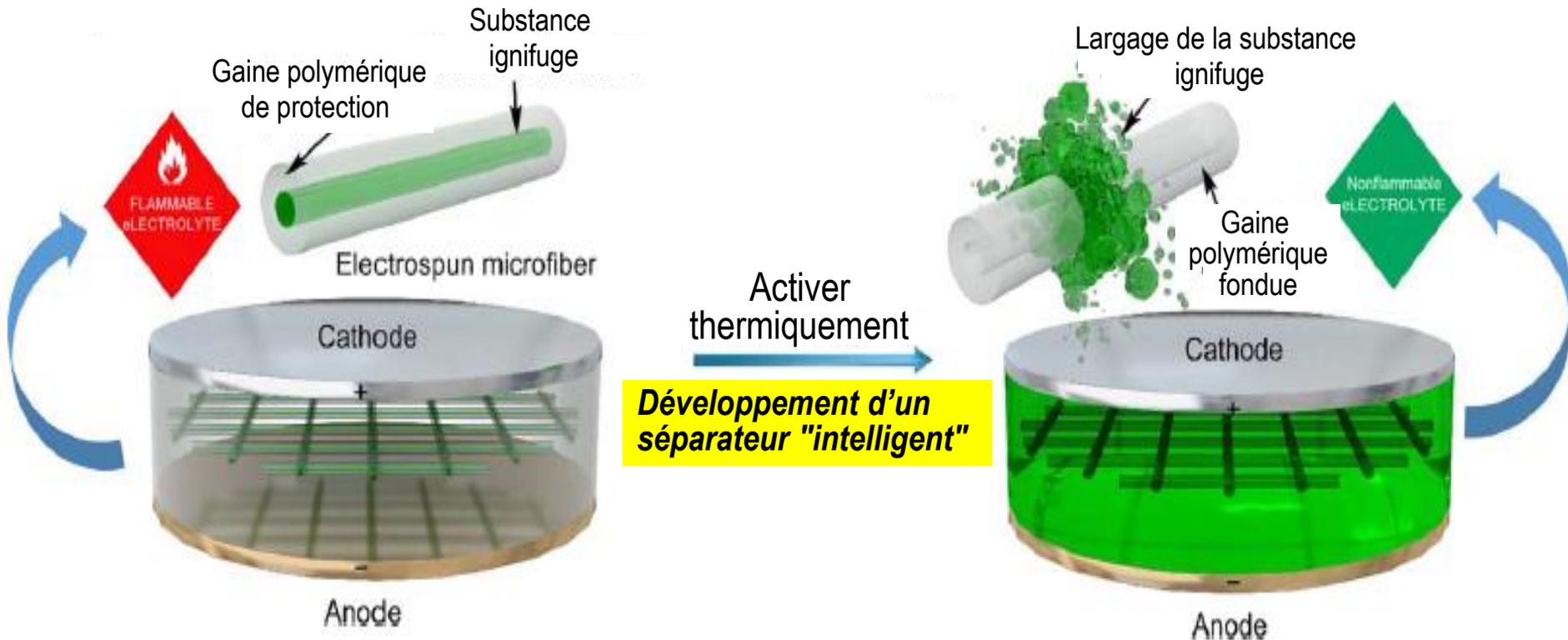
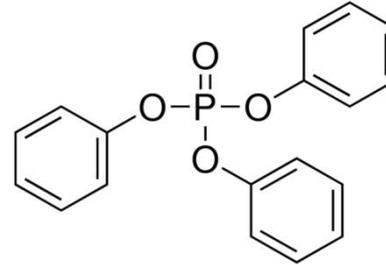
Plupart des séparateurs commerciaux sont enduits d'une couche céramique



# Le séparateur comme structure d'accueil d'additifs pour l'ignifugation

Injection d'une substance ignifuge via une structuration cœur/gaine

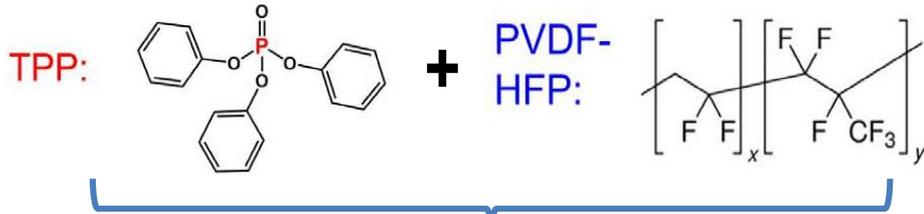
**Triphénylphosphate (TPP)**  
(Produit ignifuge)



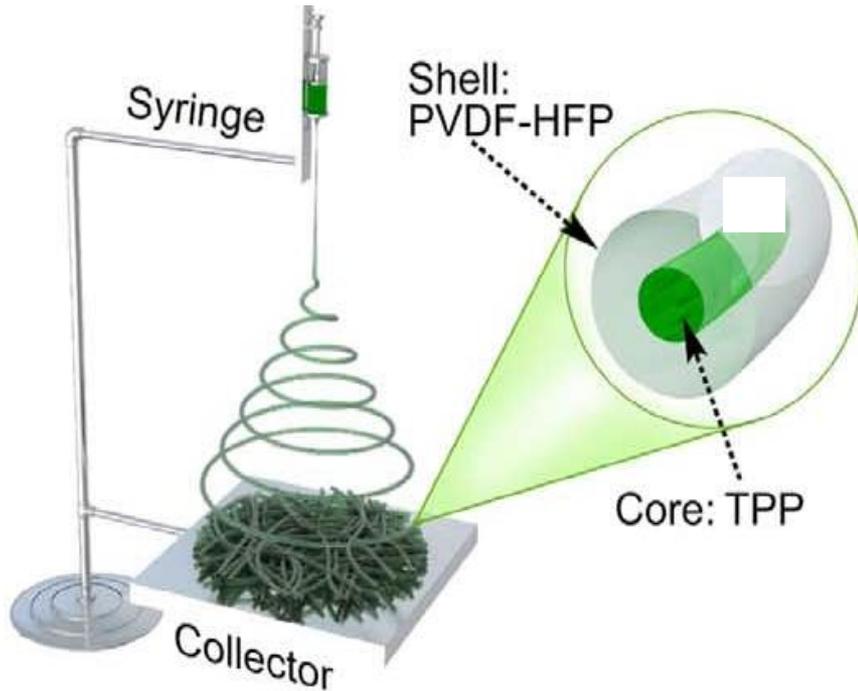


# Fabrication de fibres cœur/couronne de TPP/PVDH-HFP

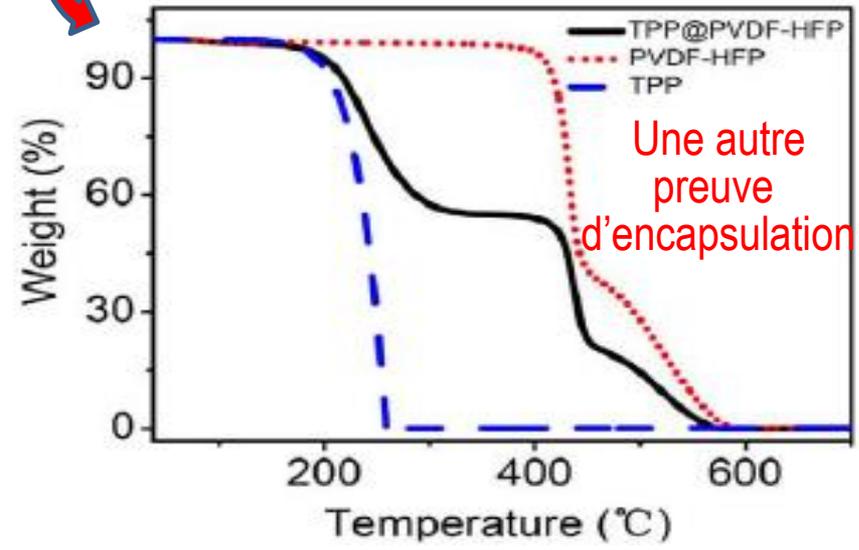
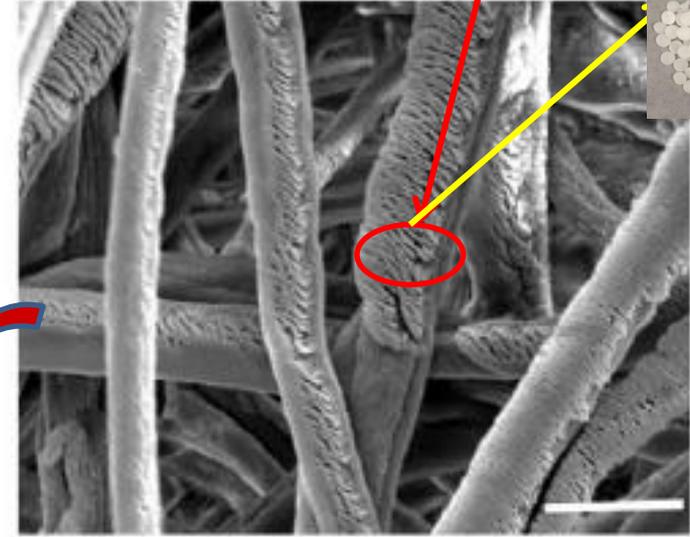
## Fabrication du séparateur intelligent



Dissous dans une solution (1/1) de méthylacétamide/acétone  
(Plus haute solubilité de TPP que de PVDF-HFP)



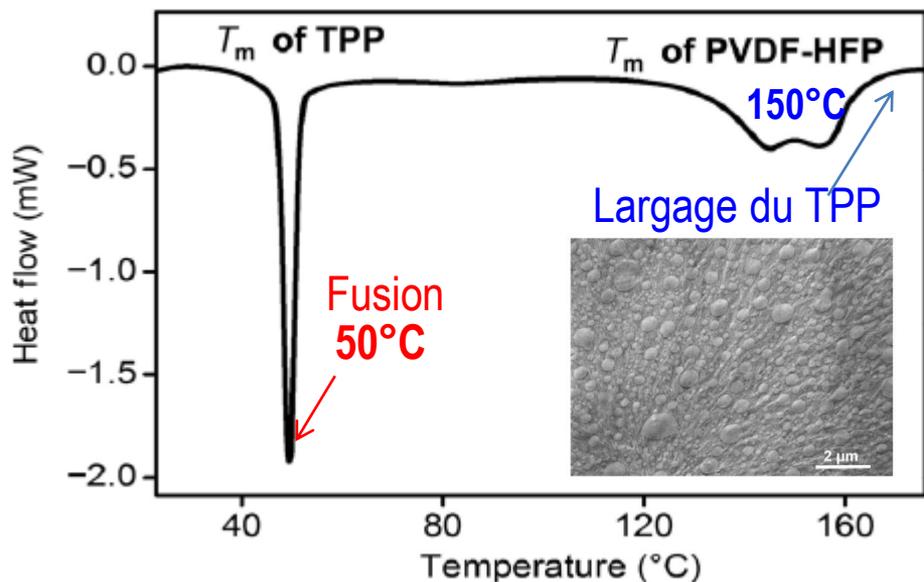
Structure cœur/couronne



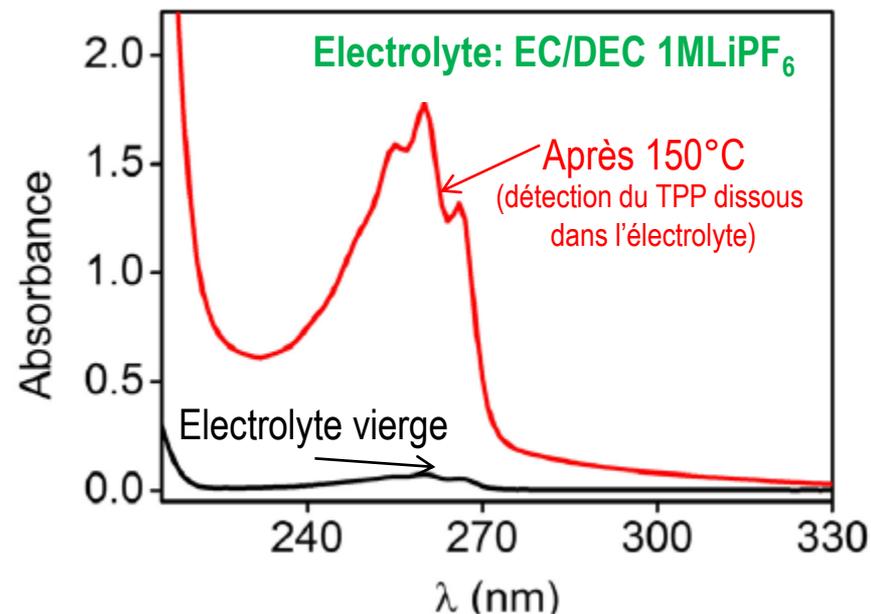
Une autre preuve d'encapsulation

# Propriétés ignifuges des fibres TTP- (PVDF-HFP)

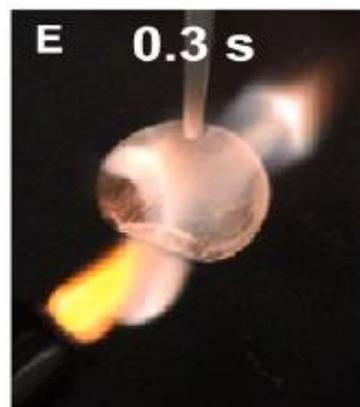
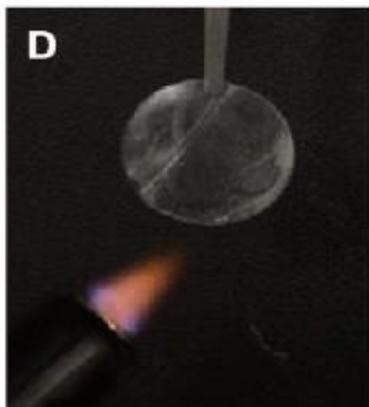
## DSC des fibres cœur/gaine



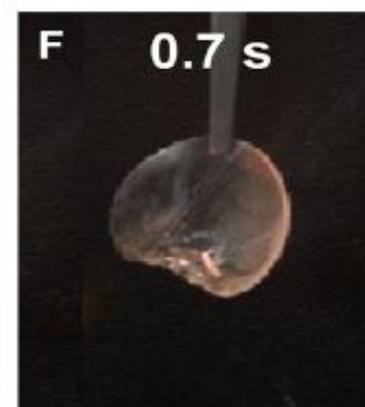
## UV/Vis de l'électrolyte fibres



## Tests d'inflammabilité



0.4 s





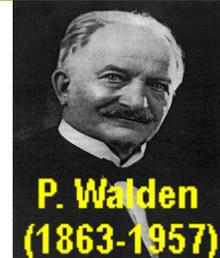
*Pour une meilleure sécurité,  
électrolytes à base de liquides ioniques  
voire d'ionogels*



# Liquide ionique: quelques rappels

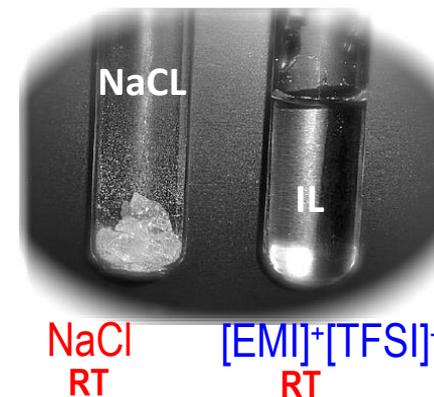
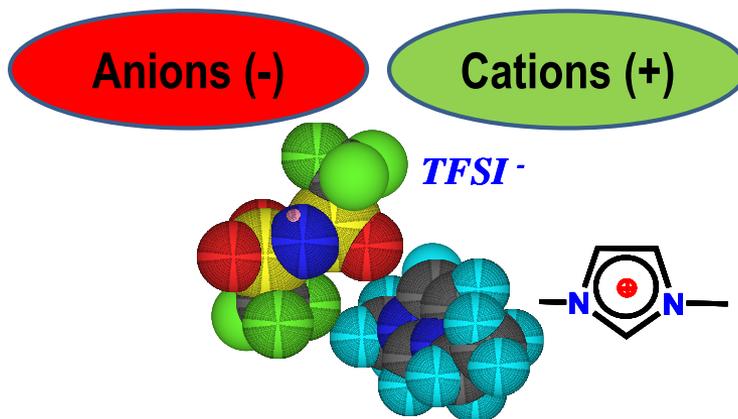
## ✓ 1914: Description du premier sel à bas point de fusion

- Nitrate d'éthyleammonium ( $T_m < 20^\circ\text{C}$ )  
CC[NH3+][O-]([O-])[O-]



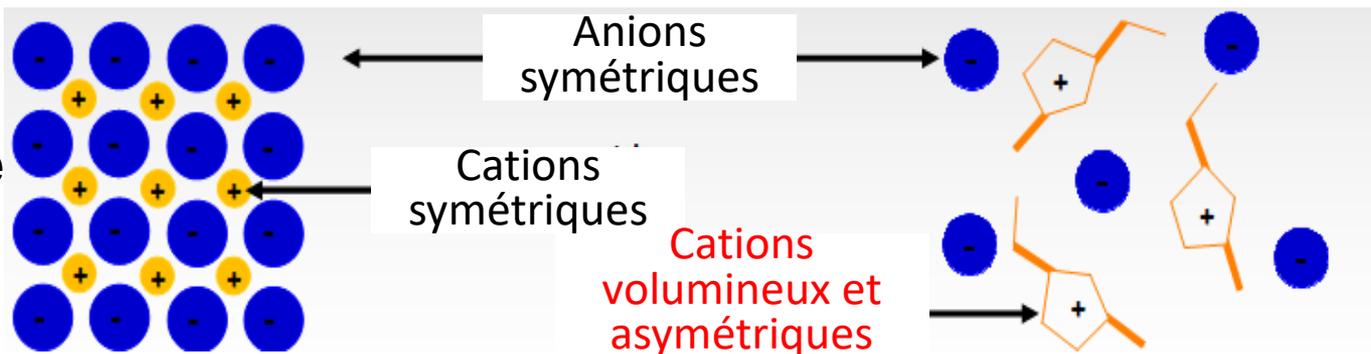
☐ Qu'est-ce qu'un liquide ionique ?

"Matériau entièrement composé de cations et d'anions étant liquide en dessous de  $100^\circ\text{C}$ "



☐ Quelle différence essentielle ?

Sel inorganique (e.g, NaCl)



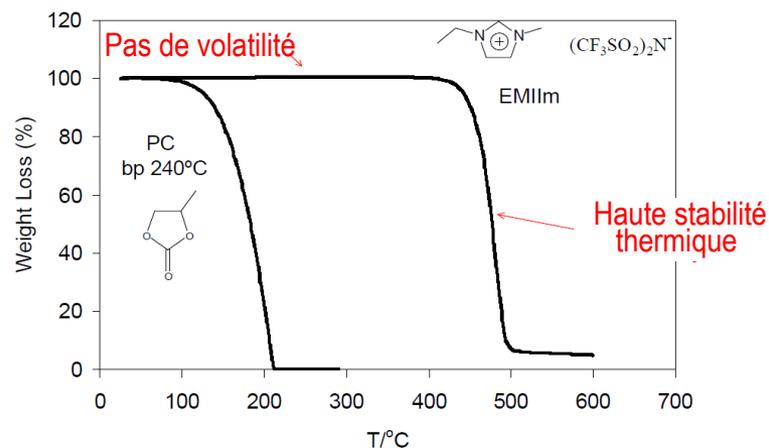
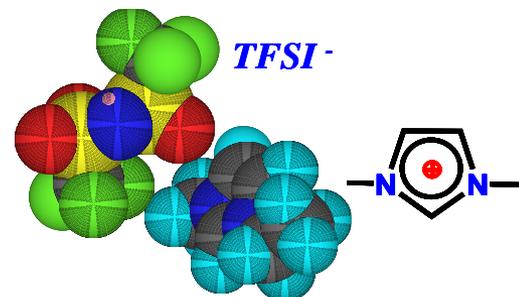
Liquide ionique



# Les liquides ioniques : avantages/inconvénients

## ➤ Avantages

- 😊 Pas de tension de vapeur
- 😊 Ininflammable
- 😊 Bon solvant pour de nombreux sels et polymères
- 😊 Stabilité thermique  $> 300^{\circ}\text{C}$
- 😊 Riche famille de liquides ioniques  
(estimées à  $10^{18}$  membres, 100000 réalisées)
- 😊 Facilement recyclable/ voie organique  
(Lavage  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ )



## ➤ Inconvénients

- 😡 Faible conductivité à basse température et coût ???



# Les liquides ioniques: quelques remarques ...

❑ Pourquoi un point de fusion si bas ?

❑ Familles de cations et anions

## Interactions faibles

Larges ions mono chargés

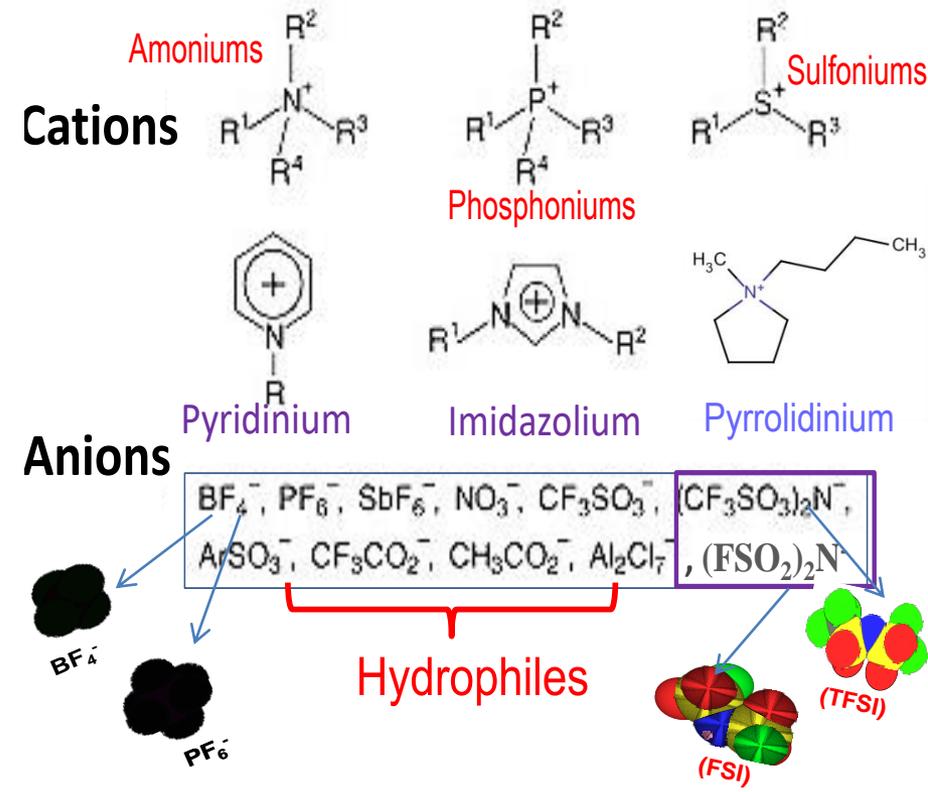


Charges délocalisées

## Forte entropie de cristallisation

Forme asymétrique

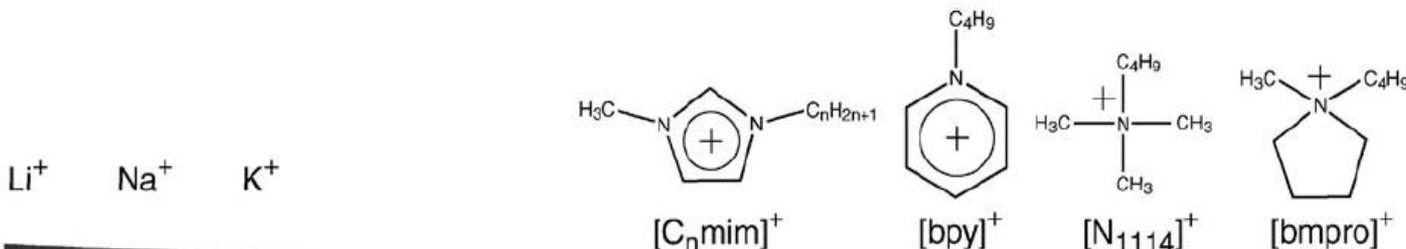
Molécules flexibles



**Liquides ioniques plus complexes que les solvants classiques**  
(Cations et anions ont indépendamment leurs propres caractéristiques)



# Plusieurs familles de cations et anions représentées en terme d'acidité et basicité de Lewis



high (I)

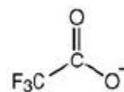
Lewis acidity

(II)

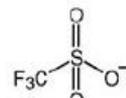
(III)

Lewis basicity

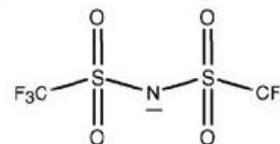
(IV) low



$[\text{tfa}]^-$



$[\text{TfO}]^-$



$[\text{NTf}_2]^-$



Dissociation ionique sans nécessité de solvation



Se comportent comme des ions solvatés

Cristaux ioniques ne pouvant être dissociés que par des solvants à fortes  $\epsilon$

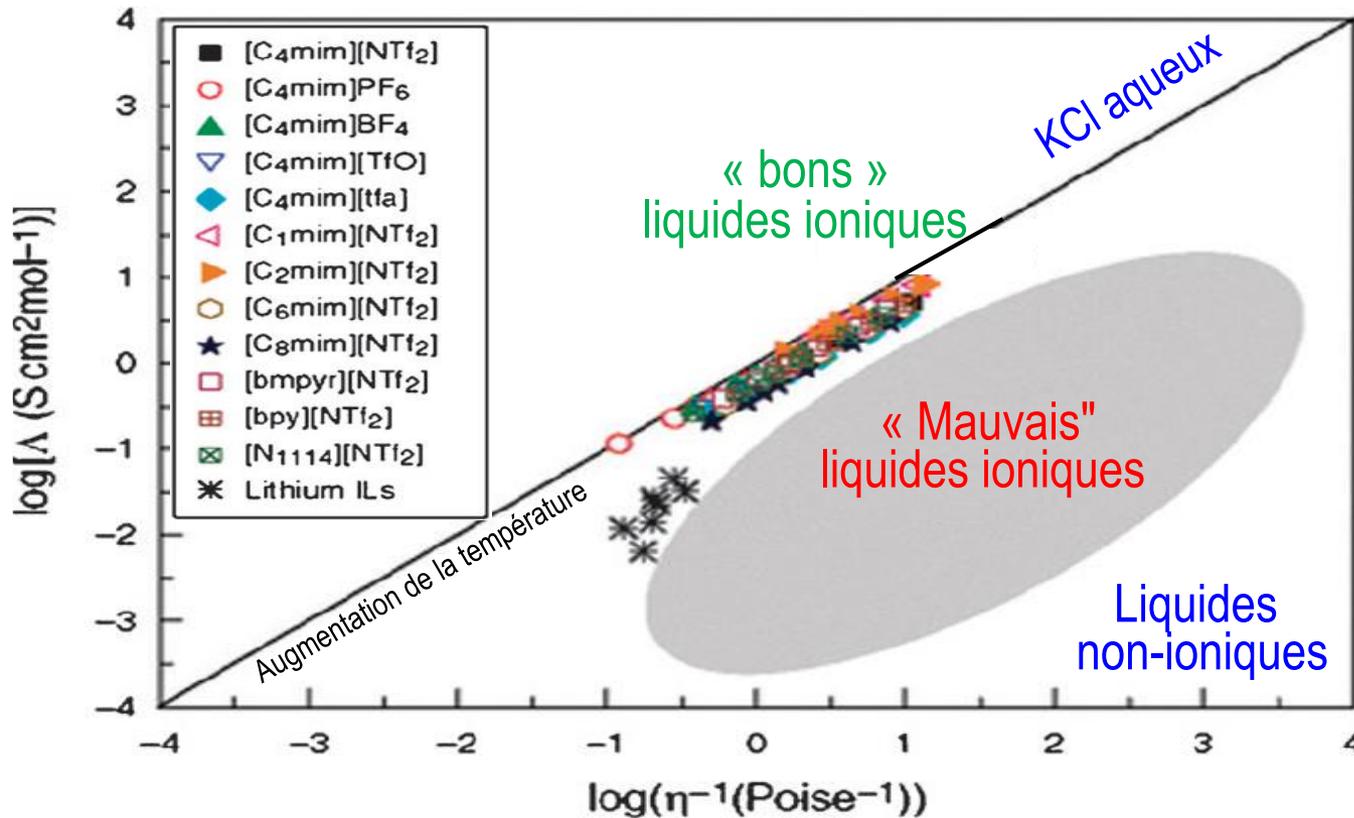
↓  
Ions solvatés



# Conductivité dans les liquides ioniques

➤ Conductivité obéit la règle de Walden des solvants (molar conductivité vs. Viscosité).

$$\Lambda_m \cdot \eta = C \quad (\Lambda_m \propto D, D \propto 1/\eta)$$



Degré de dissociation



$\Lambda_m$  impédance

$\Lambda_m$  NMR



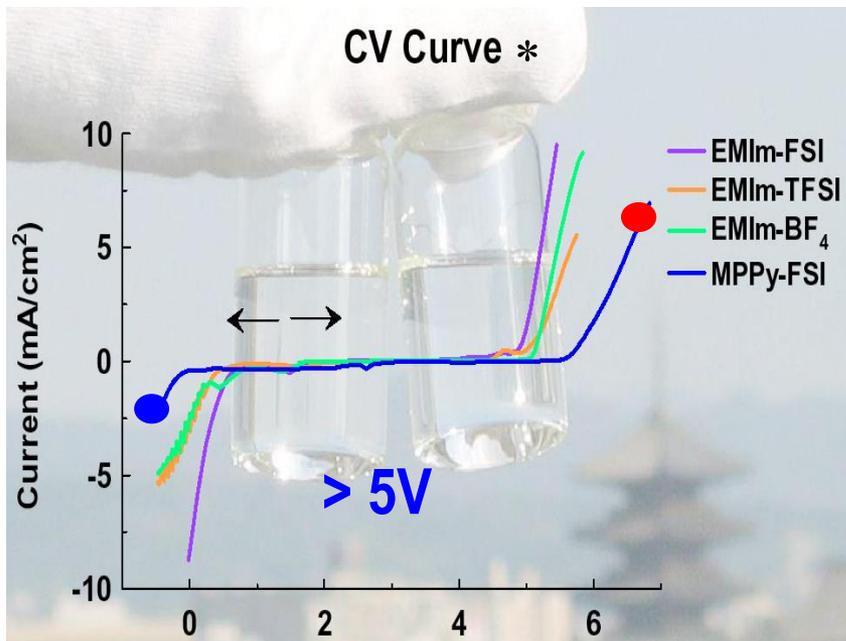
$C_{eff} \sim 0.7$

Déviations par rapport à la droite de Walden permet la classification des liquides ioniques



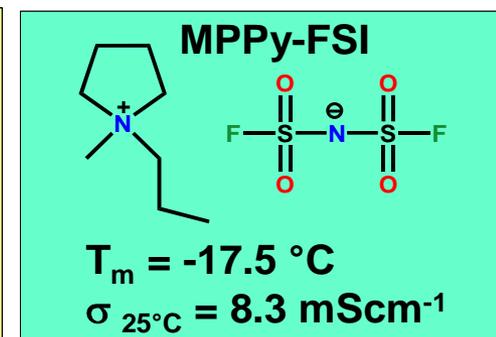
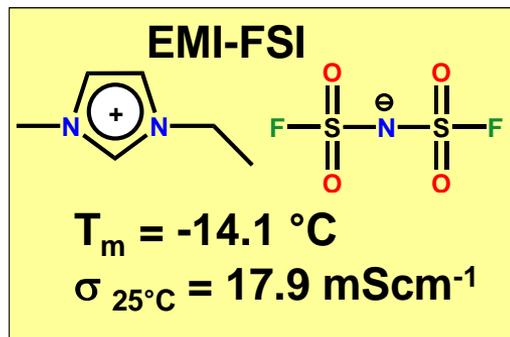
# Stabilité électrochimique des liquides ioniques plus bienfaits en termes de performances

## Fenêtre de stabilité en potentiel



- L'anion limite la stabilité en oxydation
- Le cation limite la stabilité en réduction

## IL's vs. électrolytes classiques



$$\sigma_{\text{liquide ionique}} < \sigma_{\text{elec.Liquide}}$$

Inflammable



40%  
de

EMI-TFSI  
+ 1M LiPF<sub>6</sub>

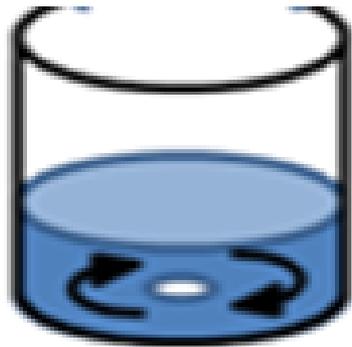
Ignifuge



Ajouts de liquides ioniques à l'électrolyte classique pour applications hautes températures



# *Des liquides ioniques aux ionogels*





# Des liquides ioniques aux ionogels

Stabilité électrochimique

Stabilité chimique

Inflammable

Haute conductivité ionique

Peu volatile

**Liquide ionique**

*Piégeage du liquide ionique dans une matrice solide*



*Percolation des réseaux solides et liquides entre eux*



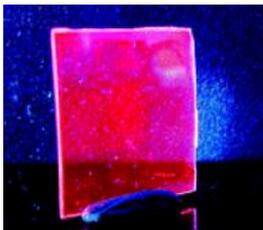
**Variété d'ionogels**

**Membrane solide, flexible et transparente**

**Ionogel**

Gels organiques

PMM/



Gels inorganiques



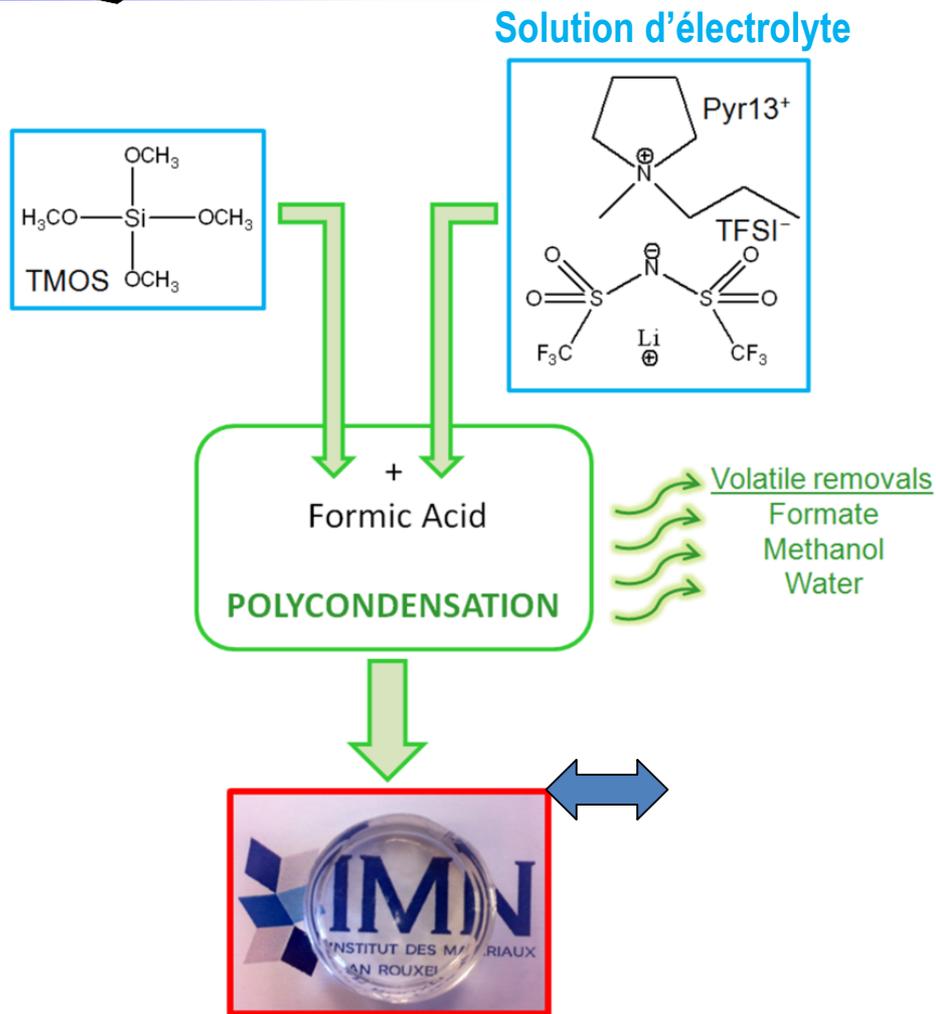
Gels hybrides



PMMA/  
SiO<sub>2</sub>

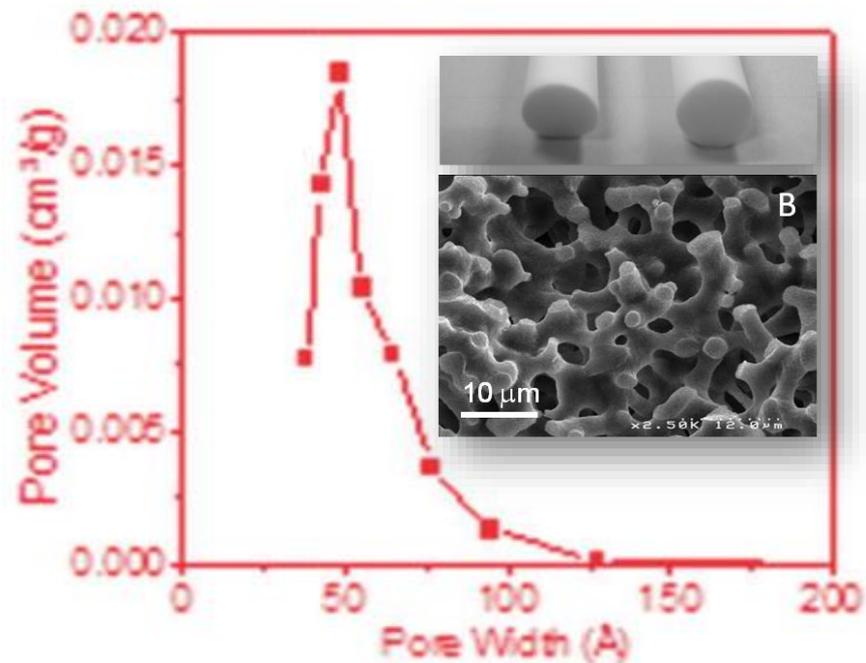


# Synthèse directe de silice monolithe mésoporeuse à base de liquides ioniques ILs



PYR13<sup>+</sup> + TFSI<sup>-</sup> + Li<sup>+</sup> @ mesoporous SiO<sub>2</sub>

Sample	Surface area [m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ]	Median pore diameter [nm]
ES/SiO <sub>2</sub> = 1	521	17
ES/SiO <sub>2</sub> = 0.5	615	13
ES/SiO <sub>2</sub> = 0.25	582	8

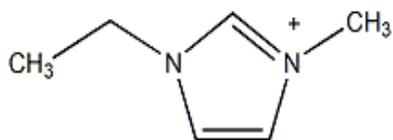


- Le liquide ionique est confiné dans le réseau méso poreux 3D, isotrope et interconnecté

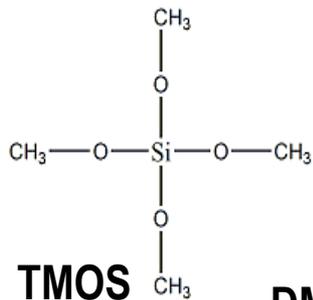
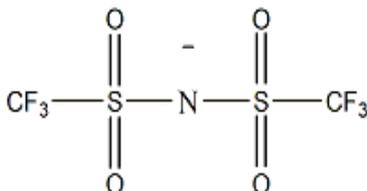


# Réseaux hybrides organiques-inorganiques confinant des liquides ioniques

EMImTF



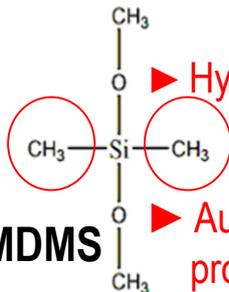
+



TMOS

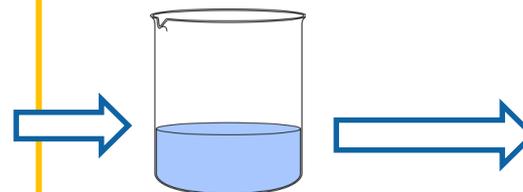
DiMethyl DiMethoxySilane

DMDMS



▶ Hydrophobicité

▶ Augmente les propriétés mécaniques



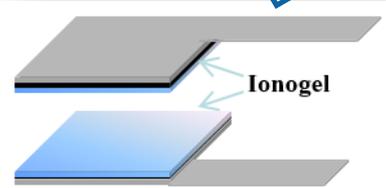
Ionogel's sol



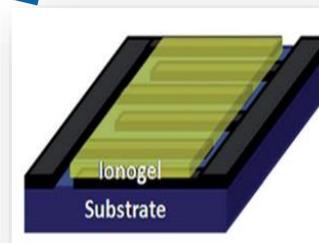
Ionogel



Synthèse d'ionogel  
sans catalyseur



**Ionogel = électrolyte +  
séparateur**  
Ionogel pris en sandwich  
entre les 2 électrodes

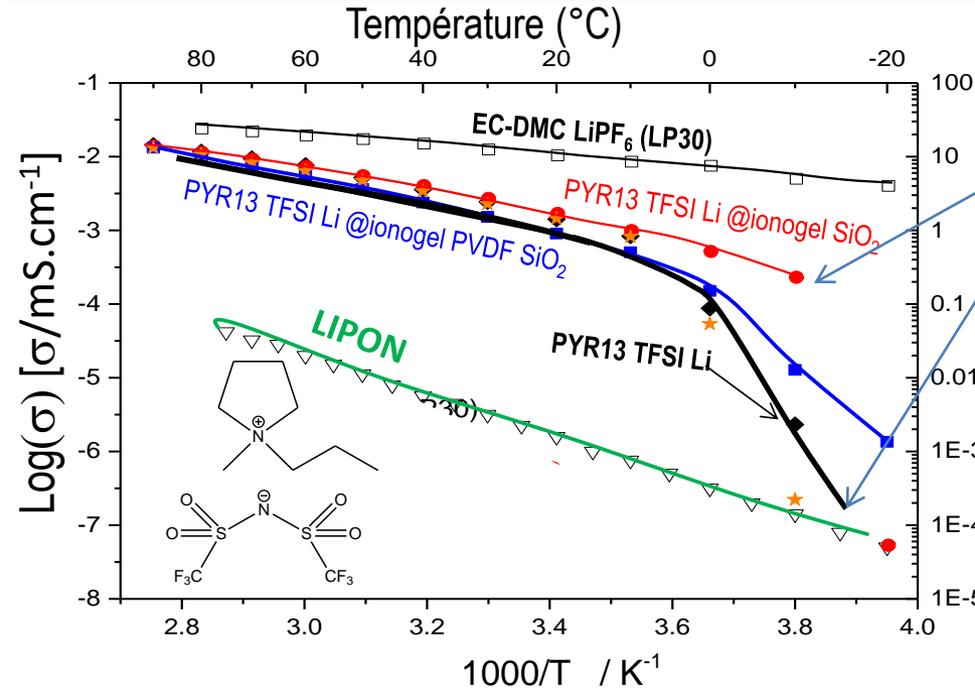


**μSCap avec des  
électrodes interdigitées**



# Propriétés de transport des ionogels de silice monolithes ou flexibles

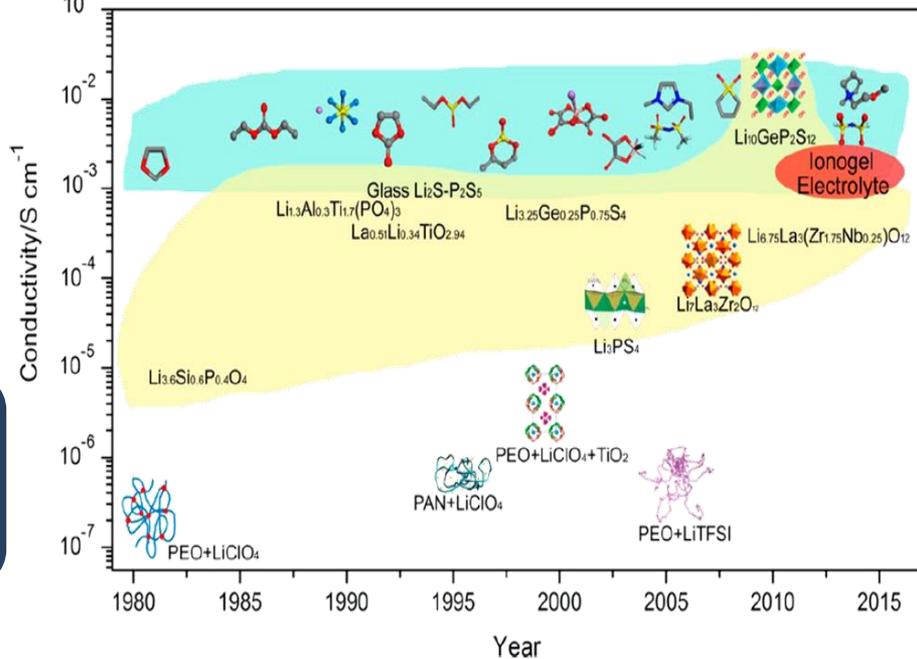
## Conductivité de différents ionogels de silice



Déplacement de la transition Liquide solide dû au confinement

Membranes ionogels vs. électrolytes liquides, solides, polymère autres

Performances comparables à celles des électrolytes liquides tout en offrant des avantages au niveau sécurité

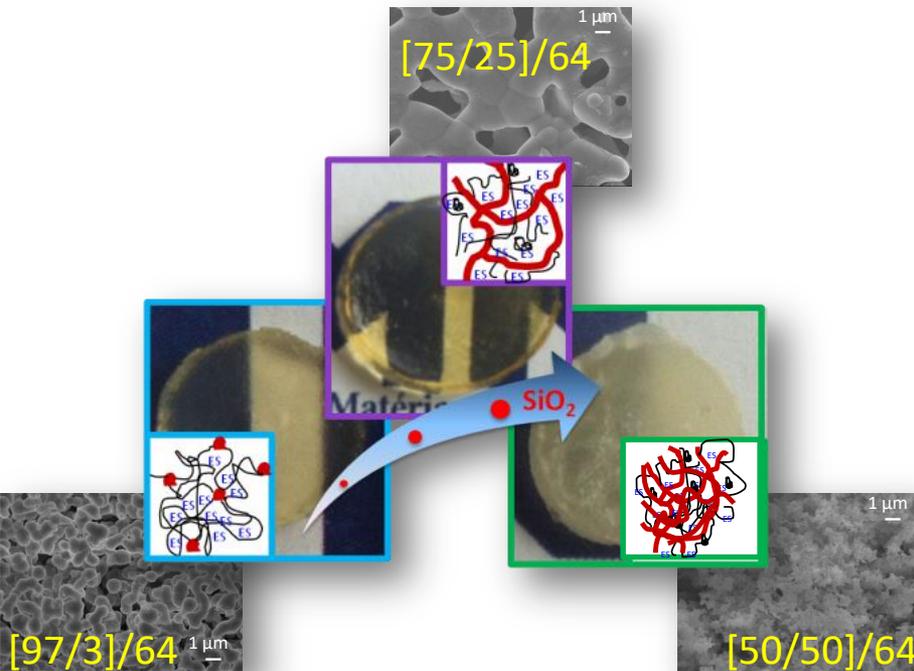
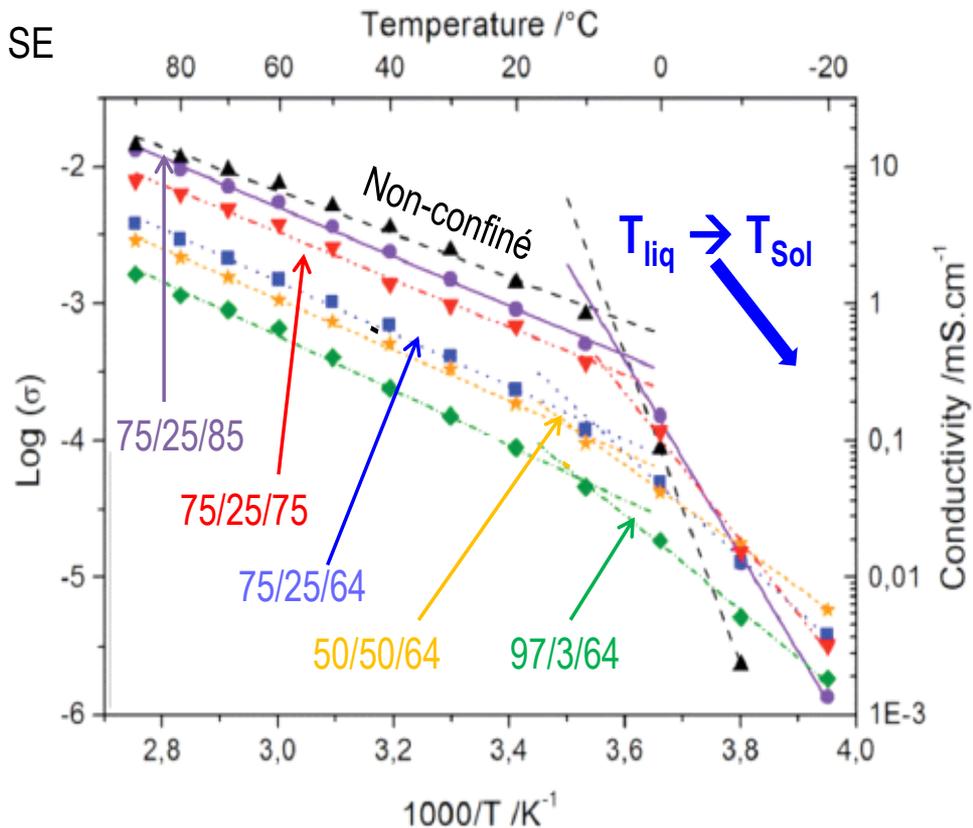




# Polymer – oxide - ionogel: IL @ PVDF-co-HEA (co-HydroxyEthyl Acrylate)/silica



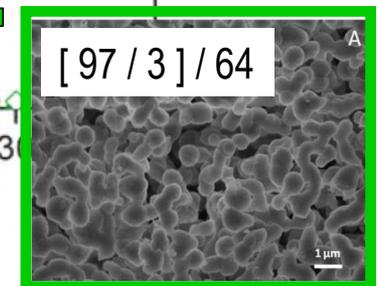
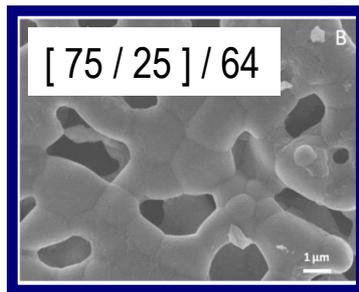
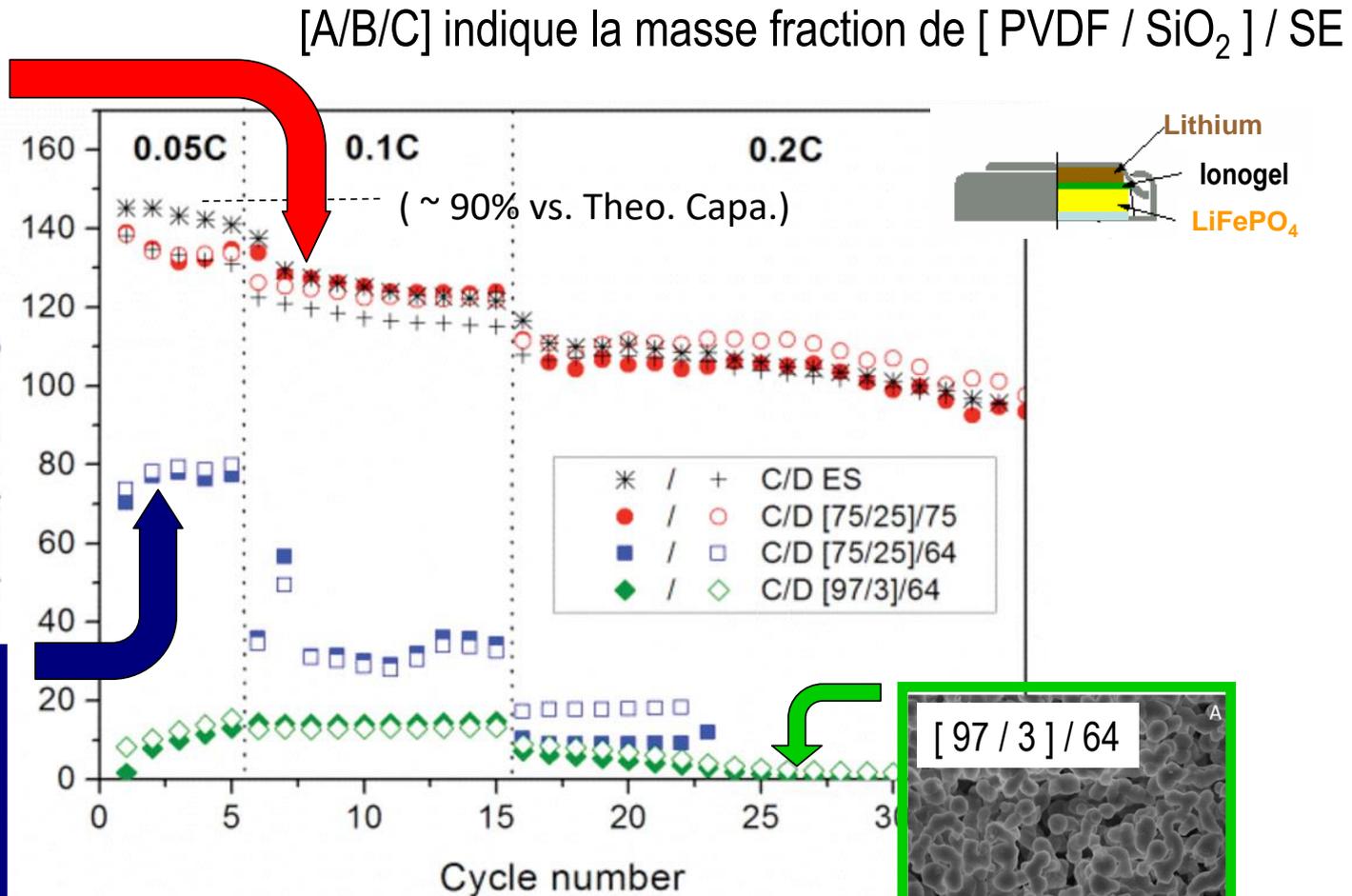
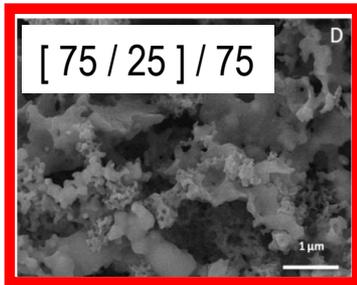
[A/B]/C → masse fraction de [ PVDF / SiO<sub>2</sub> ] / SE



Membranes ionogels flexibles tout en préservant l'abaissement de température



# Ionogels à base de PVDF-co-HEA-silice: Leurs performances en batteries



Importance de la composition respective des différents ingrédients plus nécessité d'avoir une bonne continuité d'interface entre le liquide ionique et la silice



# Préparation détaillée d'un électrolyte ionogel tout solide pour supercondensateur

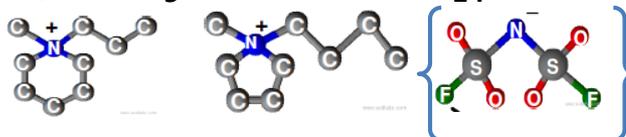
## Synthèse du ionogel

## Electrolyte ionogel tout solide

	TEOS	TMOS	Formic Acid
Rapport volumique	2	2	5

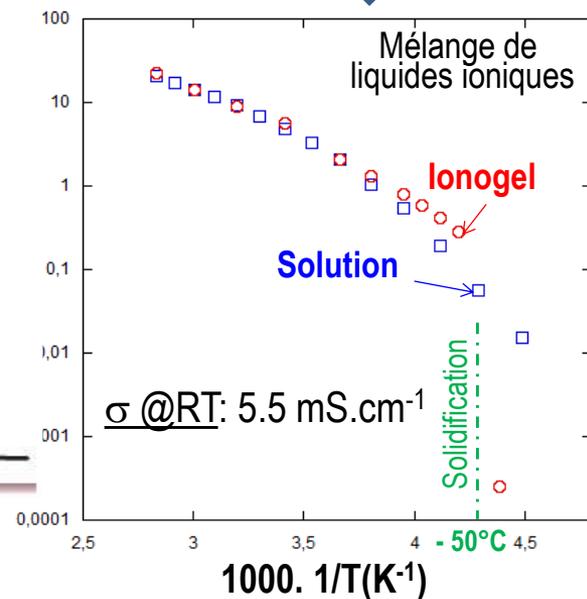
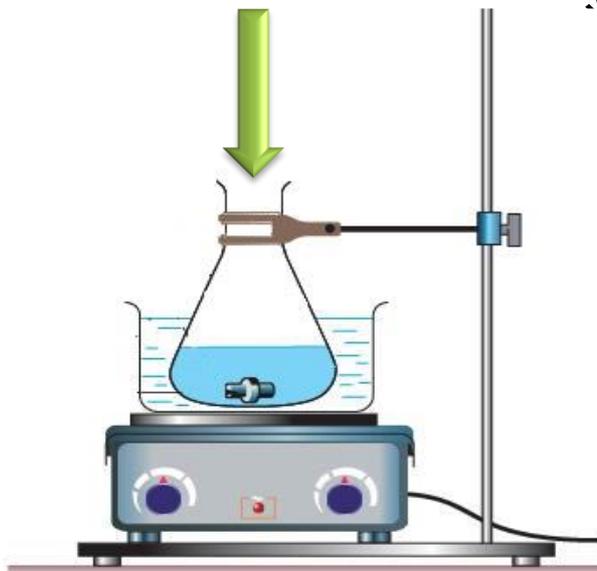
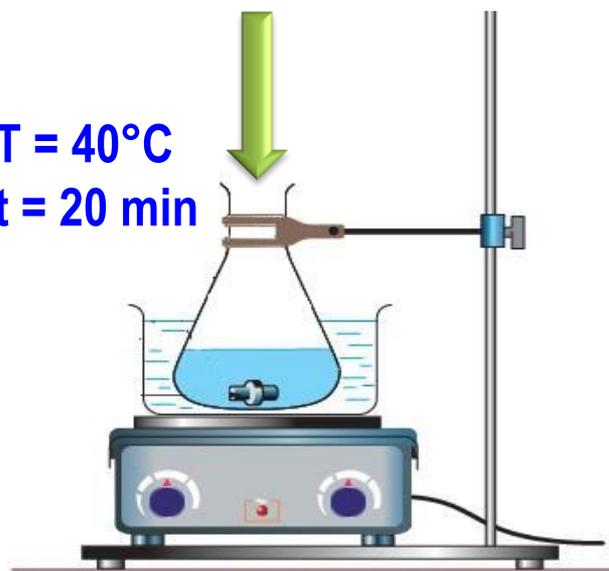
50% PIP<sub>13</sub>FSI / 50% PYR<sub>14</sub>FSI (Eut)



at 50°C



T = 40°C  
t = 20 min

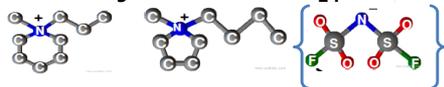




# Fabrication d'un supercap tout solide à partir d'un ionogel

## Assemblage

50% PIP<sub>13</sub>FSI / 50% PYR<sub>14</sub>FSI (Eut)



Moule plastique

Electrode de carbone activé (Film)  
(Carbone microporeux (2000m<sup>2</sup>/g + 15wt% TFE)

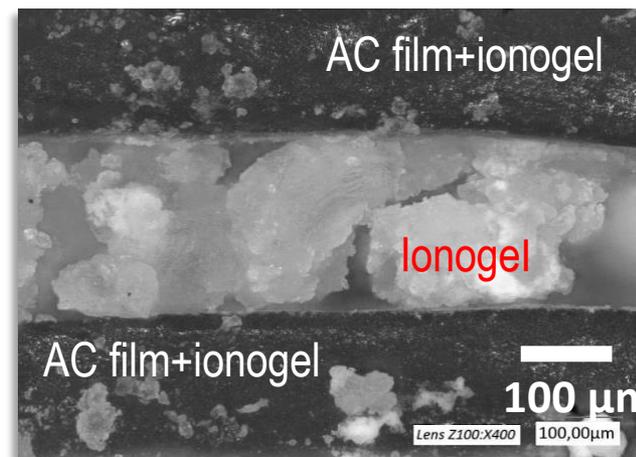
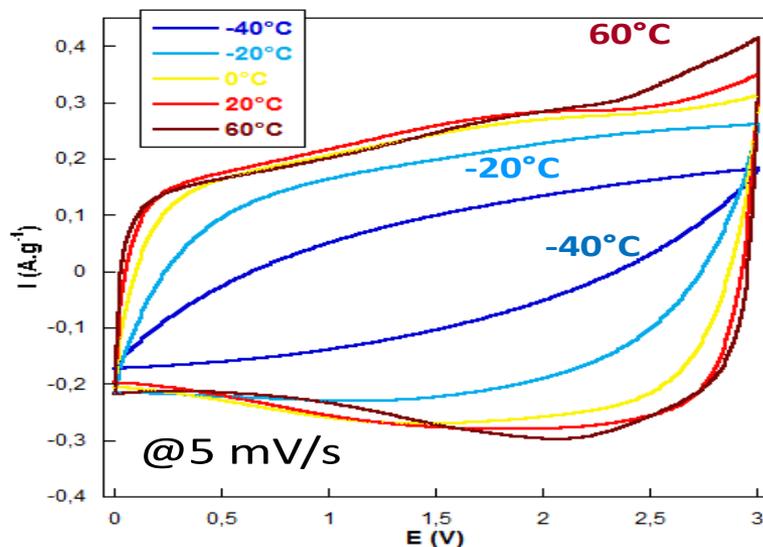
Injection du Sol + IL (60-70%vol IL)

Attendre la gélification (30min ..)

Ajouter le second film

Ionogel film de 200 μm

Après séchage

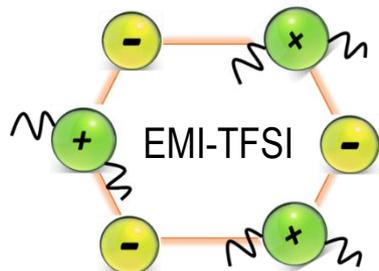


- ▶ Fenêtre de potentiel de 3 V @ 60°C
- ▶ Fonctionne jusqu'à -40°C



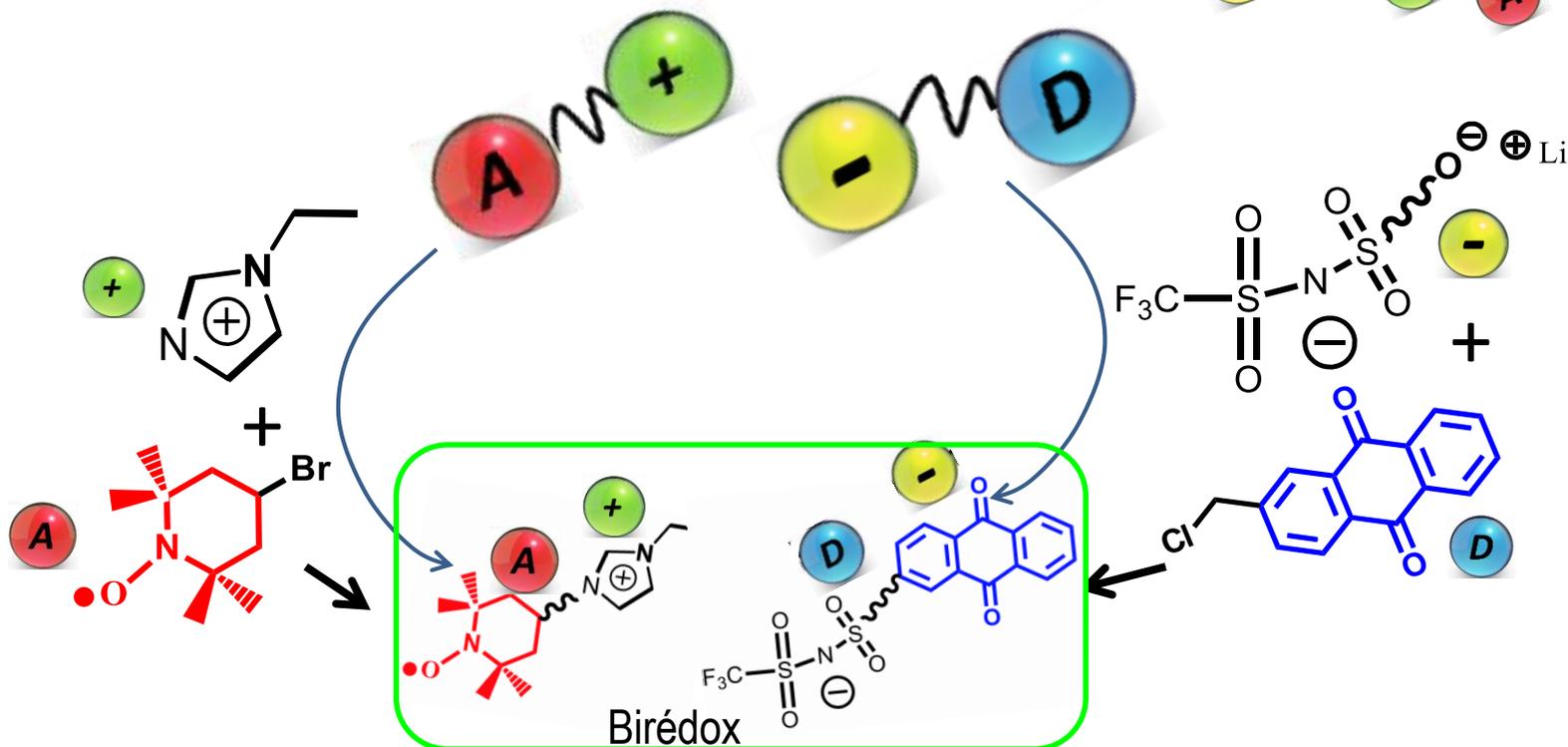
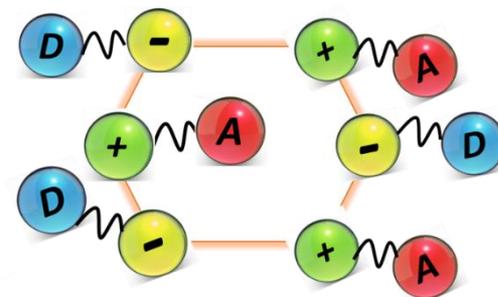
# Dernière innovation au niveau des liquides ioniques

## ☐ Liquides ioniques actuels



Possibilité de façonner  
l'électrolyte pour lui donner  
de nouvelles fonctions

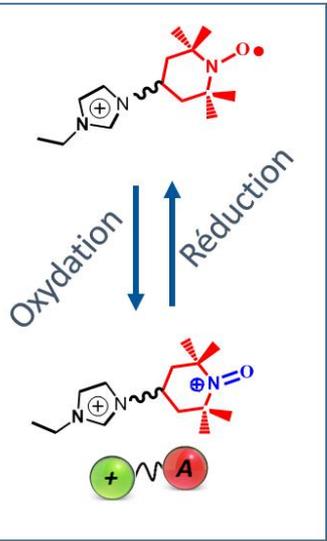
## ☐ Liquides ioniques birédox



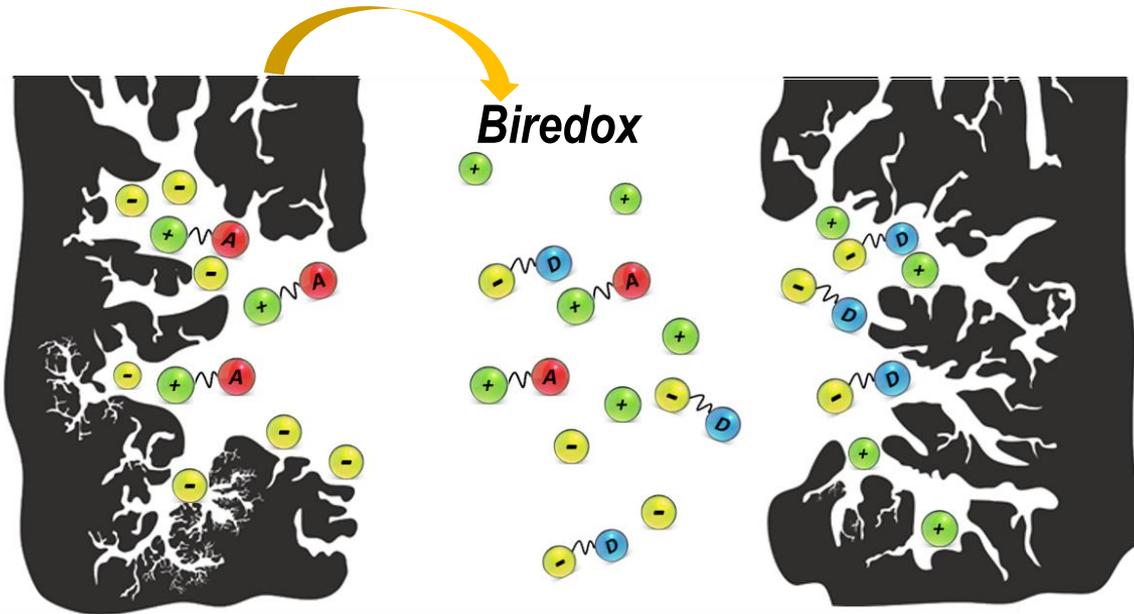


# Bienfait de cette nouvelle approche au niveau des supercondensateurs

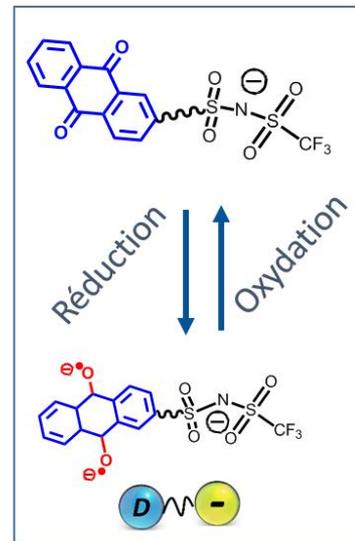
Etat déchargé



Etat chargé



Etat déchargé



Etat chargé



Zone classique du stockage dans les supercondensateurs : interface



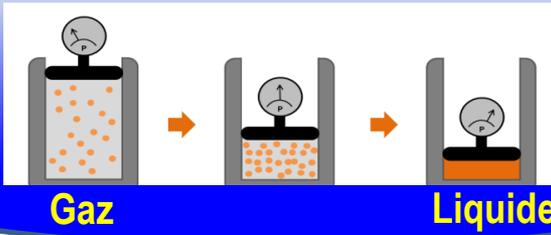
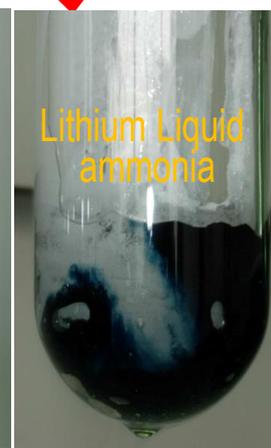
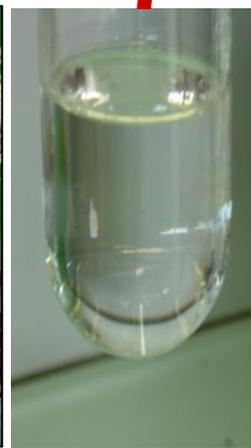
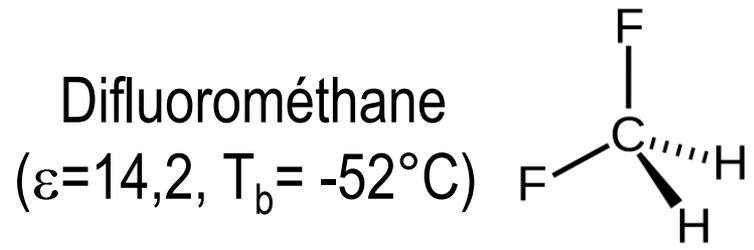
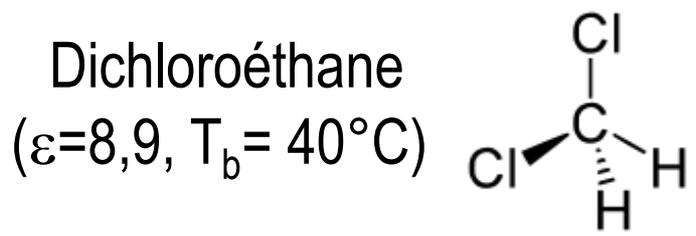
Zone classique du stockage dans les batteries : Le matériau d'électrode



Nouvelle zone de stockage dans le liquide ionique birédox : **Electrolyte**

Permet de doubler la capacitance d'un supercondensateur C/C (100  $\mu$ F  $\rightarrow$  200  $\mu$ F)

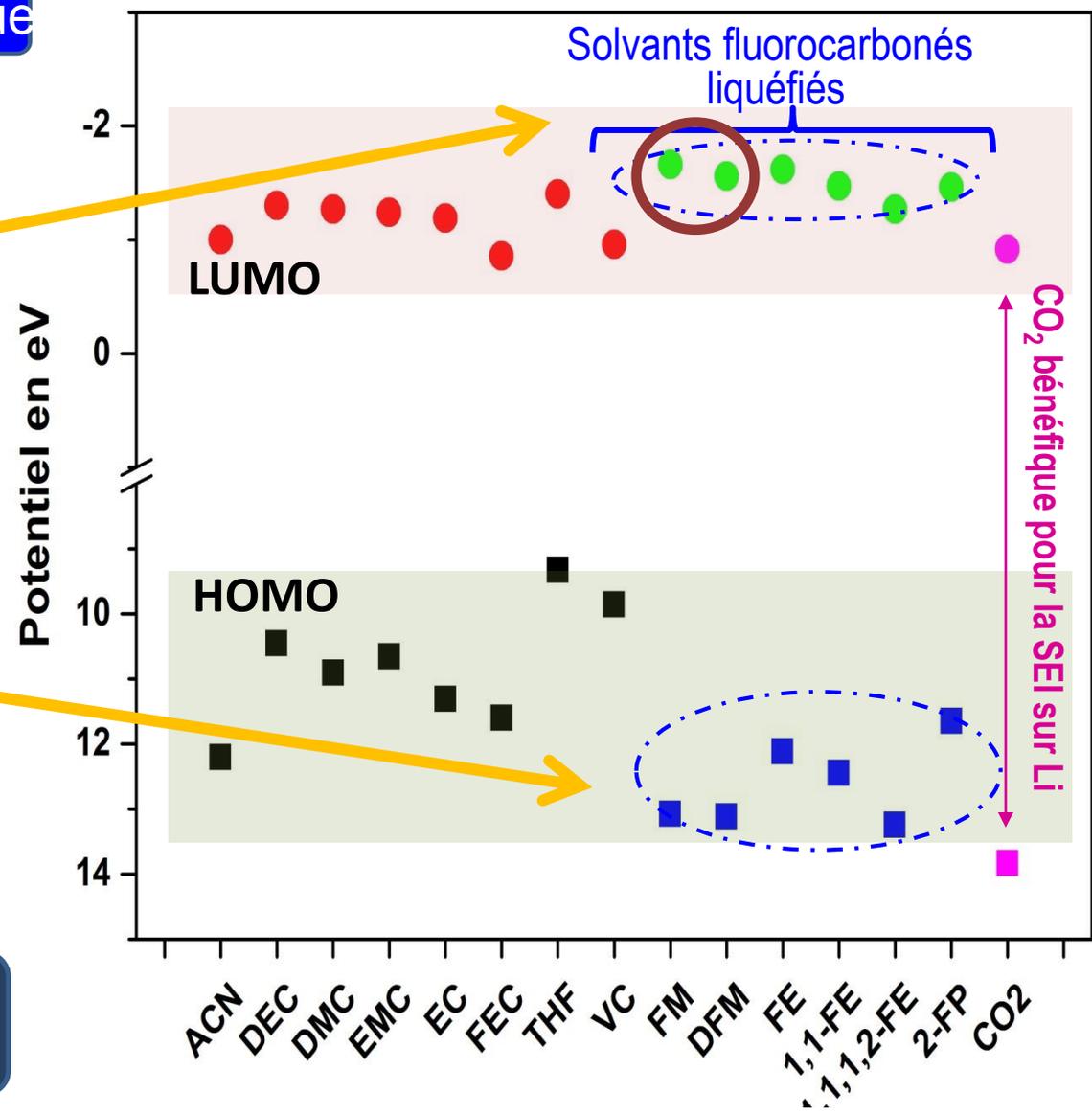
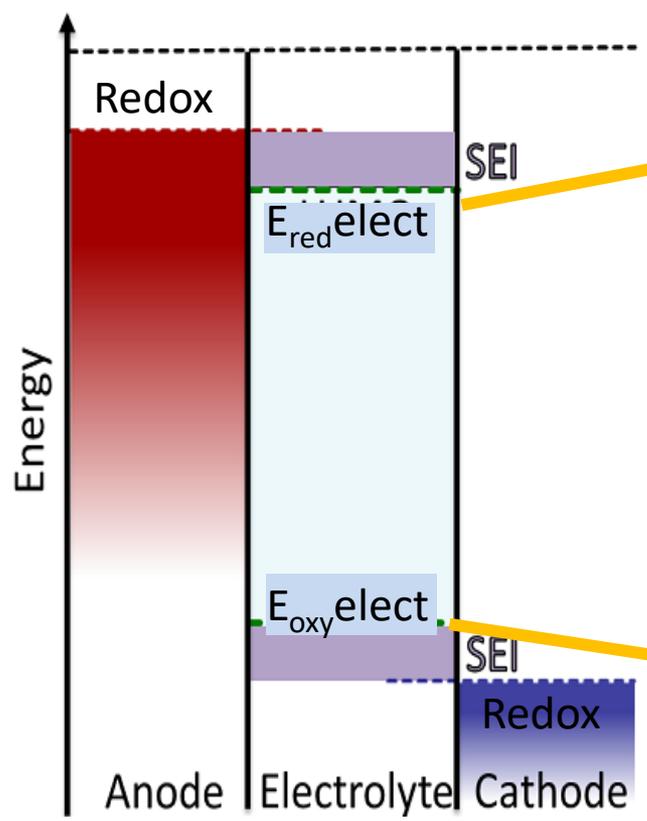
# Les électrolytes de gaz liquéfiés



# Stabilité électrochimique des solvants de gaz liquéfiés déduits par calculs DFT

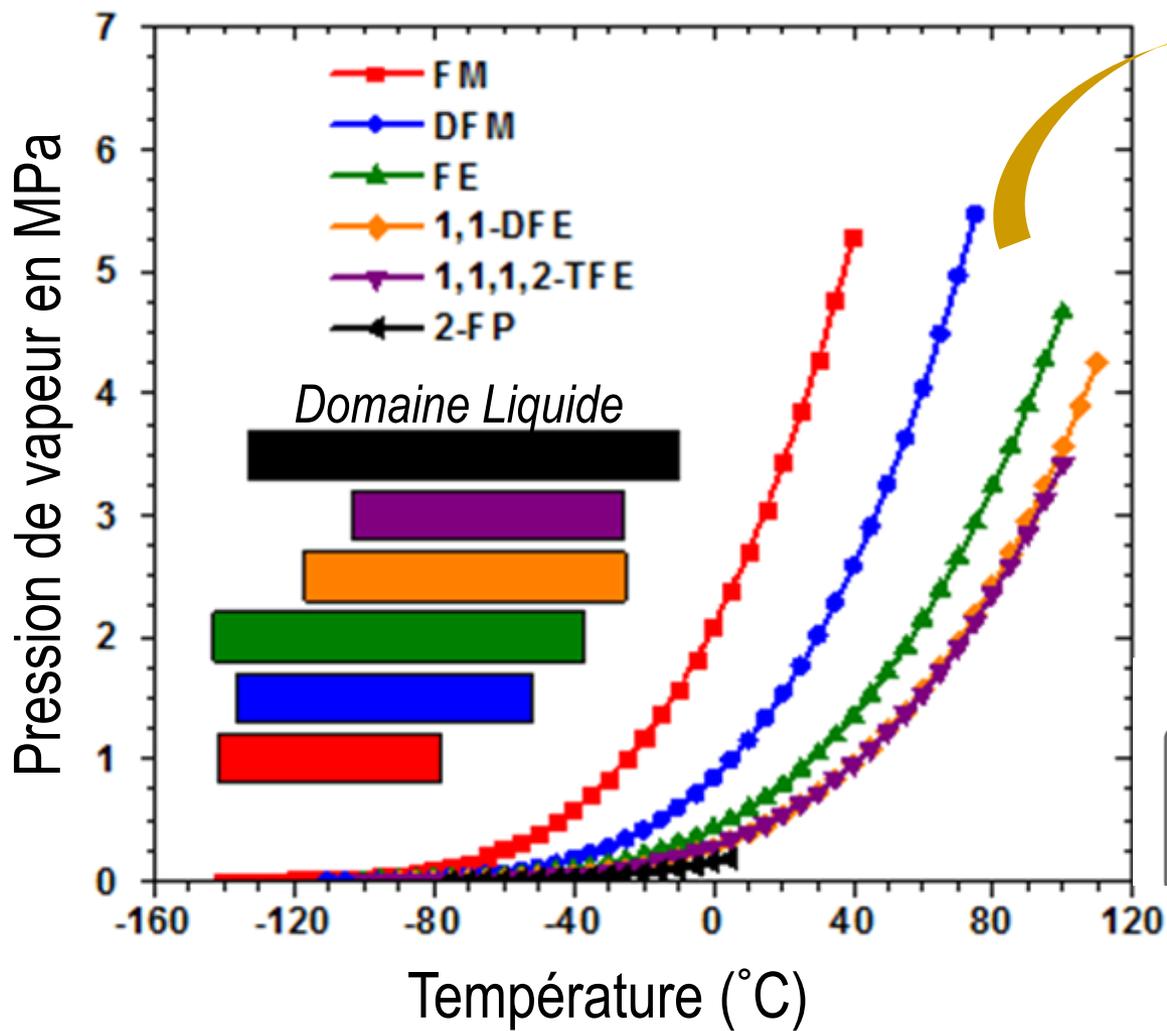
## Stabilité thermodynamique



Elargissement du domaine de stabilité de l'électrolyte



# Domaine liquide des solvants en fonction de la pression

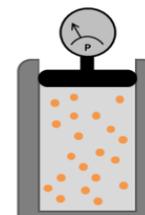


4 à 6 Mpa

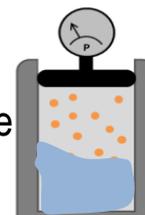
Pressions modérées comparées aux véhicules à gaz naturel

~24 Mpa

Elargissement du domaine liquide



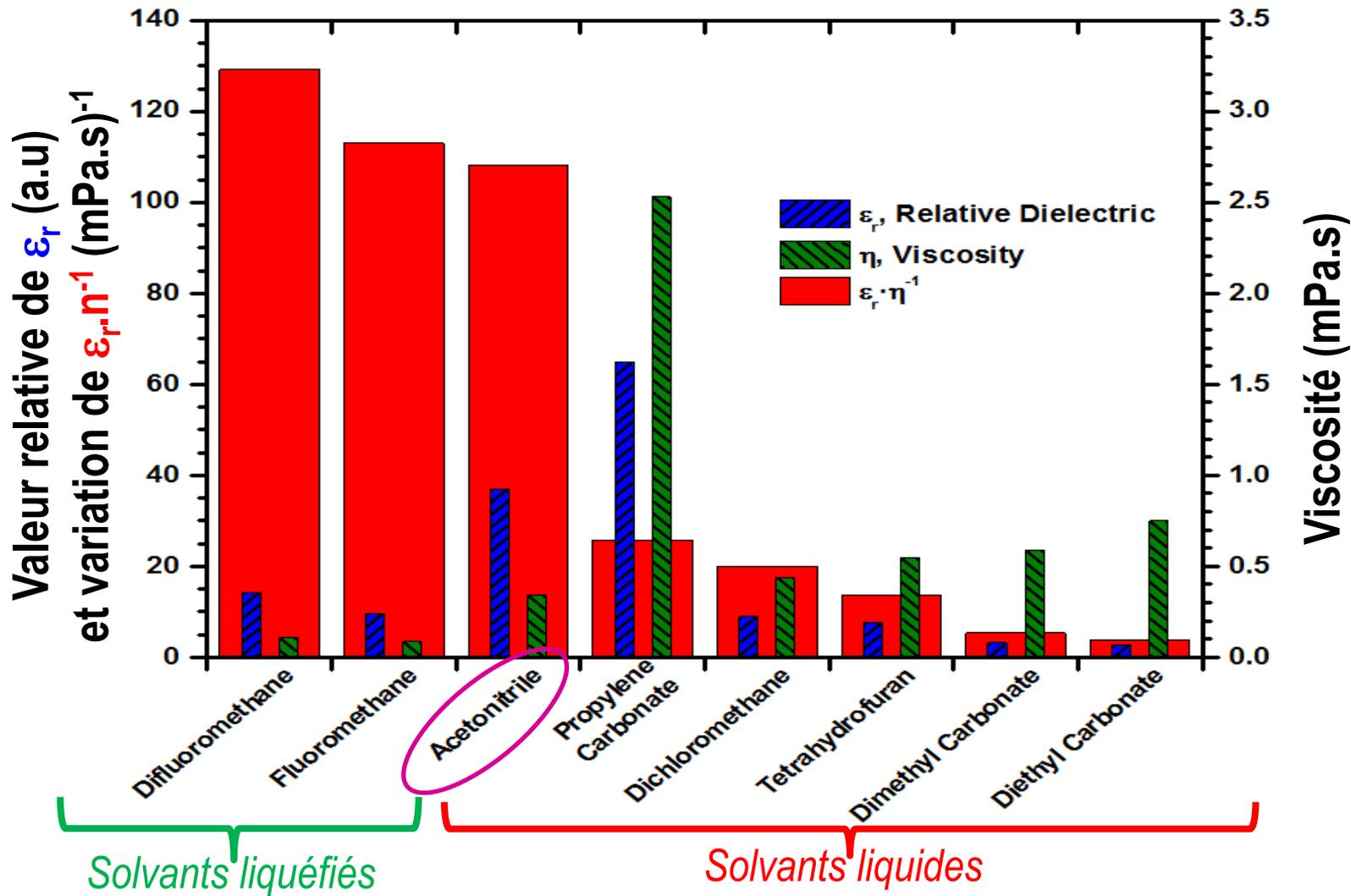
Liquéfaction par pression autogène



De tels solvants liquéfiés peuvent être utilisés dans des conditions de pression modérées



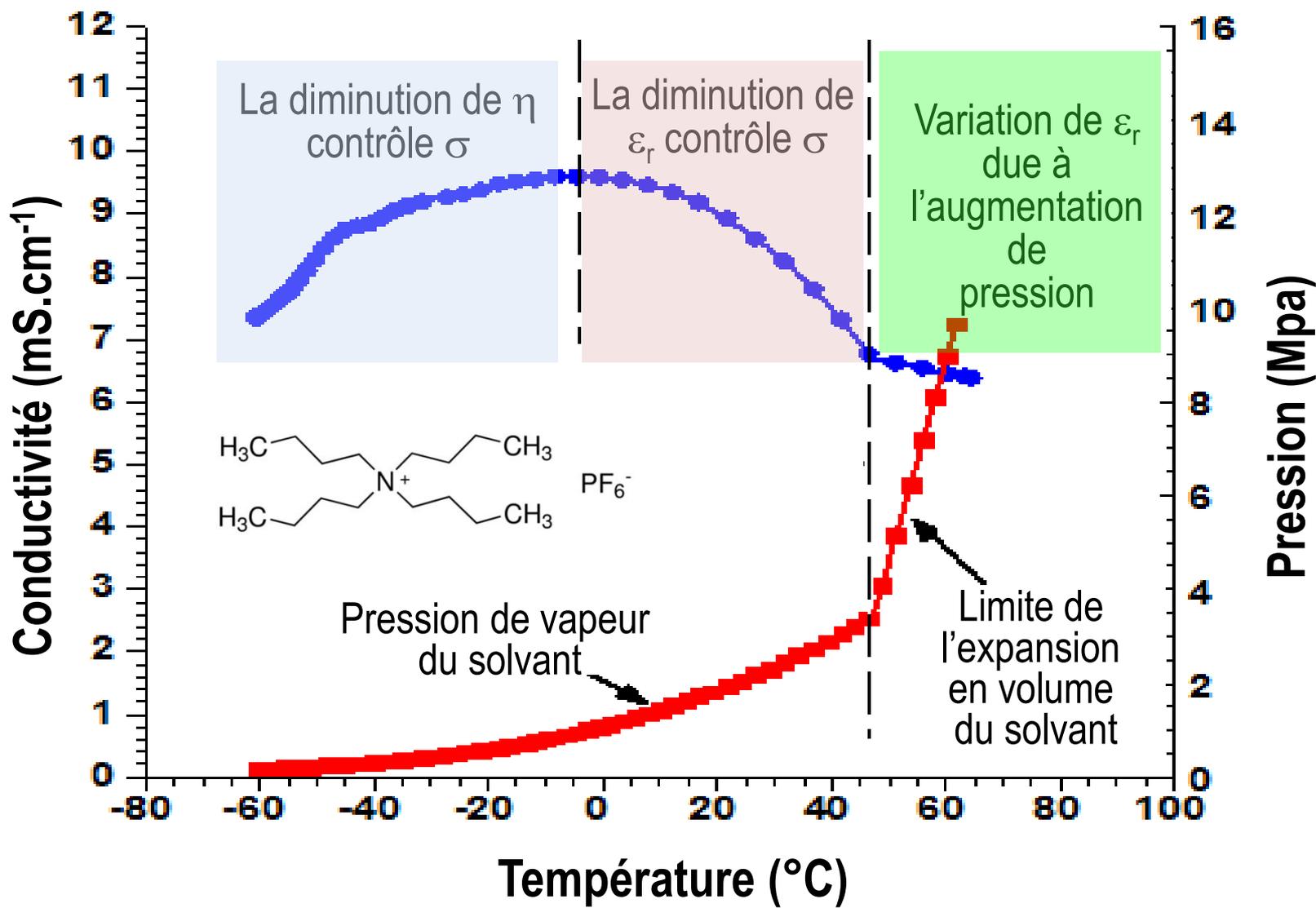
# Propriétés physico-chimiques des solvants liquéfiés vis-à-vis des solvants liquides en termes de $\epsilon$ et $\eta$



Haute valeur de  $\epsilon_r \cdot \eta^{-1}$  est propice à une conductivité ionique relativement élevée



# Mesures de la conductivité des solutions de $0.1M$ TBAPF<sub>6</sub> dans le difluoromethane

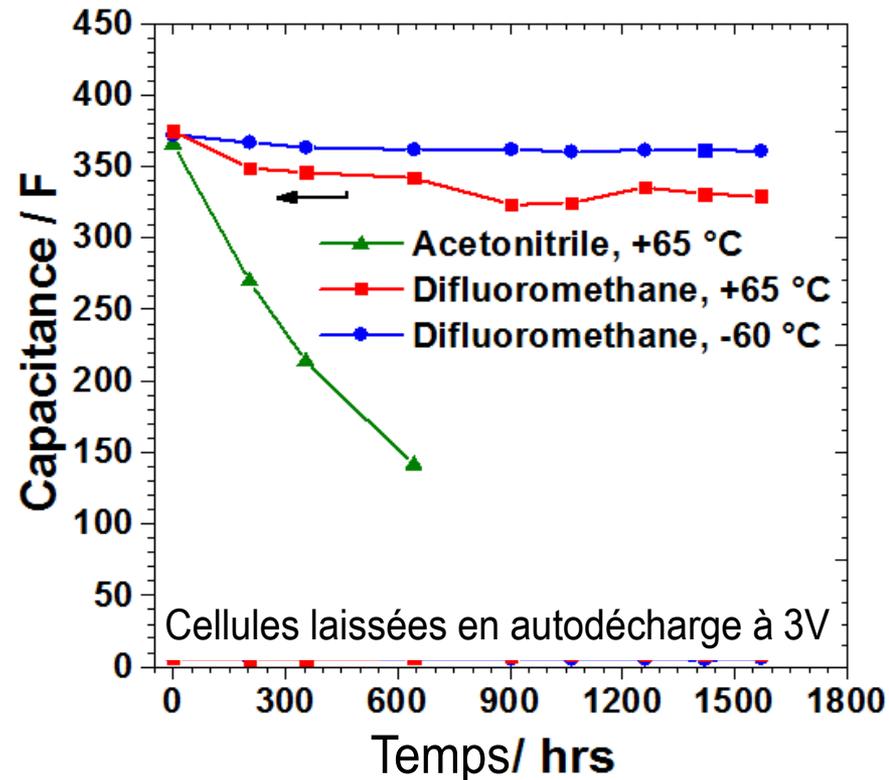
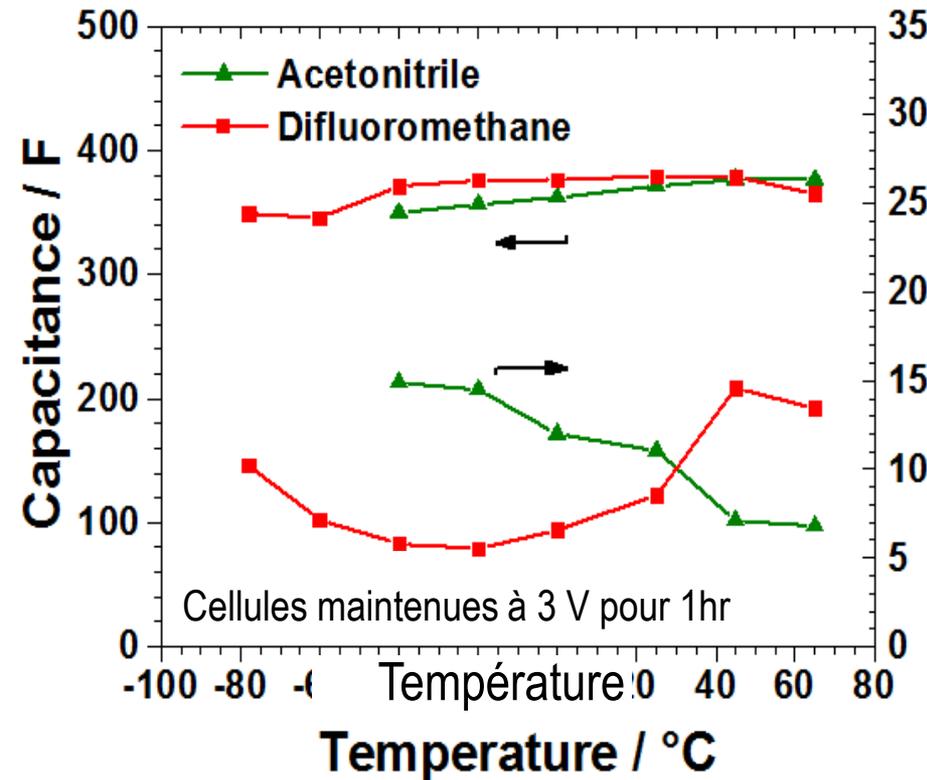




# Performance des électrolytes liquéfiés dans des supercondensateurs EDLC (carbone-carbone)

1M TEABF<sub>4</sub> in Acétonitrile, 0.5 M TEABF<sub>4</sub> in Difluorométhane

Etude comparative des capacités et résistances

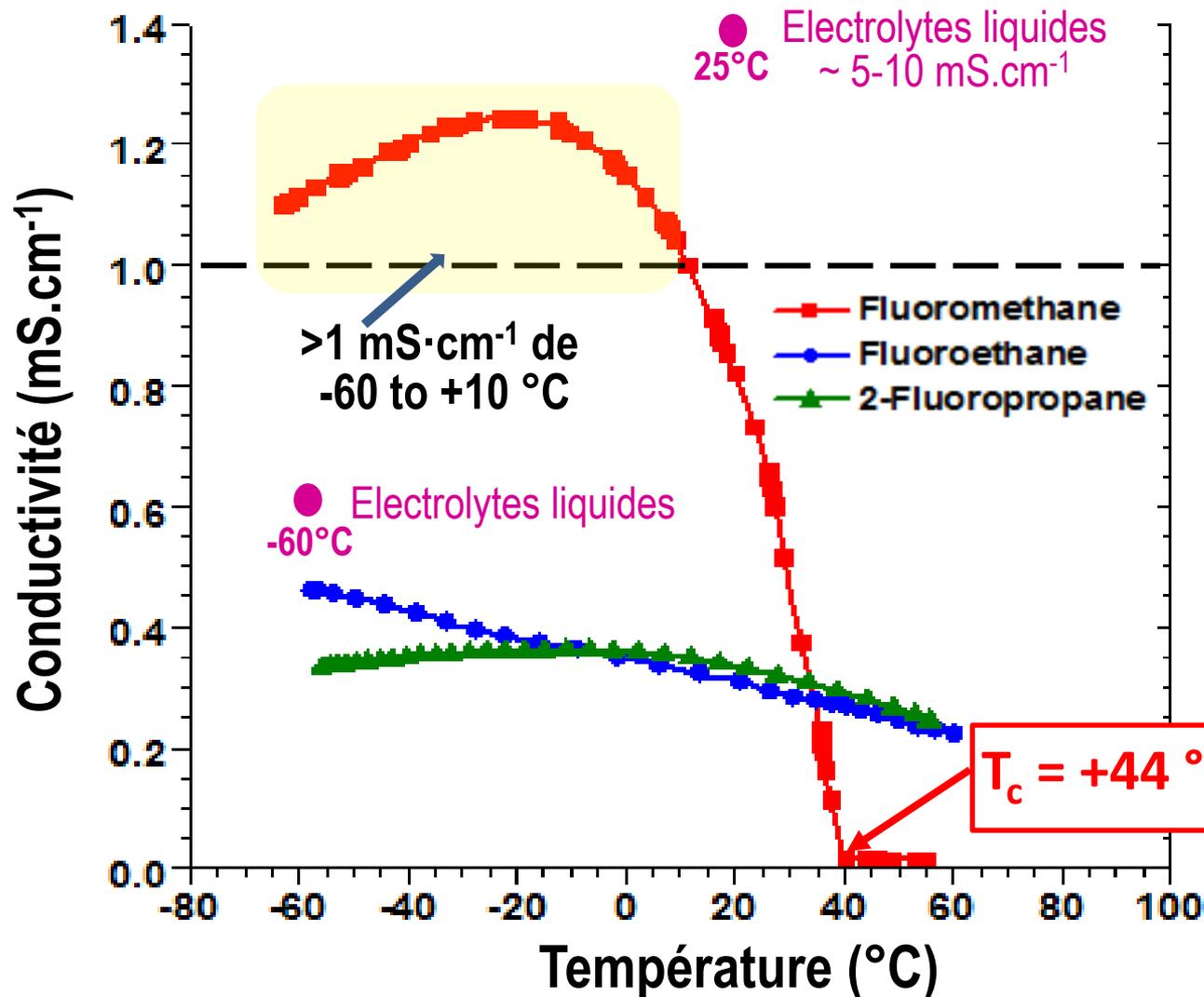


- ▶ Opérationnel sur un large domaine de températures (-80°C → + 65°C)
- ▶ Electrolytes liquéfiés sont stables à haut potentiel → gain de 23 % en densité d'énergie



# Qu'en est-il de la capacité des solvants liquéfiés pour solubiliser des sels de lithium ?

## 0.1 LiTFSI dans différents solvants



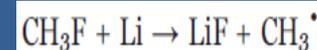
$\text{LiPF}_6$  ne peut pas être dissous



LiTFSI peut être dissous mais solubilité limitée



Fluorométhane réagit avec métallique Li





# Comment maîtriser cette réactivité du Li(SEI): un acquis du passé

## Acquis du passé au niveau de la SEI du Li

Solvent system	Salt	Concentration/ mol l <sup>-1</sup>	Additive solution history	Li cycling efficiency /%
PC+THF 1:1	LiAsF <sub>6</sub>	1.5	no treatment	50 ± 5
PC+THF 1:1	LiAsF <sub>6</sub>	1.5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>a</sup>	95 ± 1
PC+THF 1:1	LiAsF <sub>6</sub>	1.5	PC was saturated with CO <sub>2</sub>	96 ± 1

LiAsF<sub>6</sub> → mauvaise efficacité en cyclage (LiF)

CO<sub>2</sub> peut stabiliser la surface du Li via la formation de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

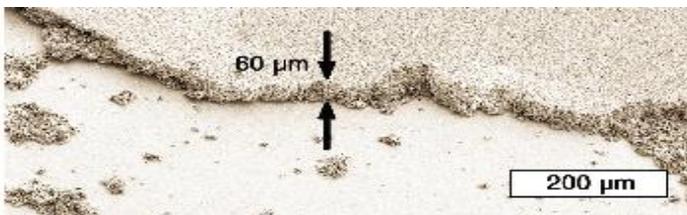
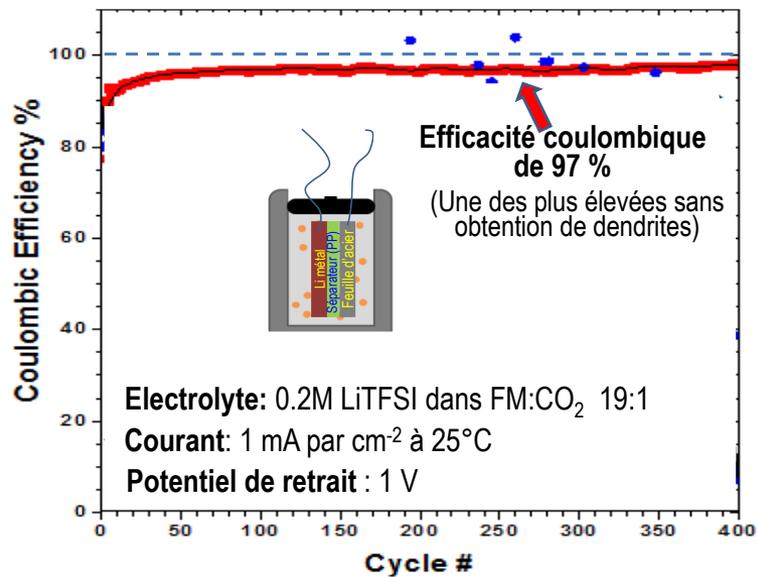
CO<sub>2</sub> est miscible dans le fluoromethane.

CO<sub>2</sub> a une solubilité limite de ~0.5 wt% dans les électrolytes liquides

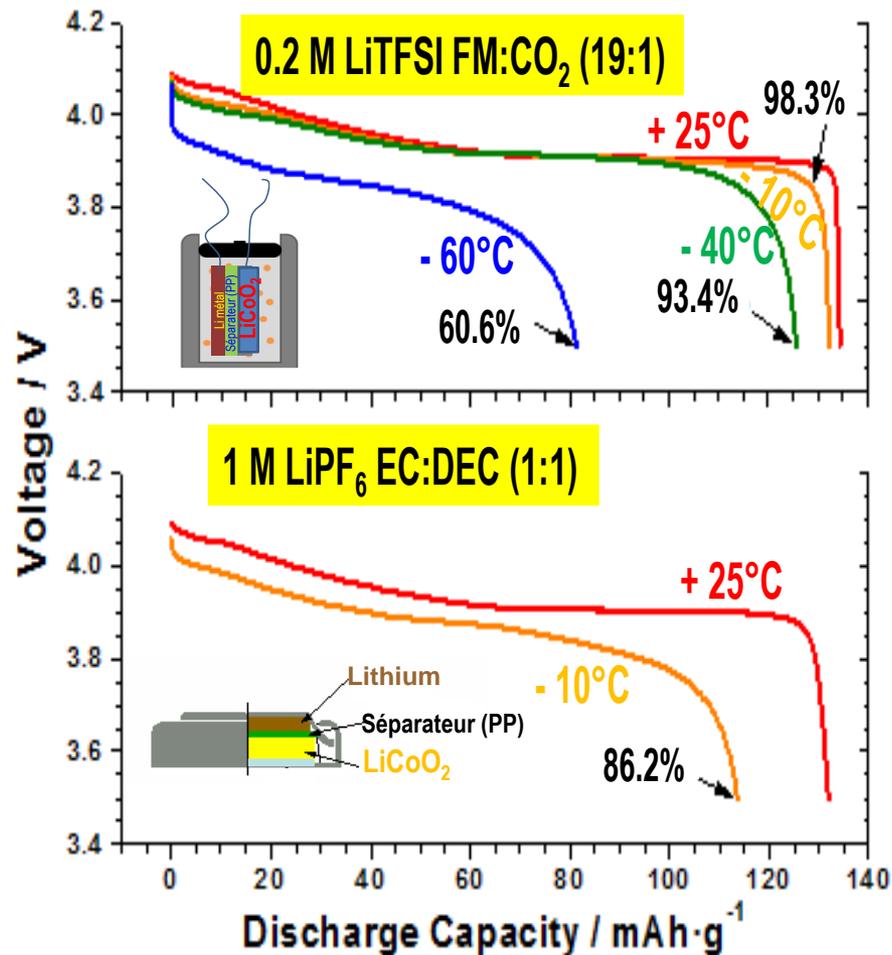


# Caractérisation électrochimique des solvants liquéfiés

## Stabilité vis-à-vis d'une anode métal



## Cyclage de batteries LiCoO<sub>2</sub>/Li

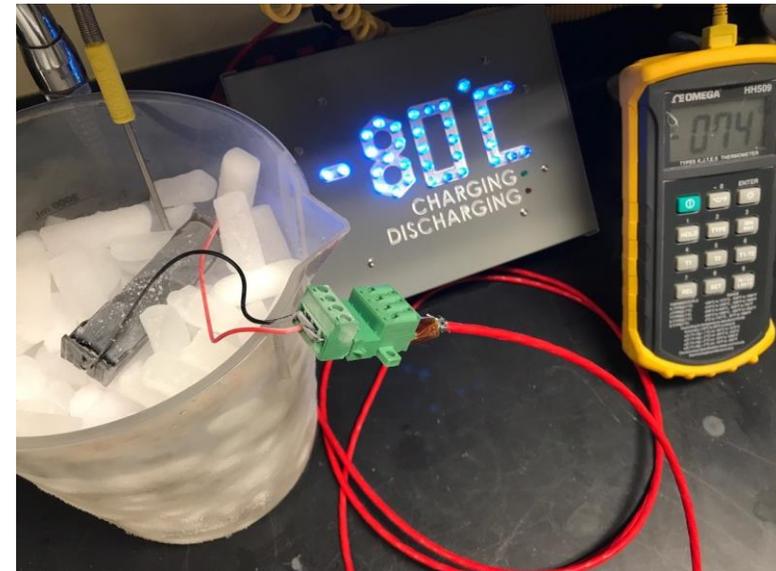
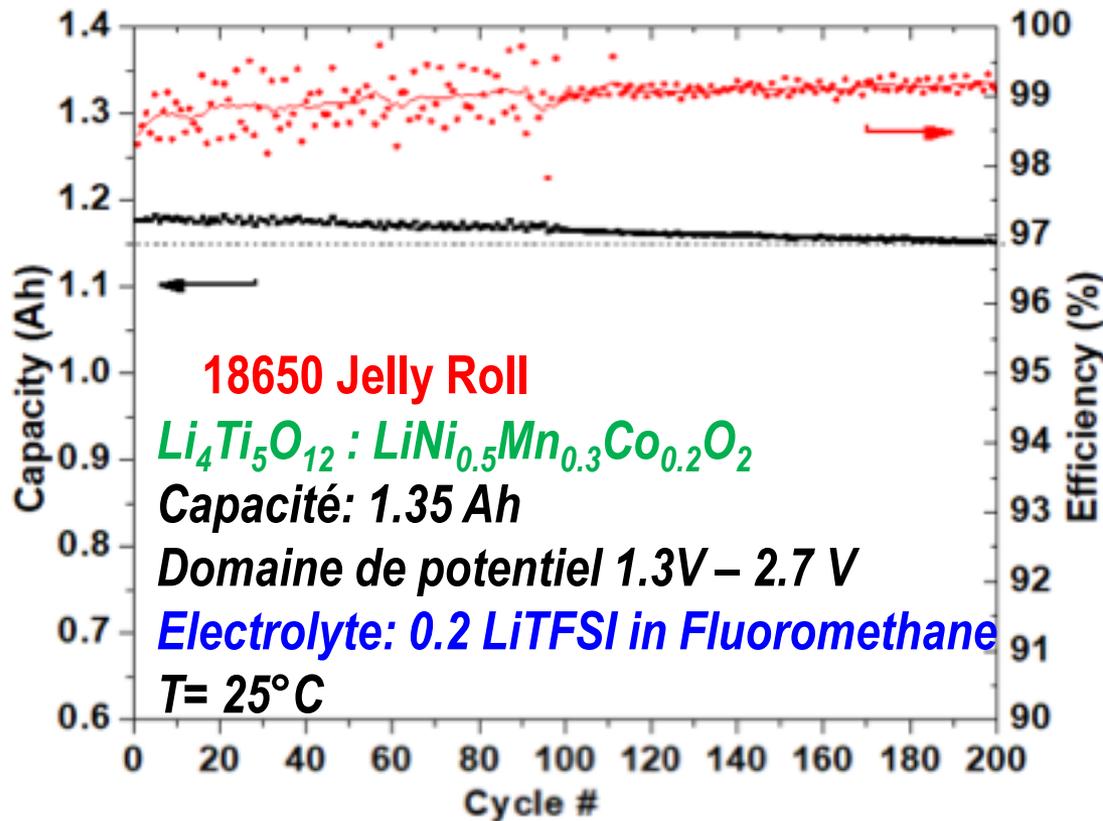


- ▶ Stable vis-à-vis des cathodes de LiCoO<sub>2</sub> opérant à 4V
- ▶ Excellente performance à basse température (60% de Cap<sub>init.</sub> à -60°C à C/2)



# Réalisation de prototypes Li-ion à base d'électrolytes liquéfiés

Nouveau type de boîtier de cellules 18650 pouvant soutenir des pressions jusqu'à 50 MPa



Une PME déjà créée "South 8 Technologies"



# Merci pour votre attention

**Alexis Grimaud**, *Chargé de recherche CNRS ; Collège-de-France, UMR 8260*  
Contrôle des interfaces électrochimiques pour l'élaboration de nouveaux  
électrocatalyseurs : un problème cauchemardesque

