

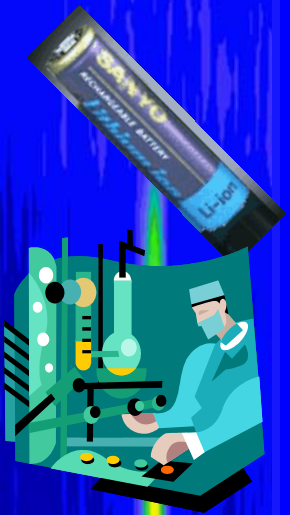


COLLÈGE
DE FRANCE
— 1530 —

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

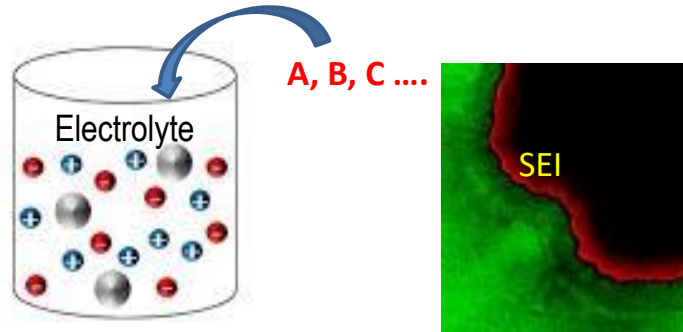
<http://www.college-de-france.fr/site/en-college/index.htm>



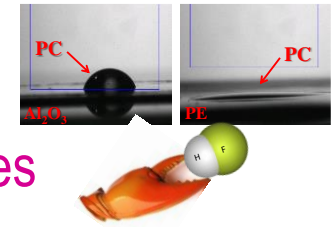
ENERGIE
RS₂E



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

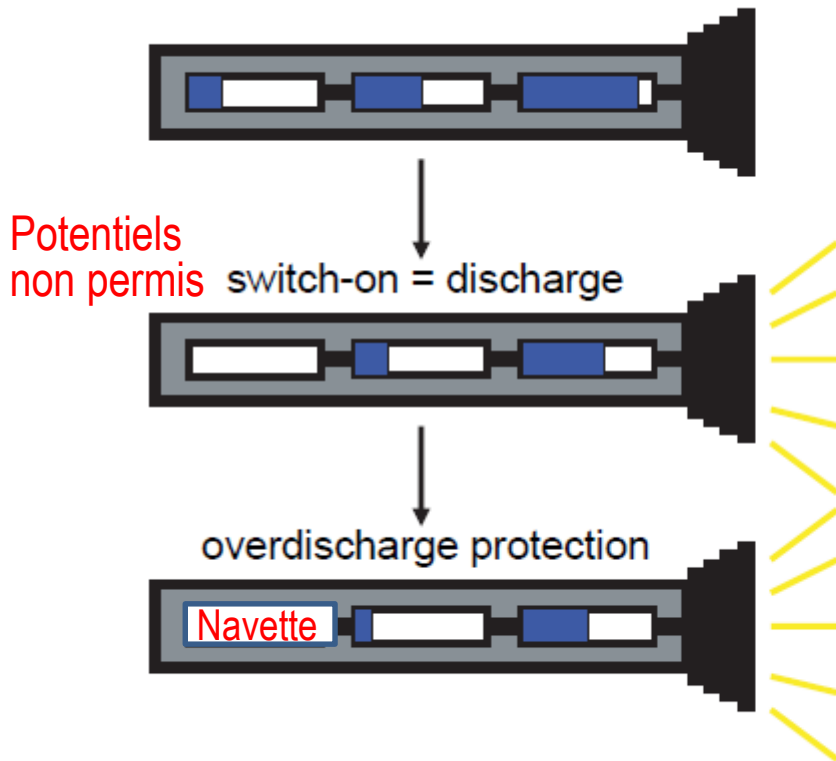
Additifs de coupure

- Monomères électro-polymérisables
- Polymères électro-actifs

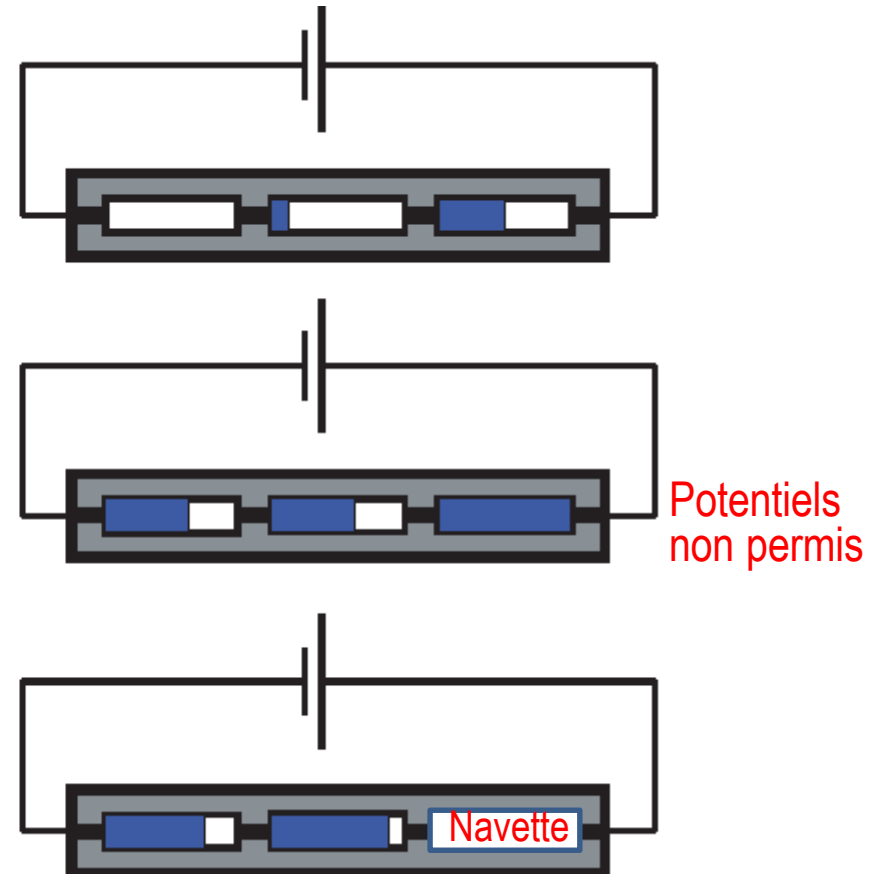


Prévention de surcharge via l'utilisation de navettes redox

Protection en surdécharge



Protection en surcharge

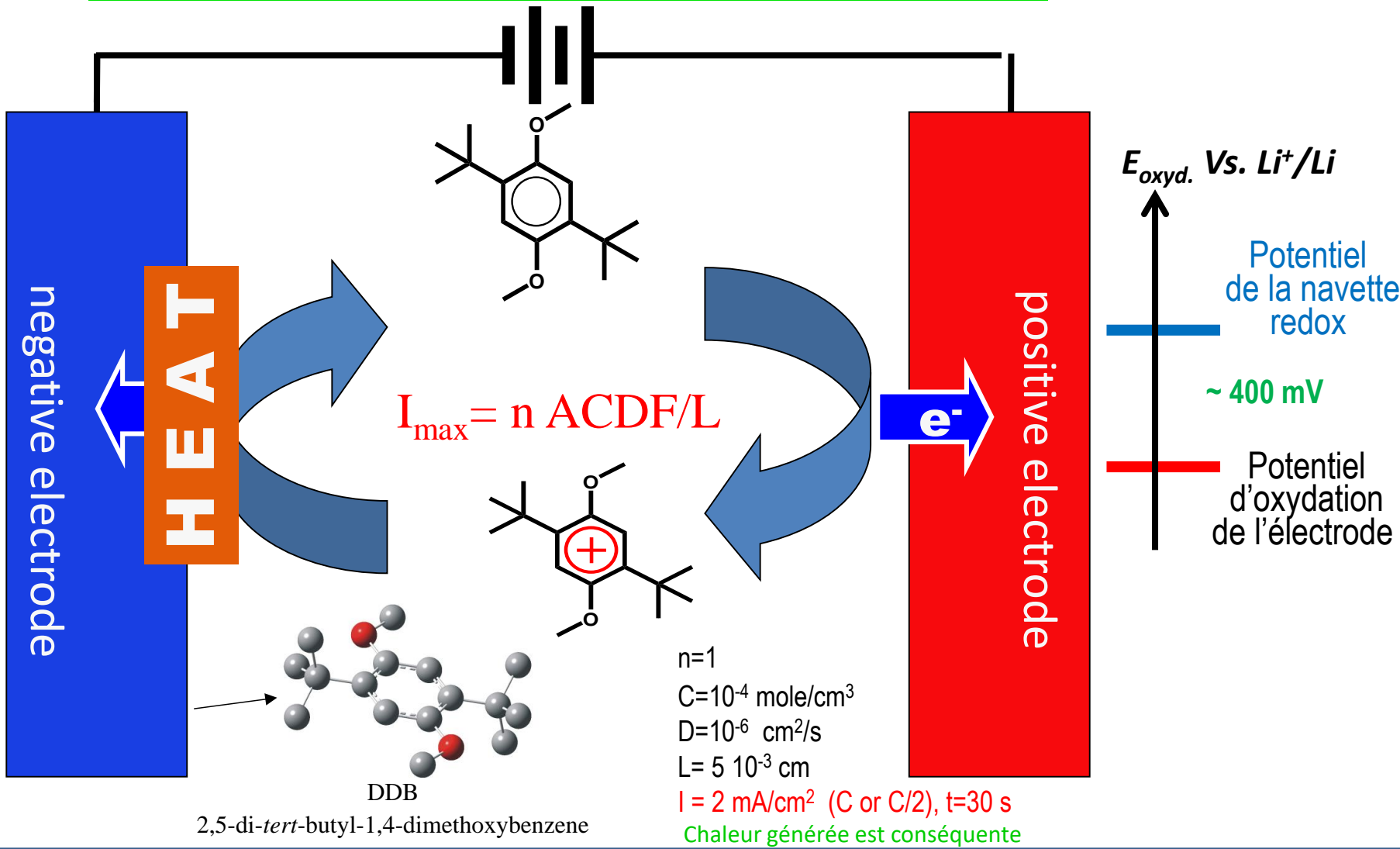


En principe, les navettes redox pourraient faciliter l'utilisation de Li-ion en série et les rendre indestructibles.



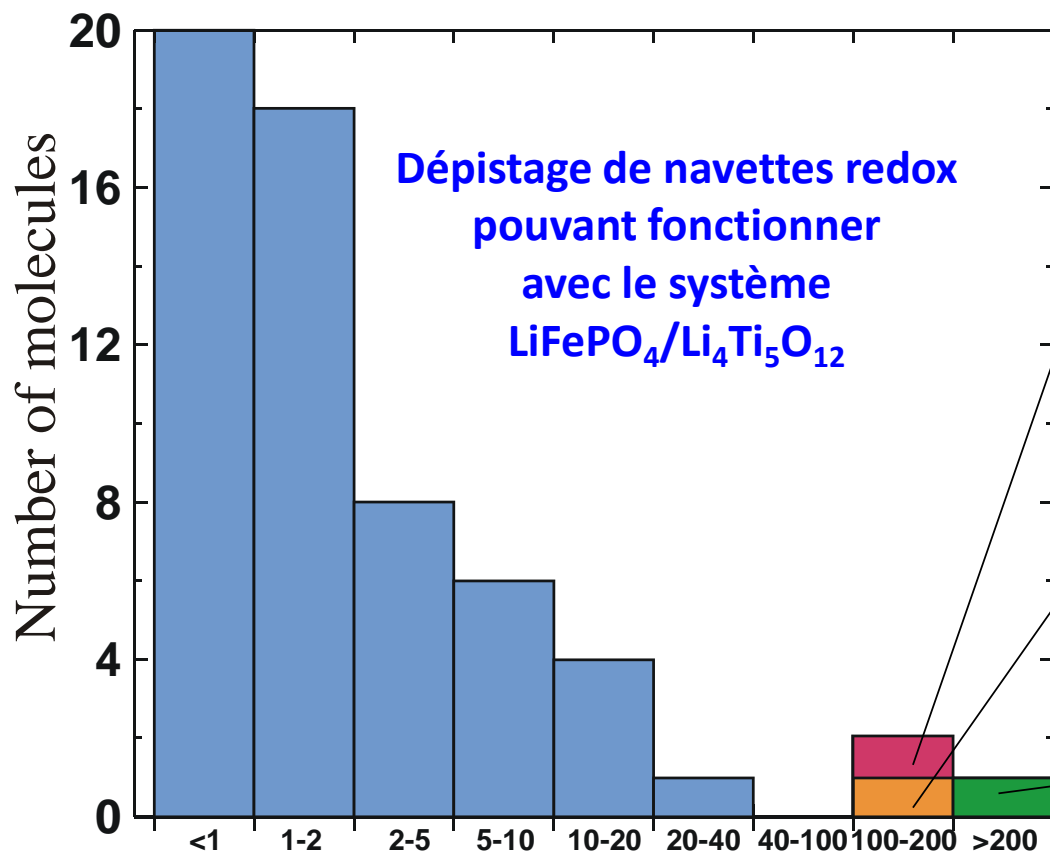
Prévention de surcharge via l'utilisation de navettes redox

Redox shuttles / overcharge protection

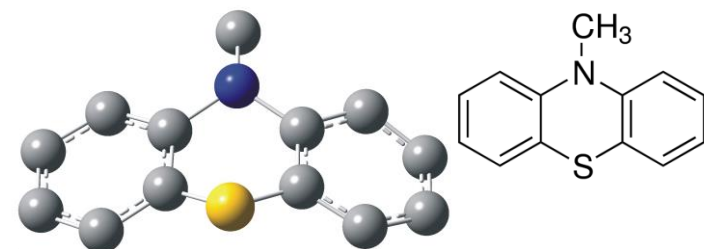




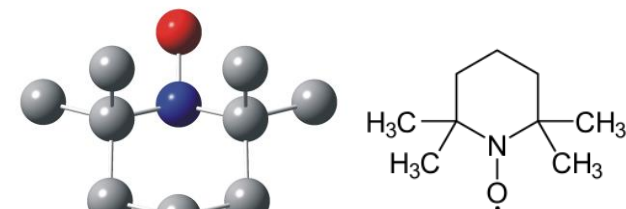
Dépistage de différentes molécules ayant une activité redox pouvant servir de navettes redox



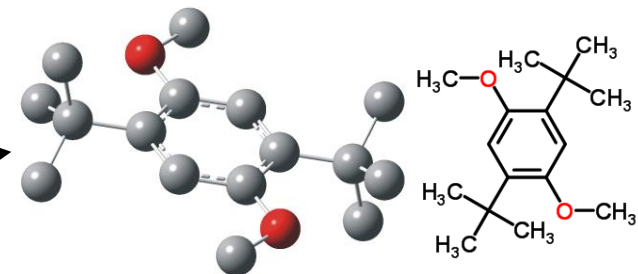
Nombre de cycles effectués avec 100% de surcharge par cycle



MPT
10-methylphenothiazine



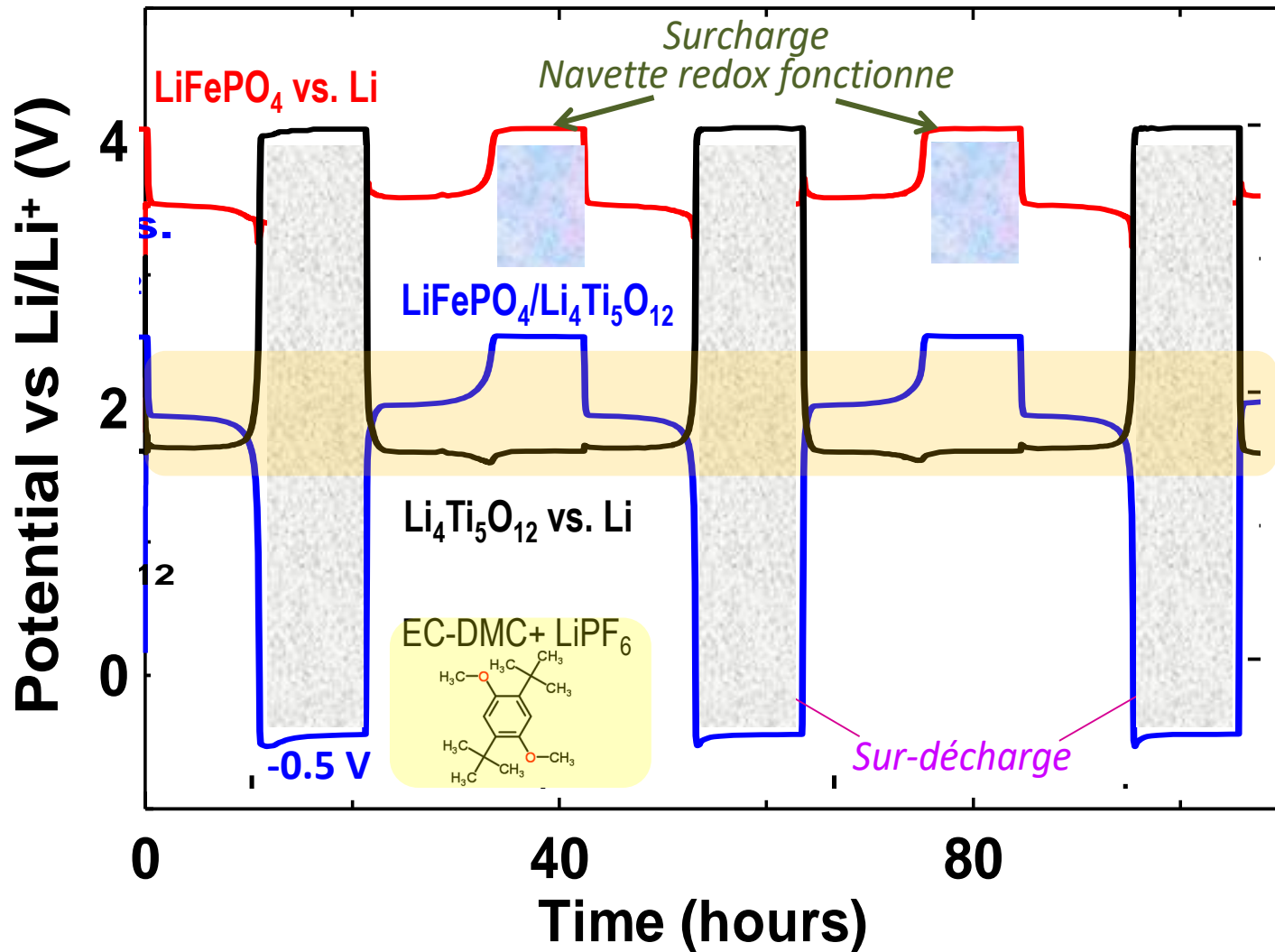
TEMPO
2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-oxyl



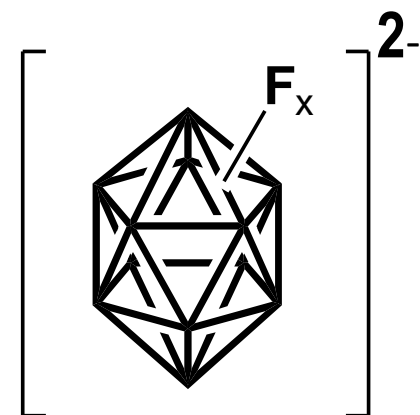
DDB
2,5-di-*tert*-butyl-1,4-dimethoxybenzene



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

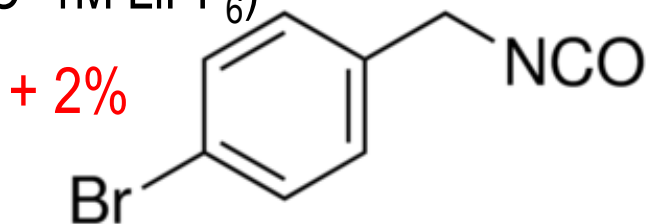


(Li₂B₁₂F_xH_{12-x})
Lithium fluorododecaborane



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

(EC-DEC 1M LiPF₆)

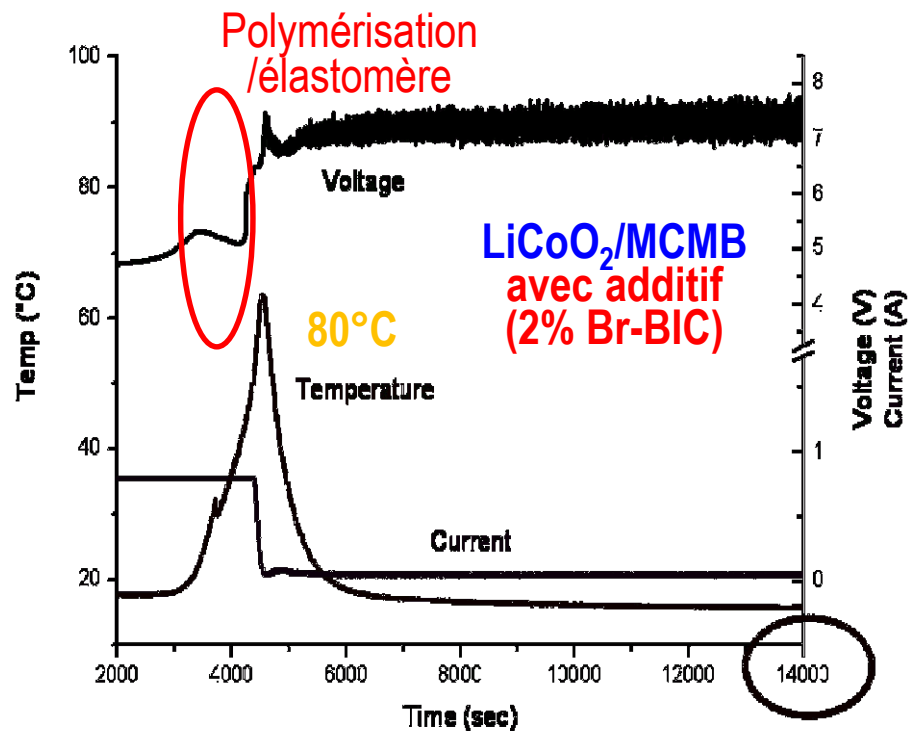
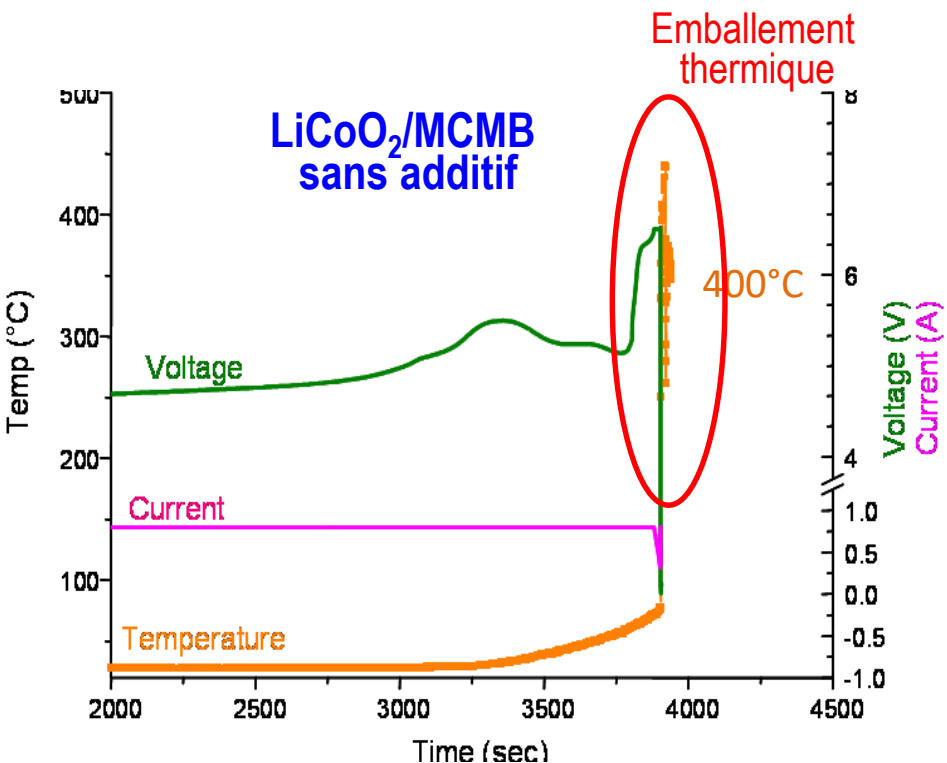
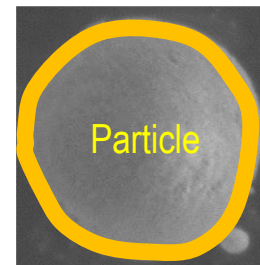


LiCoO₂/MCMB
avec additif (2% de Br-BIC)

> 5eV

Ouverture du cycle
/ radical anion

Polymérisation /
formation d'un
polymère

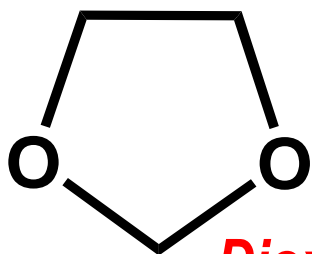
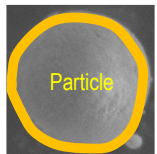


Br-BIC polymérise à 5.5 V à la surface de la cathode et arrête la réaction de surcharge



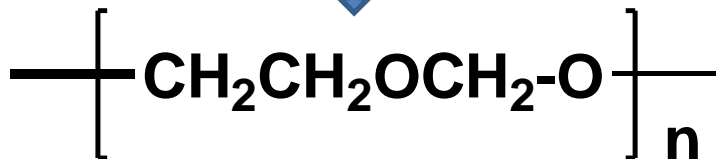
Additifs de coupure/ Shut-down additives

Polymères électroactifs



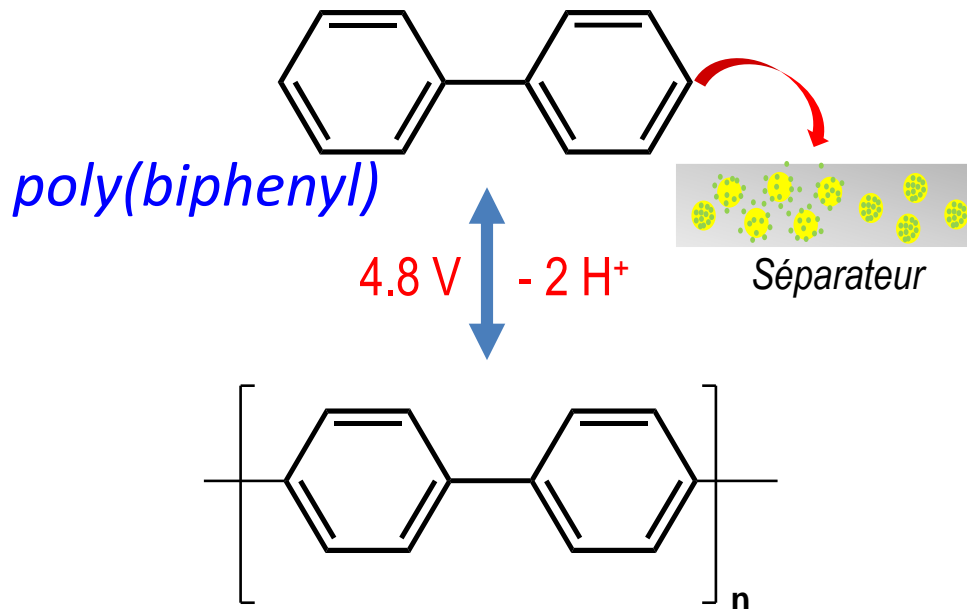
Dioxalane

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)

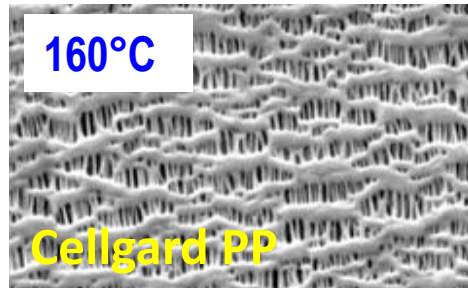
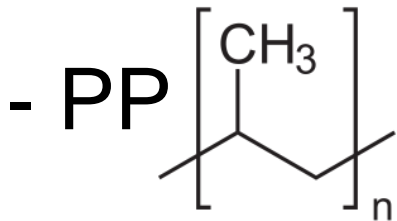
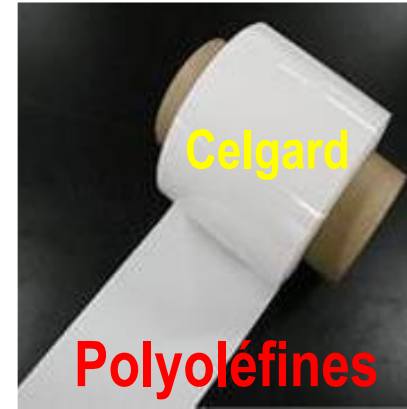
Liste non-exhaustive de molécules utilisées



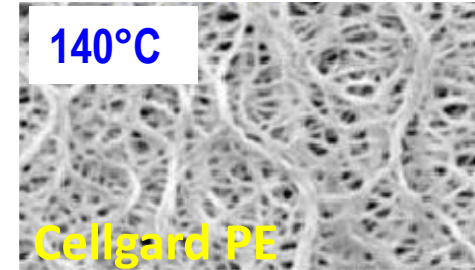
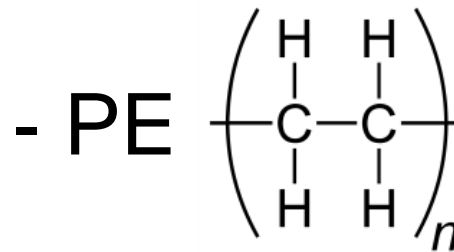
Séparateur : un autre terrain de jeu pour l'aspect sécuritaire des batteries

□ Rôle du séparateur

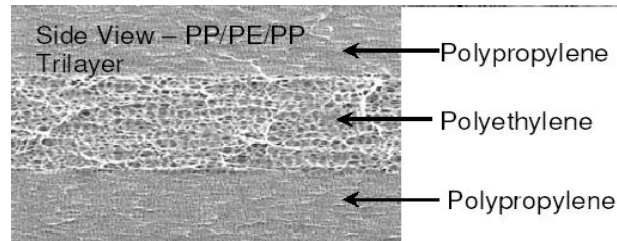
- ▶ Haute mouillabilité
- ▶ Propriétés poreuses ajustables
- ▶ Bonnes propriétés mécaniques
- ▶ Compatibilité chimique
- ▶ Isolant électronique + transporteur d'ions



(25 μm, 28 nm)



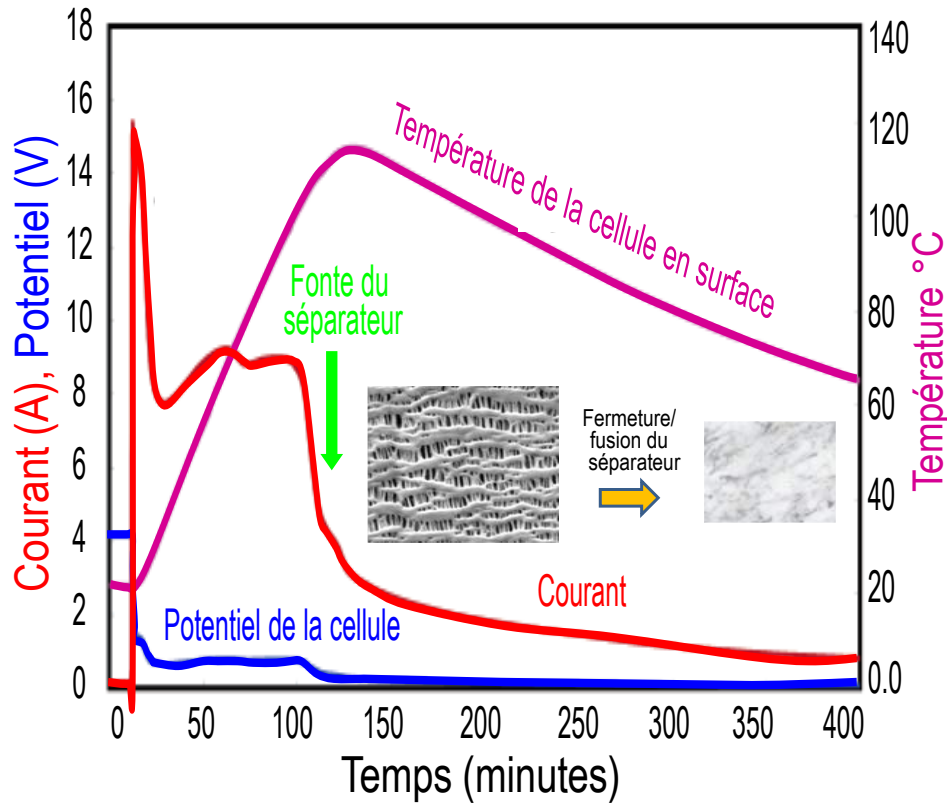
- PP/PE/PP



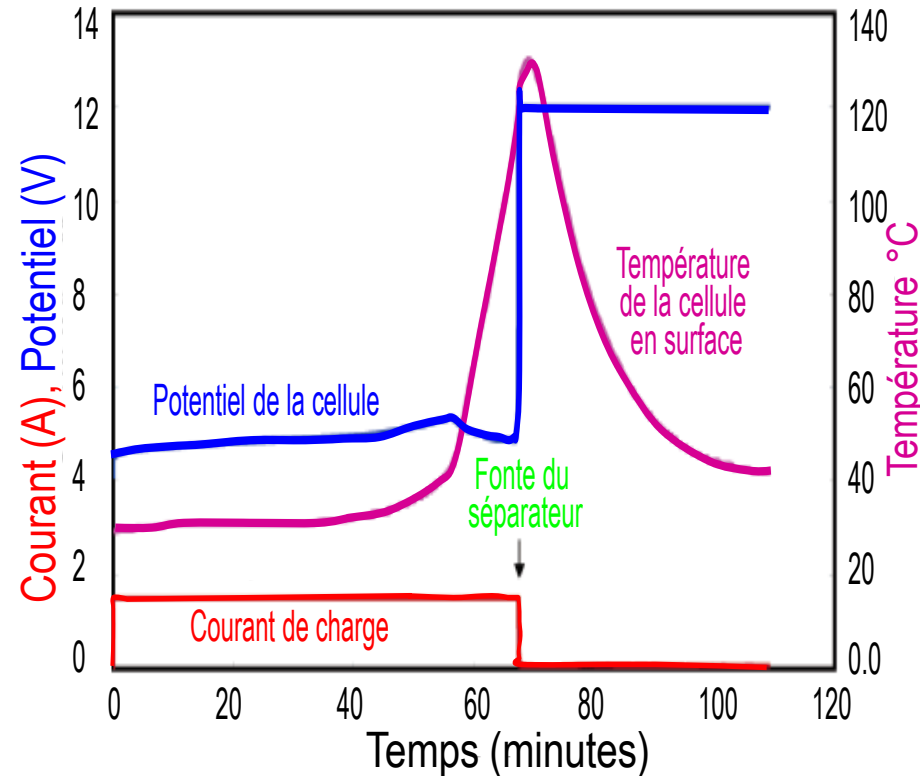


Température de coupure des séparateurs

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



Comportement en surcharge d'une cellule Li-ion 18650



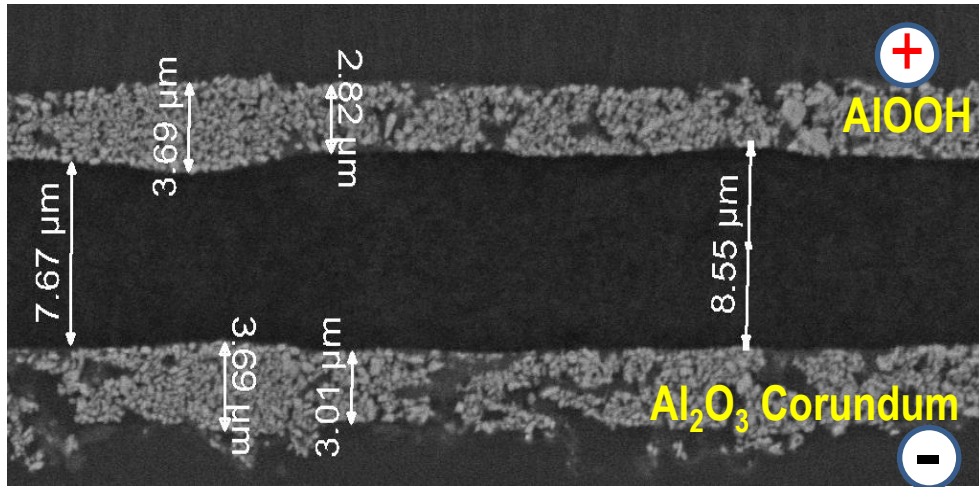
Excellent, cependant le séparateur devient liquide et peut s'écouler avec la possibilité éventuelle de court-circuits



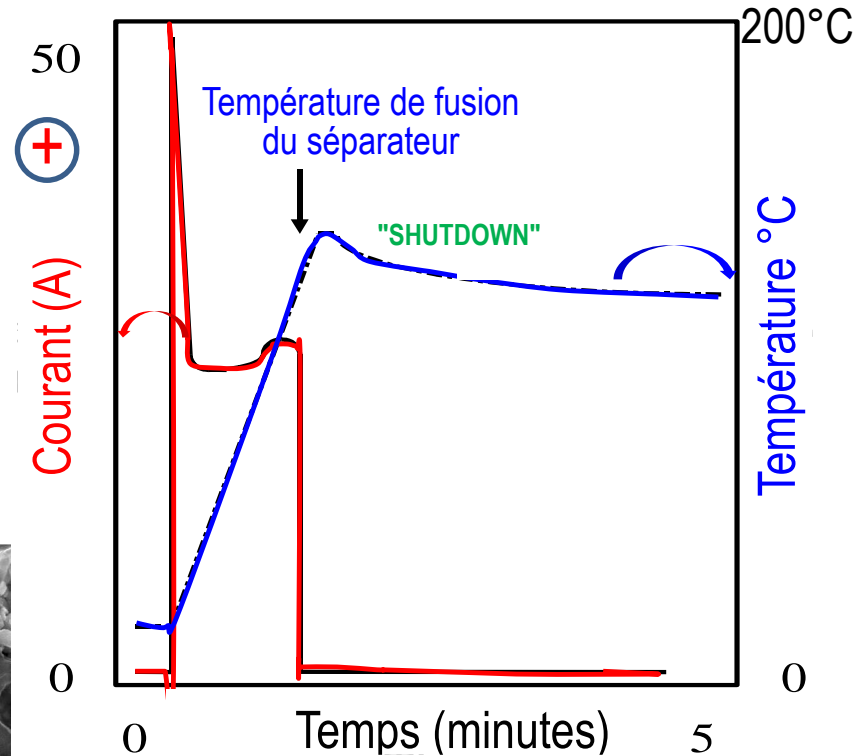
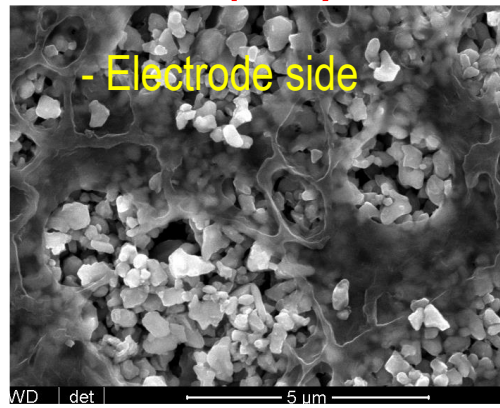
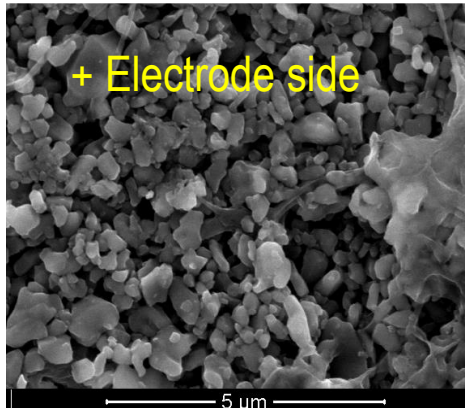
Recherche de pointe au niveau des séparateurs

□ Développement de séparateurs à recouvrements céramiques

► Conservation de leurs dimensions après la fusion du polymère



Meilleures interfaces (SEI)



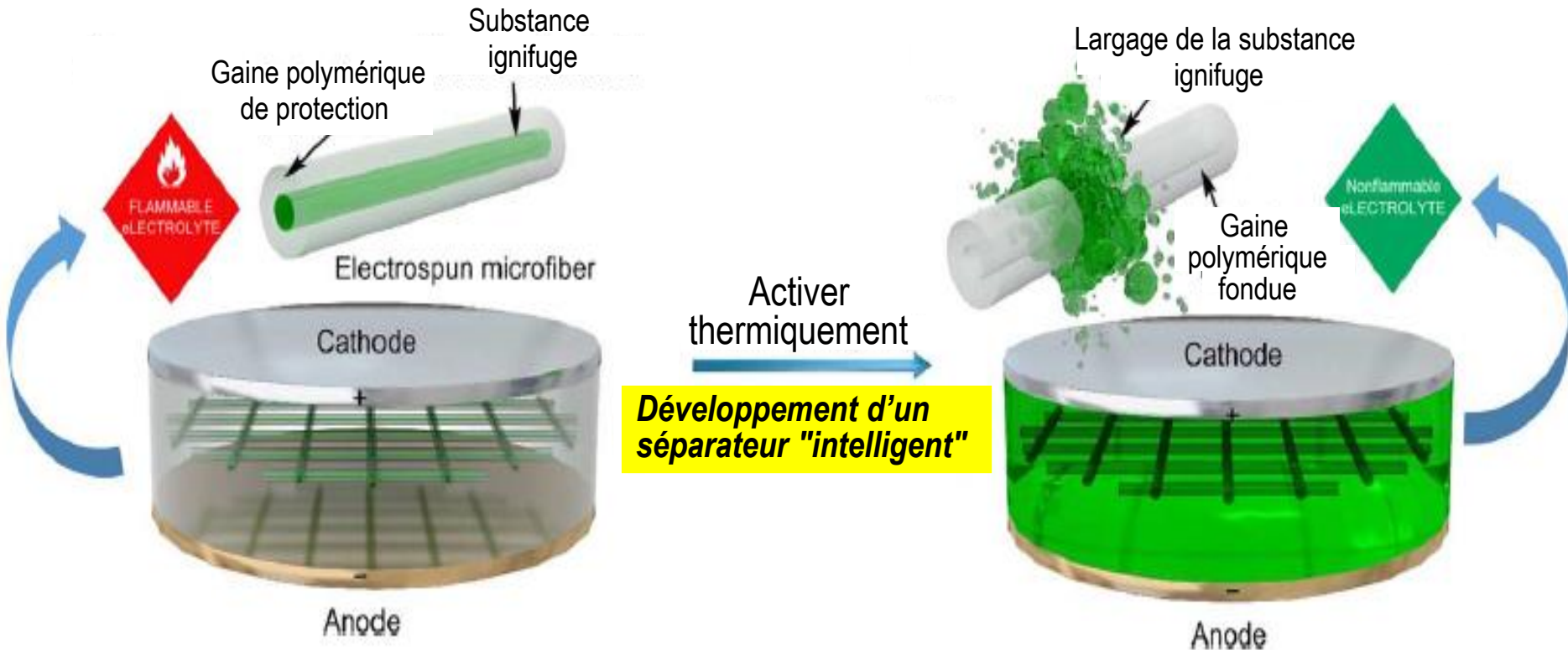
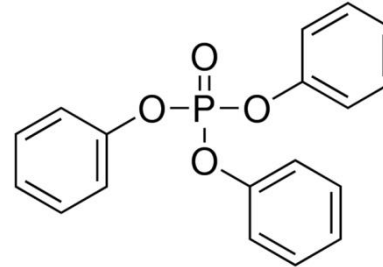
Plupart des séparateurs commerciaux sont enduits d'une couche céramique



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

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

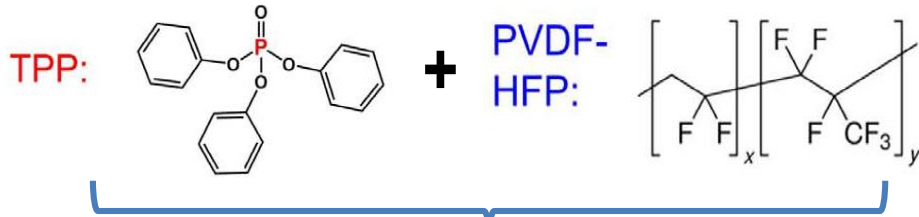
Triphénylphosphate (TPP)
(Produit ignifuge)



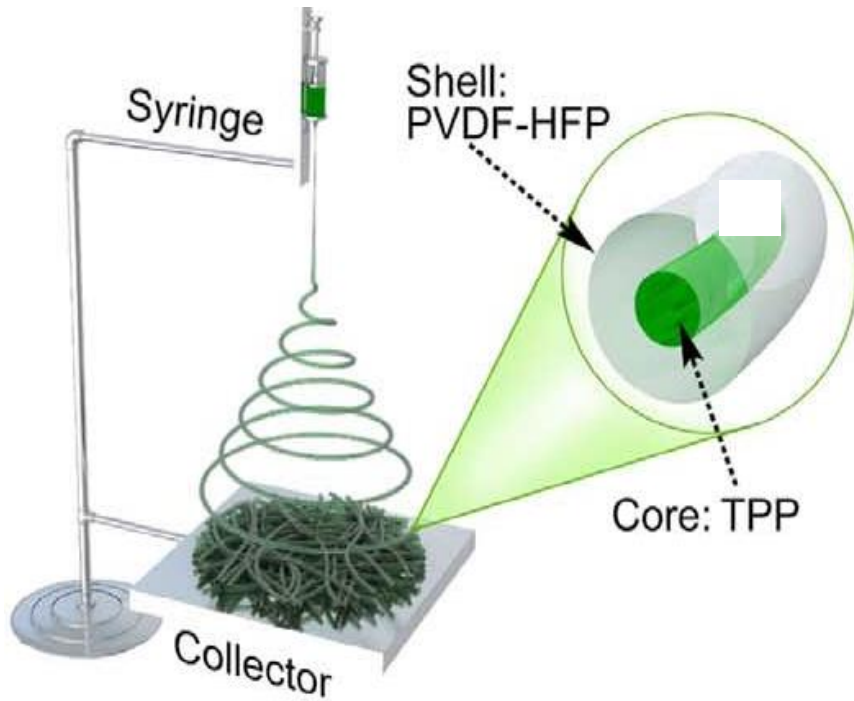


Fabrication de fibres cœur/couronne de TPP/PVDH-HFP

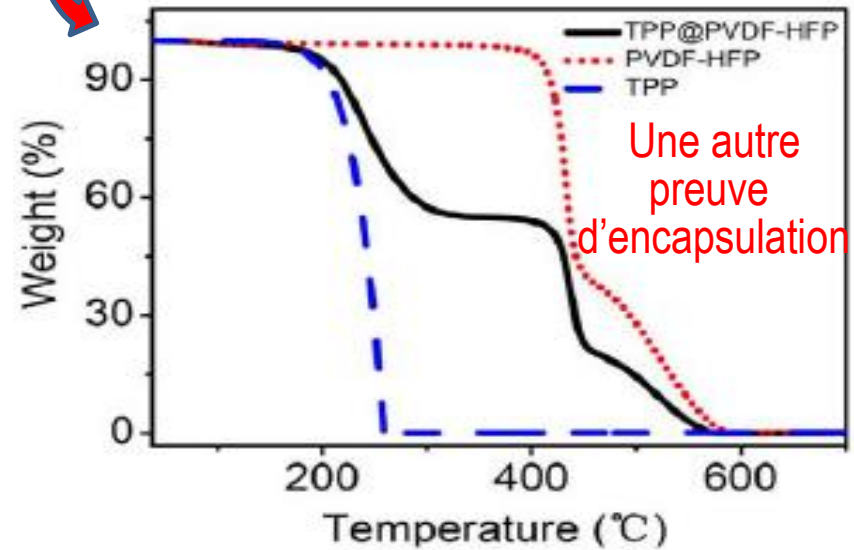
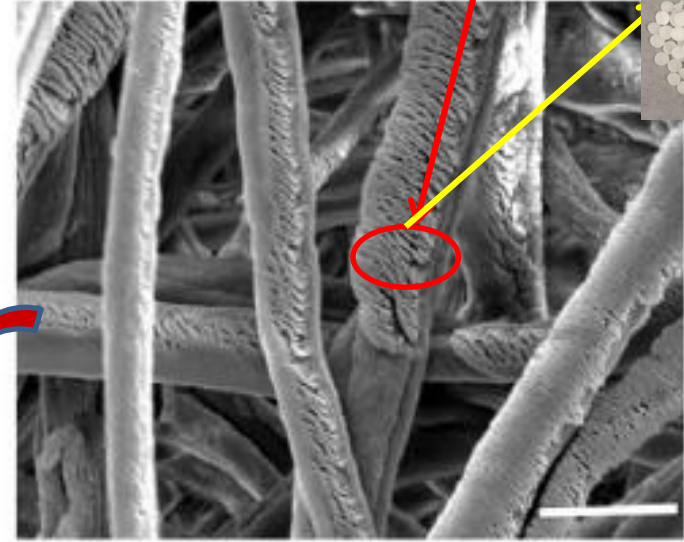
Fabrication du séparateur intelligent



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



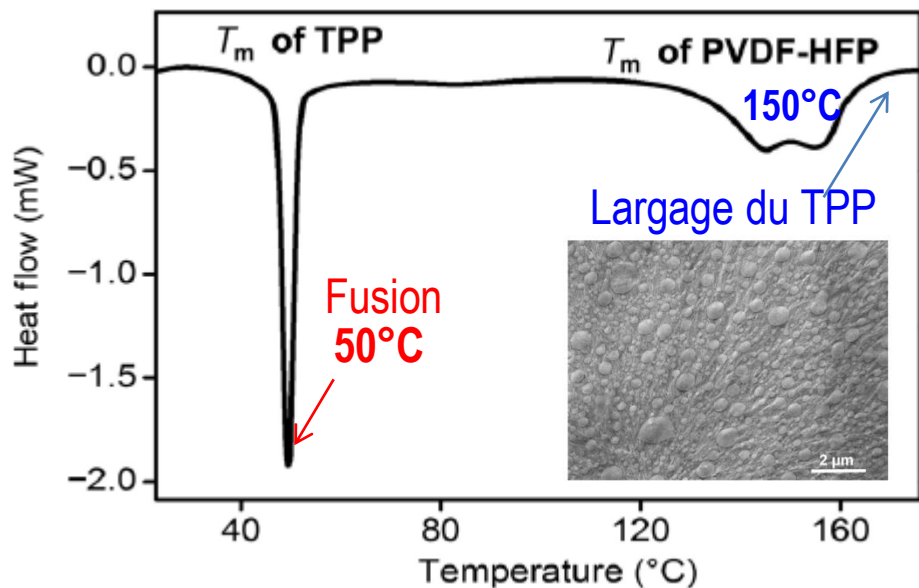
Structure cœur/couronne



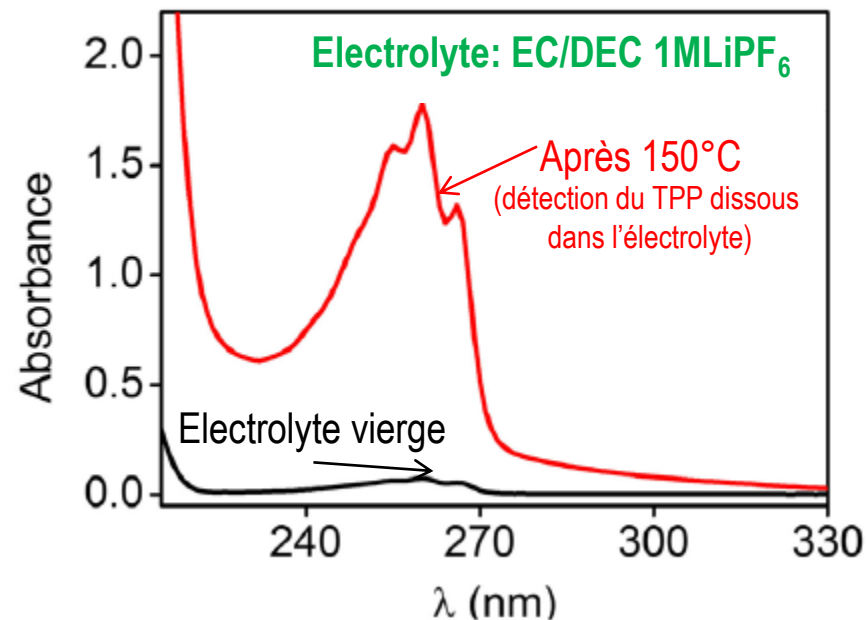
Une autre preuve d'encapsulation

Propriétés ignifuges des fibres TTP- (PVDF-HFP)

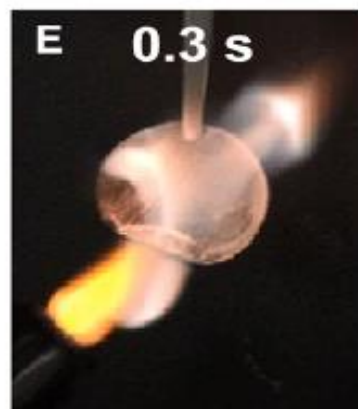
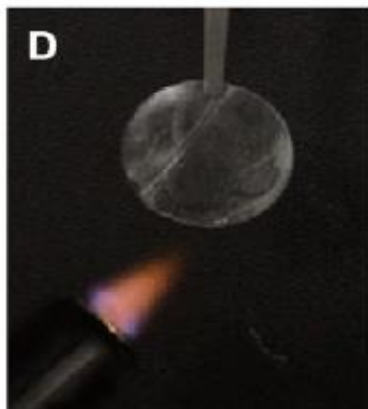
DSC des fibres cœur/gaine



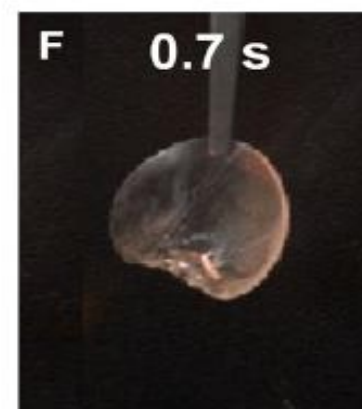
UV/Vis de l'électrolyte fibres



Tests d'inflammabilité



0.4 s





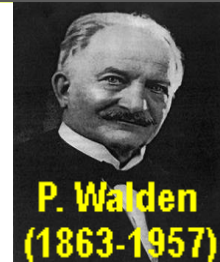
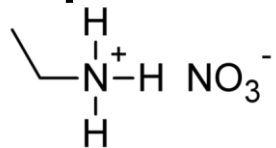
*Pour une meilleure sécurité,
électrolytes à base de liquides ioniques
voire d'ionogels*



Liquide ionique: quelques rappels

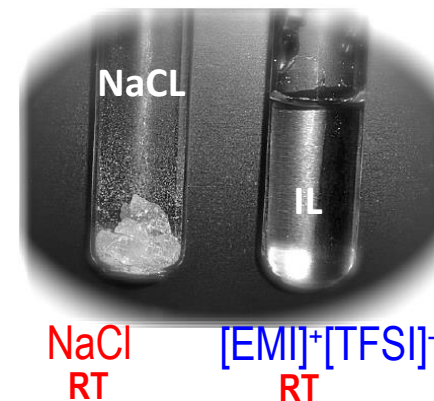
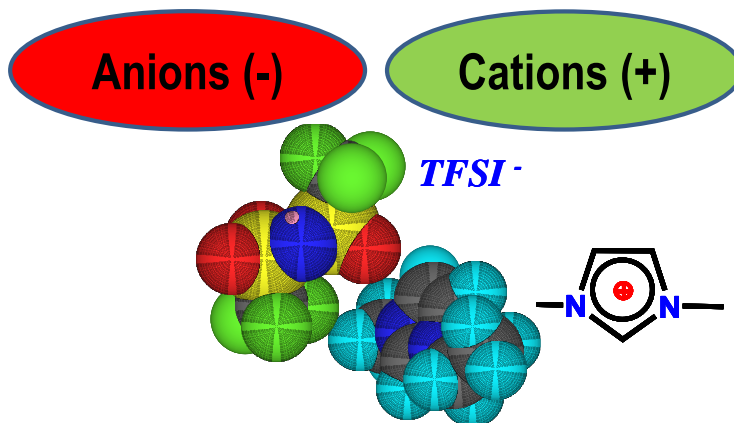
✓ 1914: Description du premier sel à bas point de fusion

- Nitrate d'éthyleammonium ($T_m < 20^\circ\text{C}$)



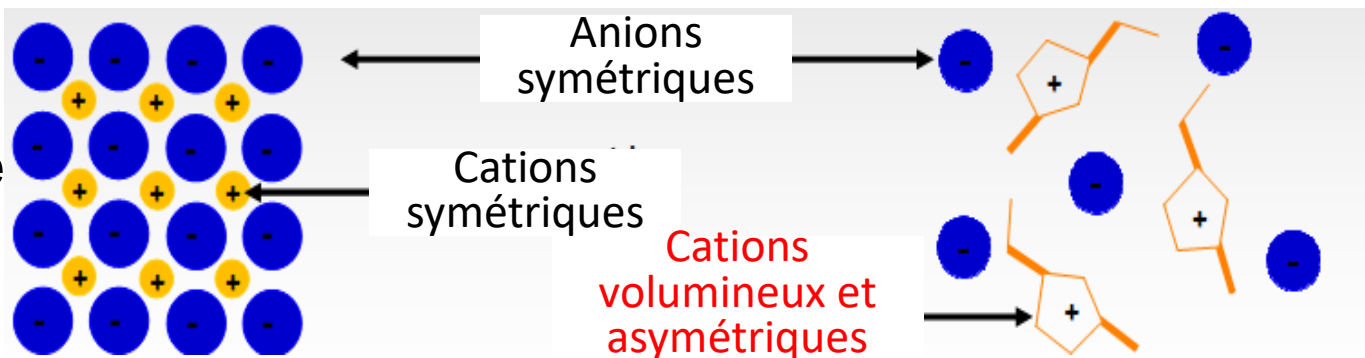
Qu'est-ce qu'un liquide ionique ?

"Matériau entièrement composé de cations et d'anions étant liquide en dessous de 100°C "



Quelle différence essentielle ?

Sel inorganique (e.g, NaCl)



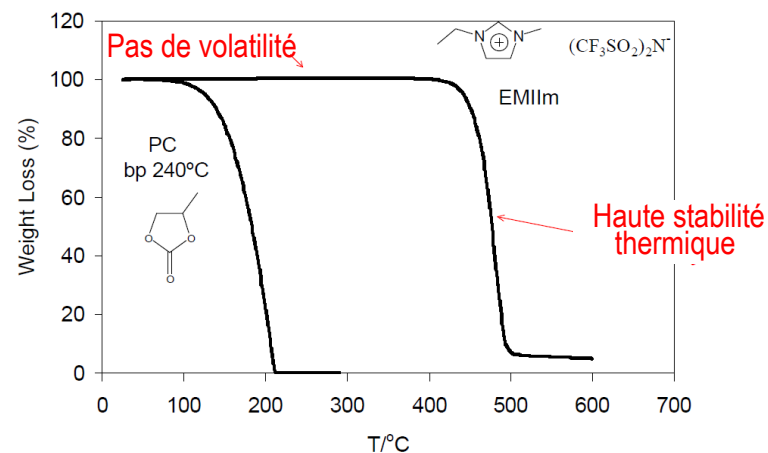
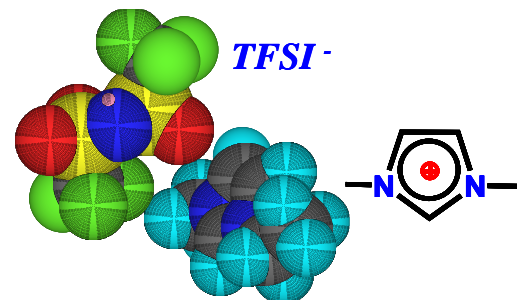
Liquide ionique



Les liquides ioniques : avantages/inconvénients

➤ Avantages

- 😊 Pas de tension de vapeur
- 😊 Ininflammable
- 😊 Bon solvant pour de nombreux sels et polymères
- 😊 Stabilité thermique > 300°C
- 😊 Riche famille de liquides ioniques
(estimées à 10^{18} membres, 100000 réalisées)
- 😊 Facilement recyclable/ voie organique
(Lavage CH_2Cl_2 , $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$)



➤ Inconvénients

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



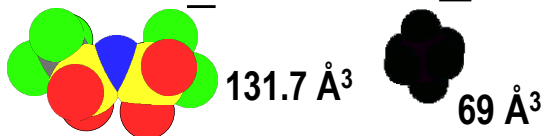
Les liquides ioniques: quelques remarques ...

❑ Pourquoi un point de fusion si bas ?

❑ Familles de cations et anions

Interactions faibles

Larges ions mono chargés

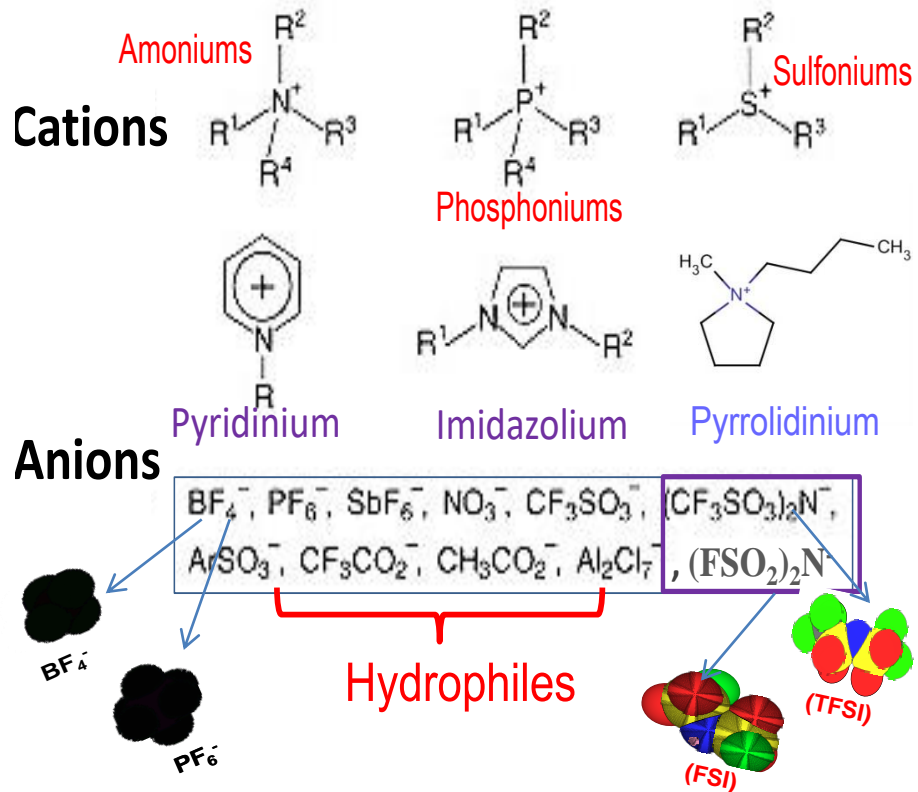


Charges délocalisées

Forte entropie de cristallisation

Forme asymétrique

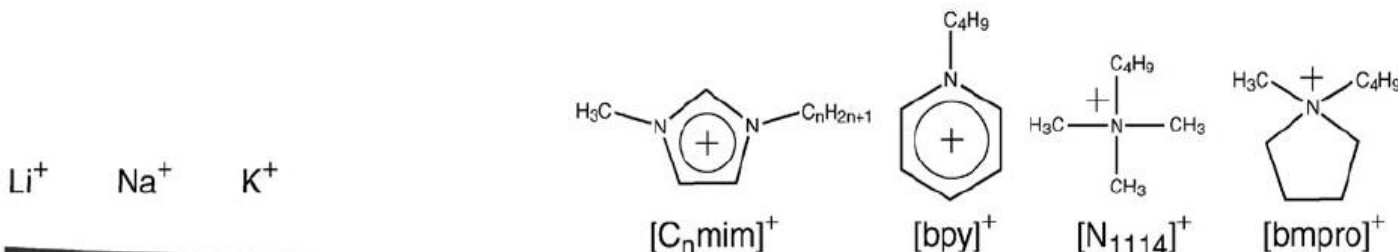
Molécules flexibles



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)

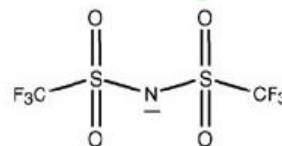
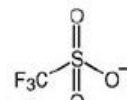
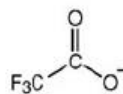
Lewis acidity

(II)

(III)

Lewis basicity

(IV) low



Cristaux ioniques ne pouvant être dissociés que par des solvants à fortes ϵ

↓
Ions solvatés

Dissociation ionique sans nécessité de solvation

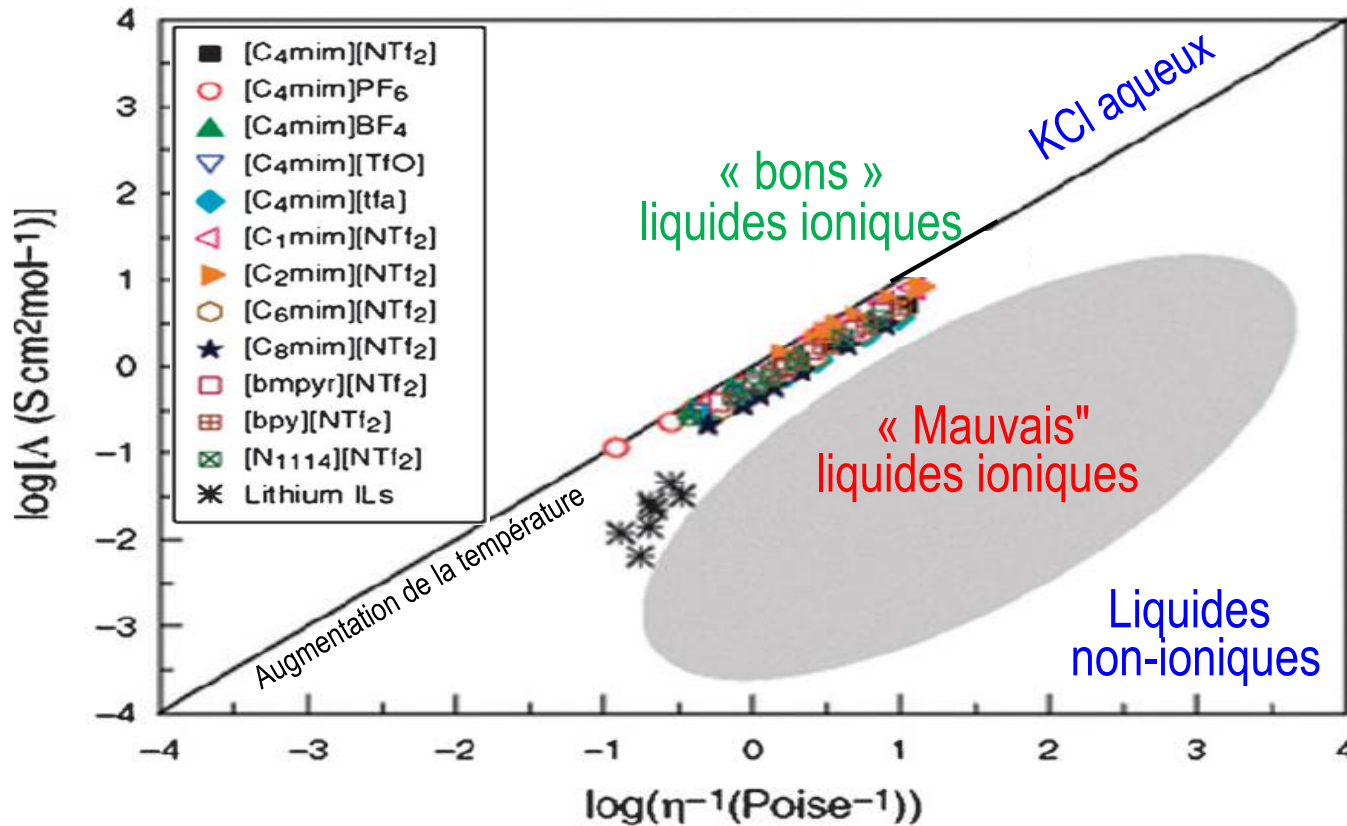
↓
Se comportent comme des ions solvatés



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



Λ_m impédance

Λ_m NMR



$C_{eff} \sim 0.7$

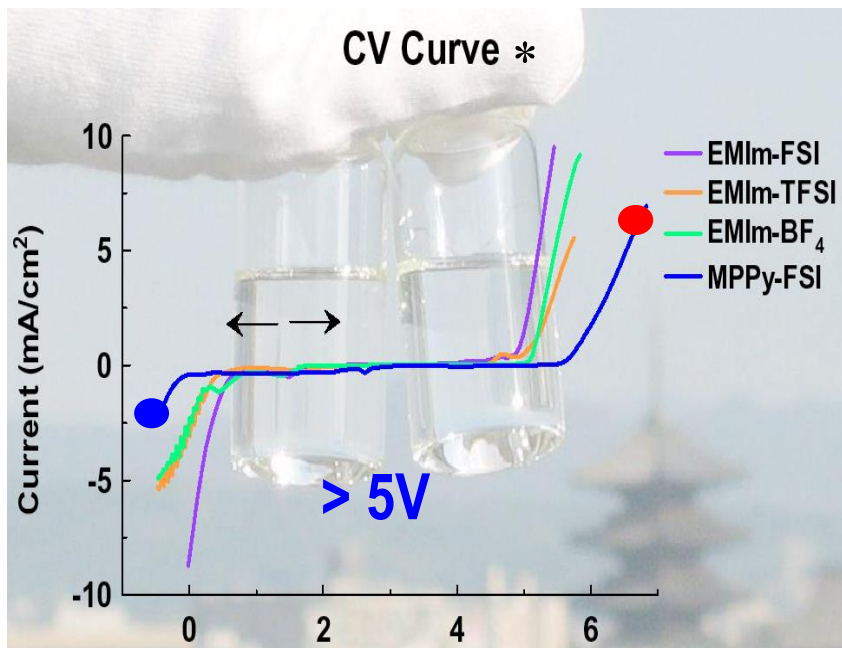
Déviations par rapport à la droite de Walden permet la classification des liquides ioniques



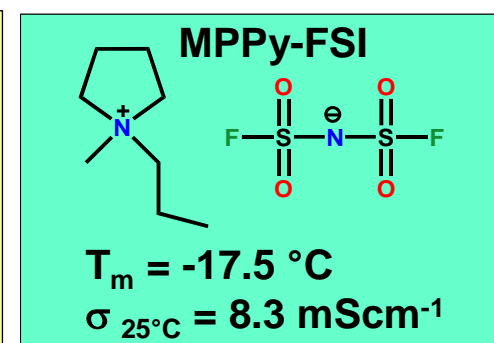
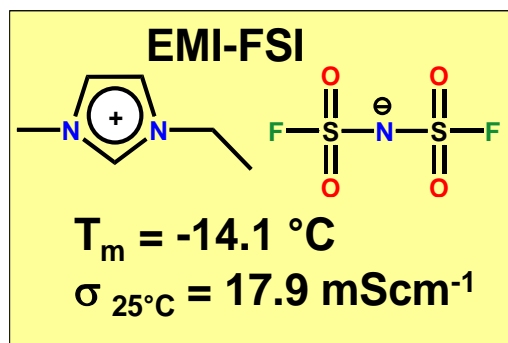
Stabilité électrochimique des liquides ioniques plus bienfaits en termes de performances

☐ Fenêtre de stabilité en potentiel

☐ IL's vs. électrolytes classiques



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



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

Inflammable

40% de

EMI-TFSI + 1M LiPF₆

Ignifuge

EC-DÉC + 2%VC + 1MLiPF₆

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



Des liquides ioniques aux ionogels





Des liquides ioniques aux ionogels


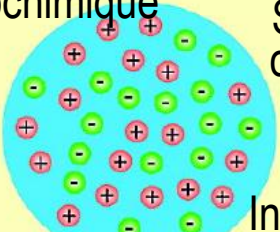
Stabilité électrochimique

Stabilité chimique

Inflammable

Peu volatile

Haute conductivité ionique



Liquide ionique

Piégeage du liquide ionique dans une matrice solide

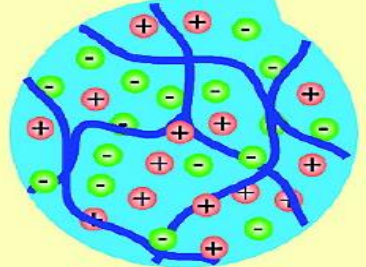



Percolation des réseaux solides et liquides entre eux



Variété d'ionogels

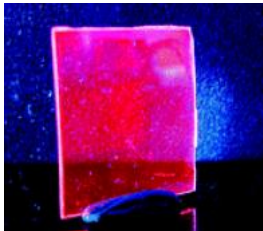
Membrane solide, flexible et transparente



Ionogel

Gels organiques

PMM/



Gels inorganiques



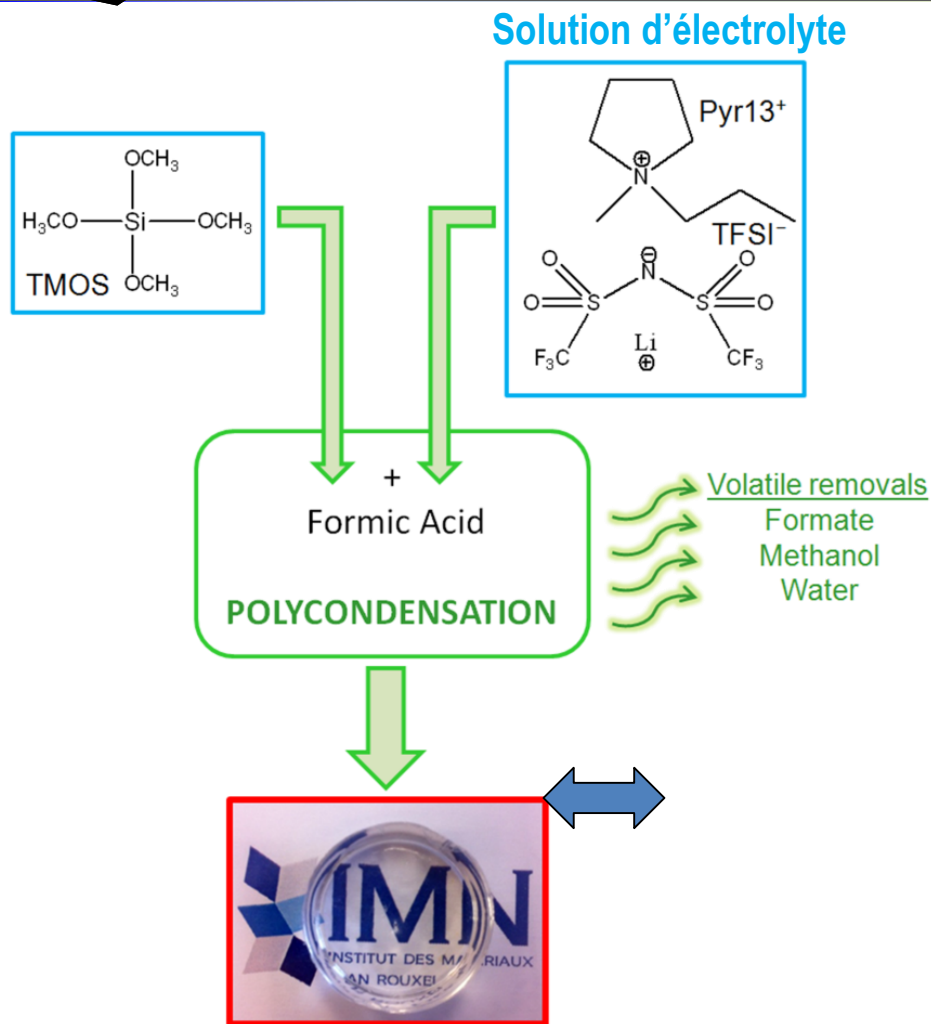
Gels hybrides



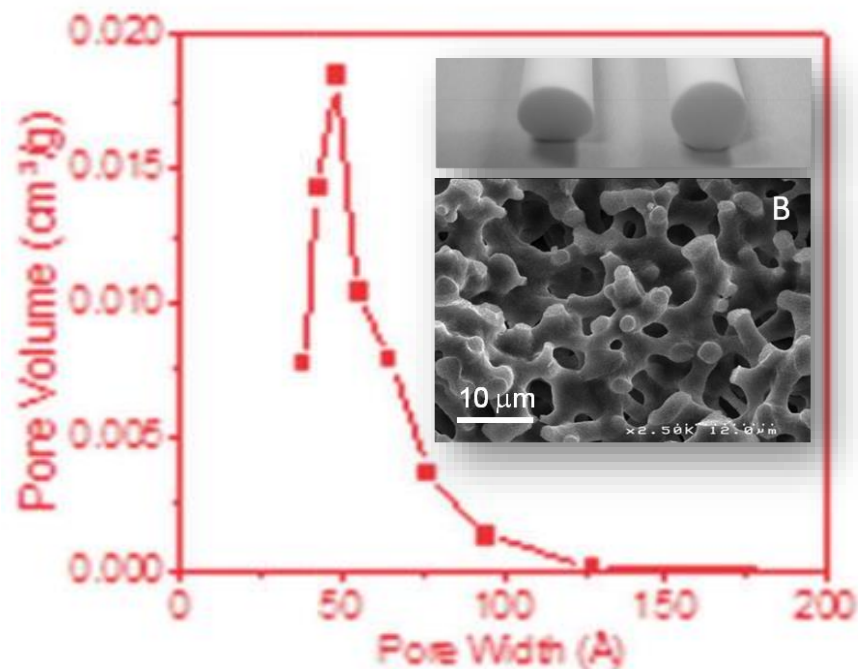
PMMA/
SiO₂



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



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



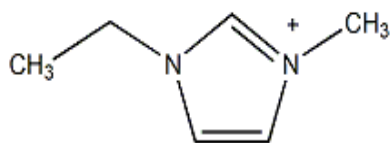
PYR13⁺ + TFSI⁻ + Li⁺ @ mesoporous SiO₂

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

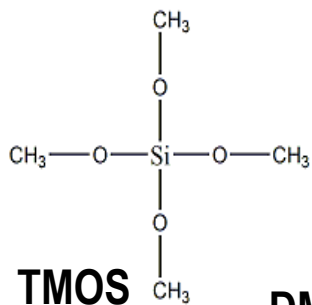
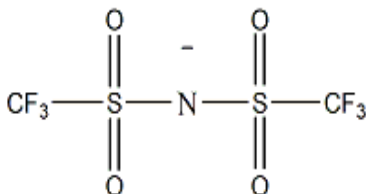


Réseaux hybrides organiques-inorganiques confinant des liquides ioniques

EMImTF



+



TMOS

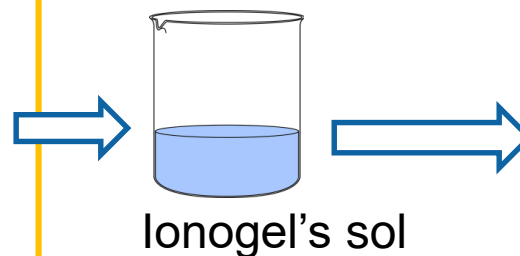
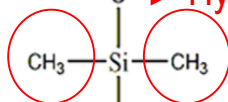
DiMethyl

DMDMS

▶ Augmente les propriétés mécaniques

DiMethoxySilane

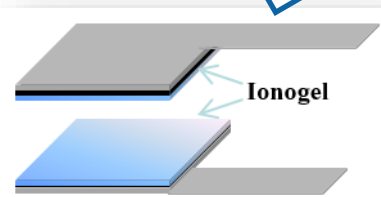
▶ Hydrophobicité



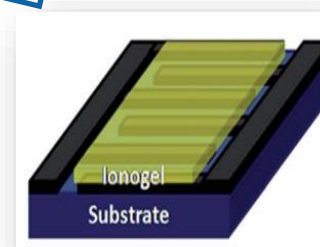
Ionogel



Synthèse d'ionogel
sans catalyseur



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

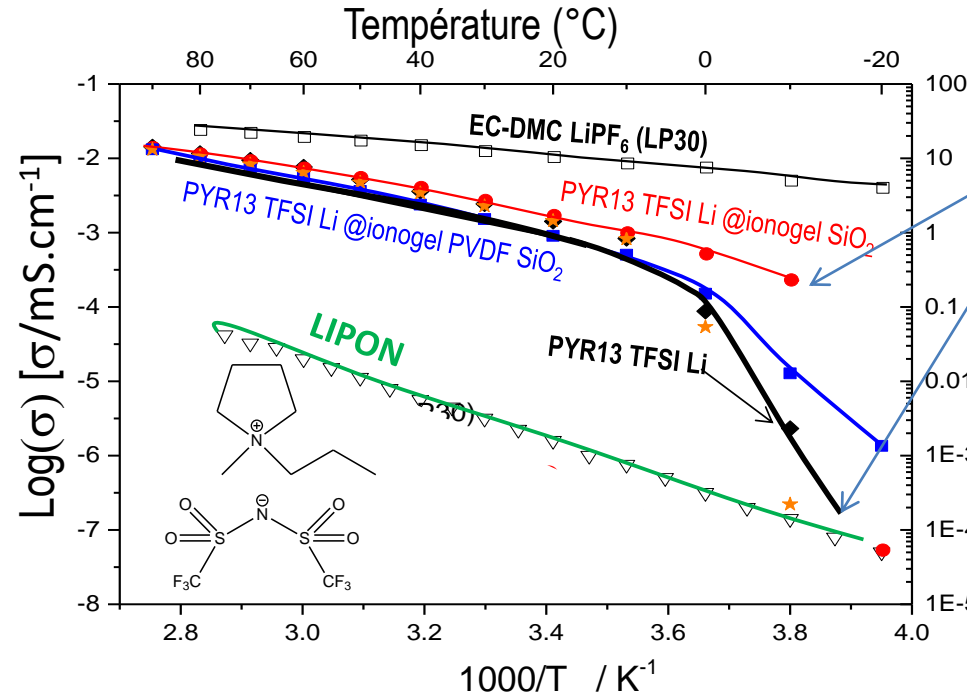


**μSCap avec des
électrodes interdigitées**



Propriétés de transport des ionogels de silice monolithes ou flexibles

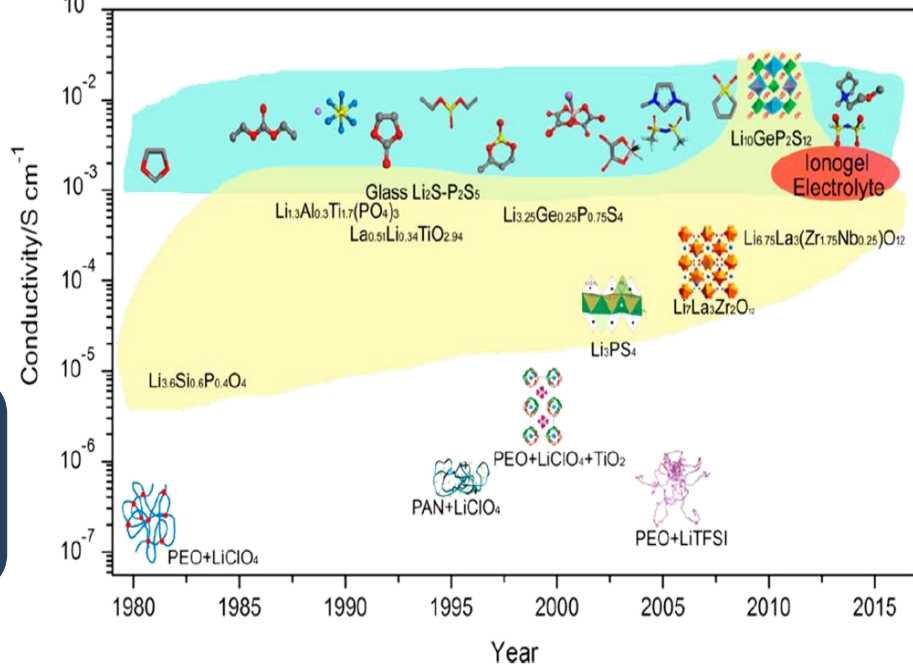
Conductivité de différents ionogels de silice



Déplacement de la transition Liquide solide dû au confinement

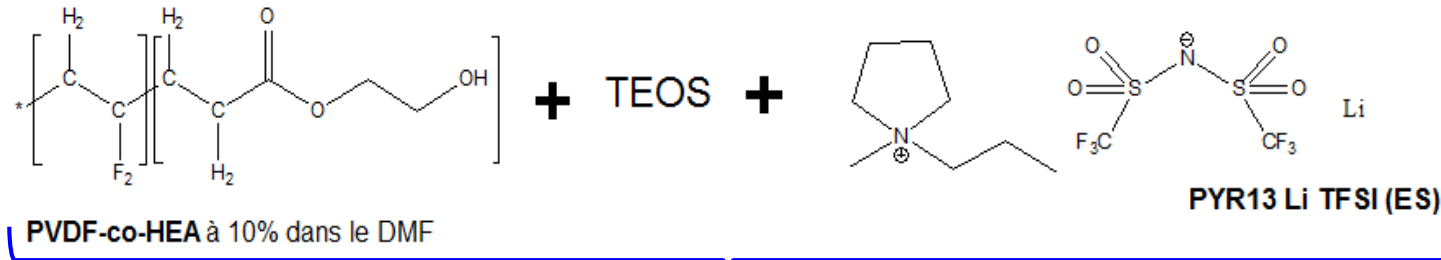
Membranes ionogels vs. électrolytes liquides, solides, polymère autres

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

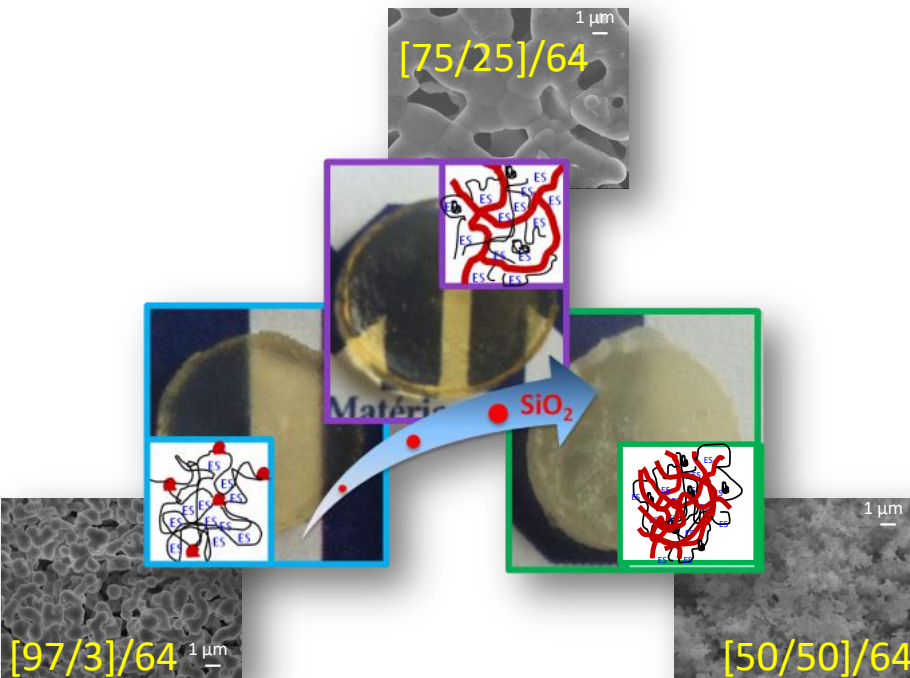
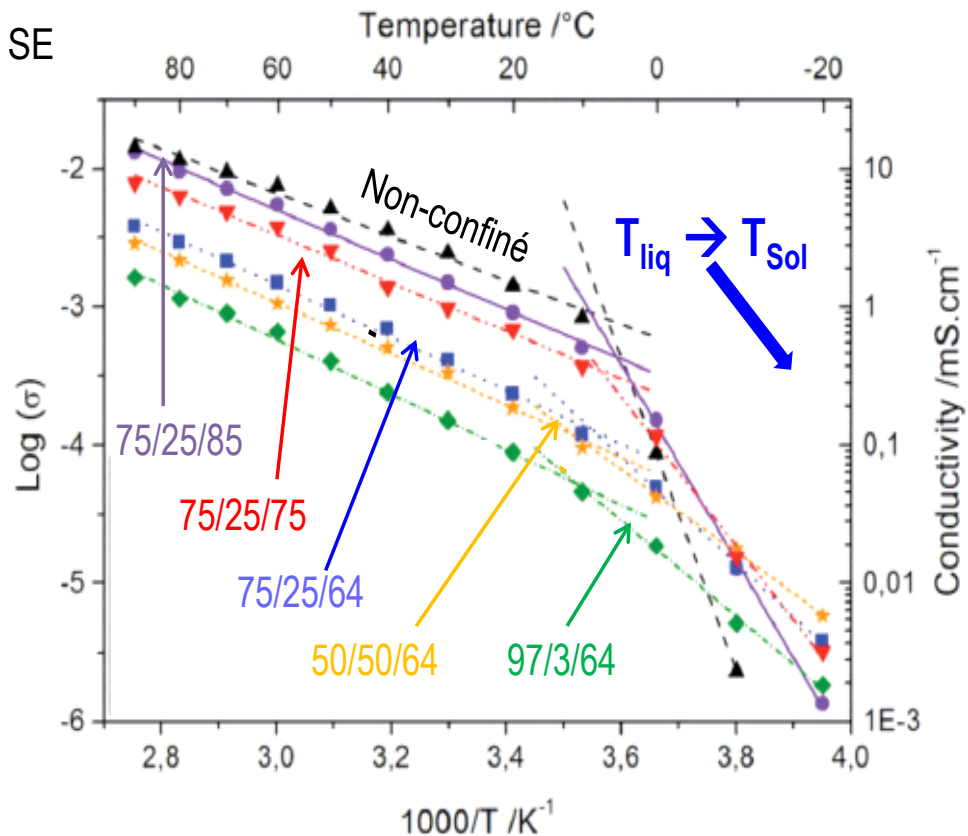




Polymer – oxide - ionogel: IL @ PVDF-co-HEA (co-HydroxyEthyl Acrylate)/silica



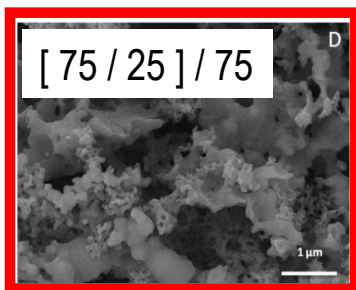
[A/B]/C → masse fraction de [PVDF / SiO₂] / SE



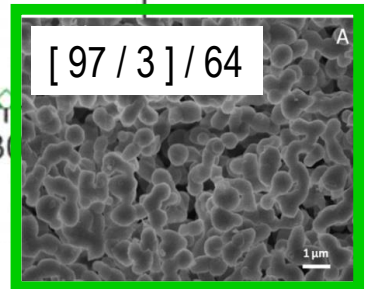
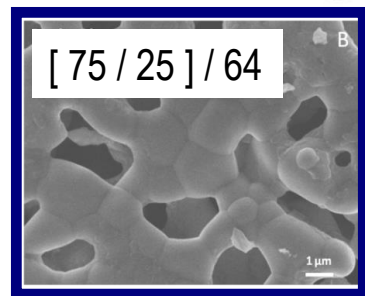
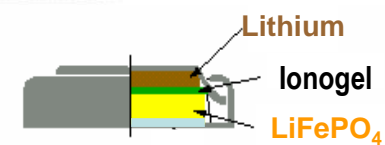
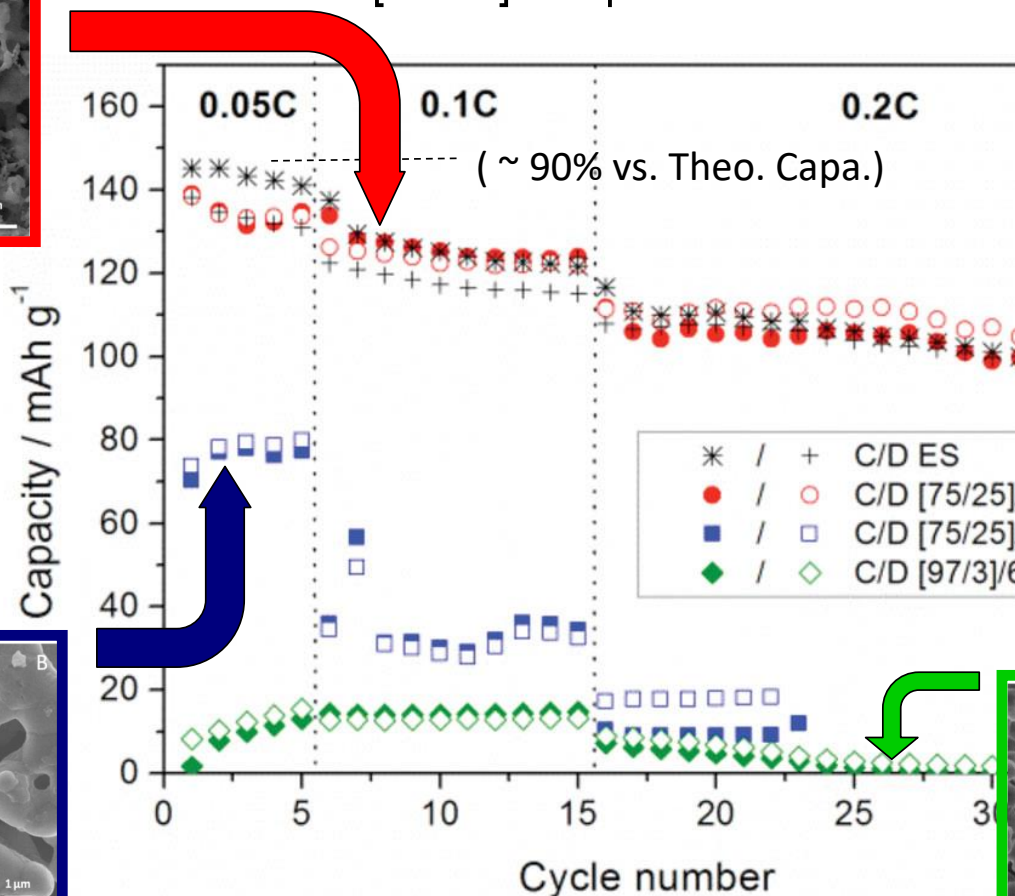
Membranes ionogels flexibles tout en préservant l'abaissement de température



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



[A/B/C] indique la masse fraction de [PVDF / SiO₂] / SE



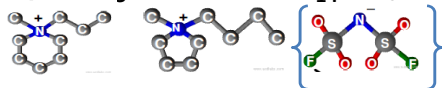
Importance de la composition respective des différents ingrédients plus nécessité d'avoir une bonne continuité d'interface entre le liquide ionique et la silice



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

Assemblage

50% PIP₁₃FSI / 50% PYR₁₄FSI (Eut)



Moule plastique

Electrode de carbone activé (Film)
(Carbone microporeux (2000m²/g + 15wt%TFE)

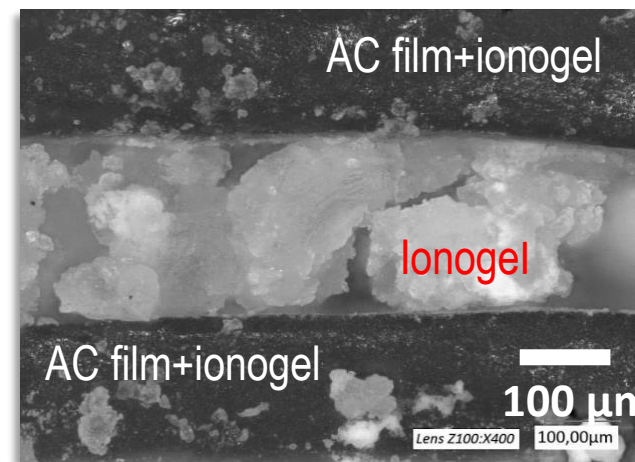
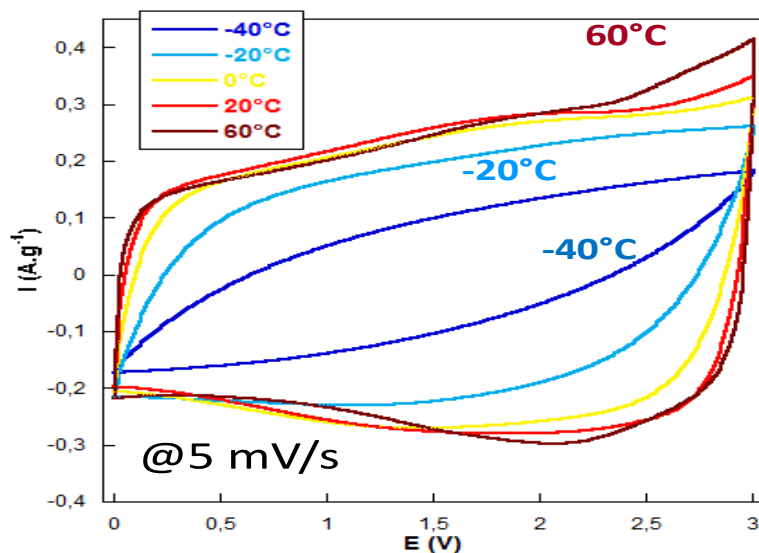
Injection du Sol + IL (60-70%vol IL)

Attendre la gélification (30min ..)

Ajouter le second film

Ionogel film de 200 μm

Après séchage

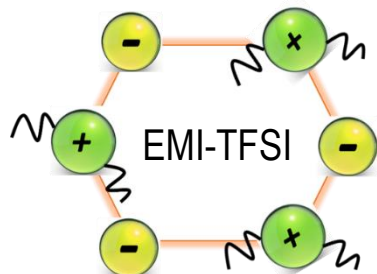


- ▶ Fenêtre de potentiel de 3 V @ 60°C
- ▶ Fonctionne jusqu'à -40°C



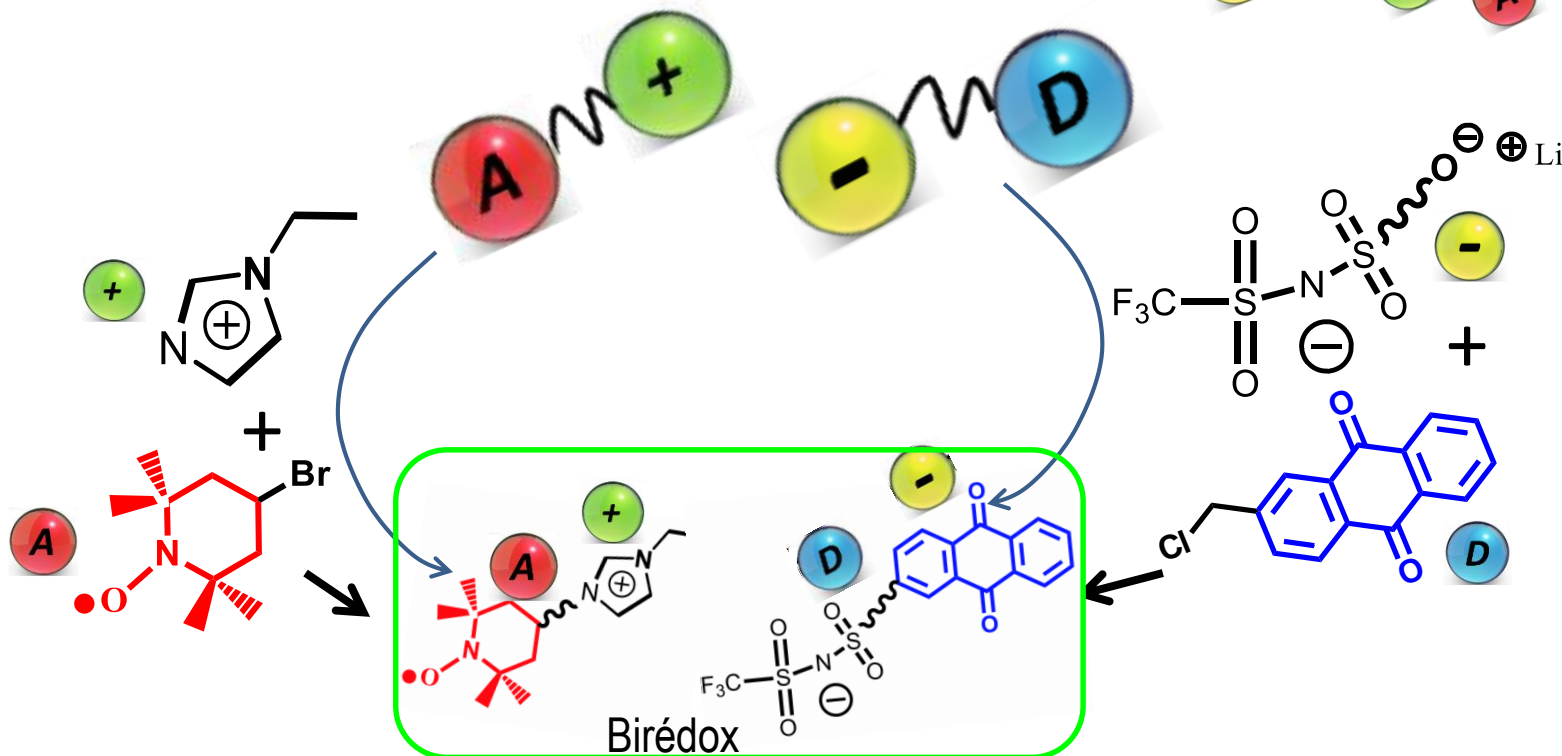
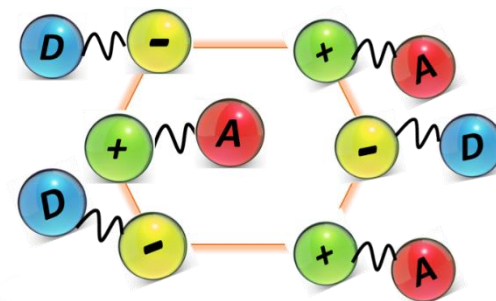
Dernière innovation au niveau des liquides ioniques

☐ Liquides ioniques actuels



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

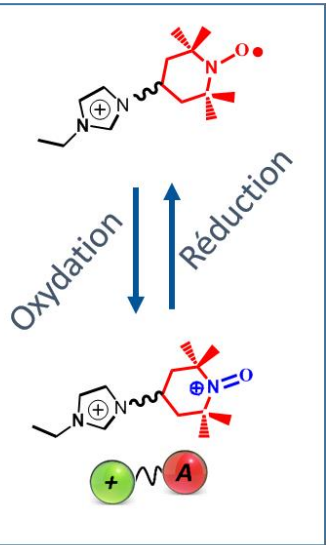
☐ Liquides ioniques birédox



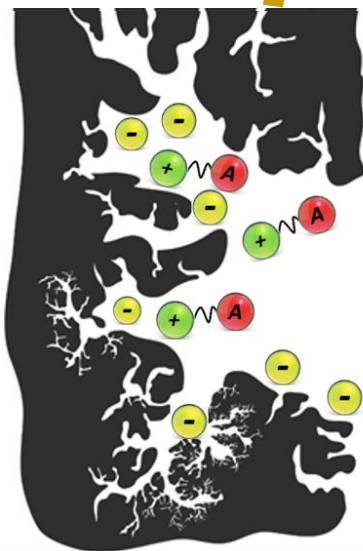


Bienfait de cette nouvelle approche au niveau des supercondensateurs

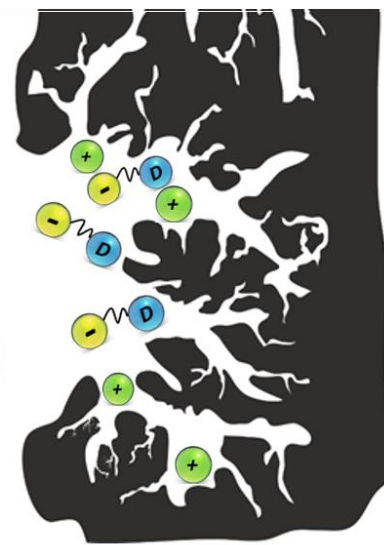
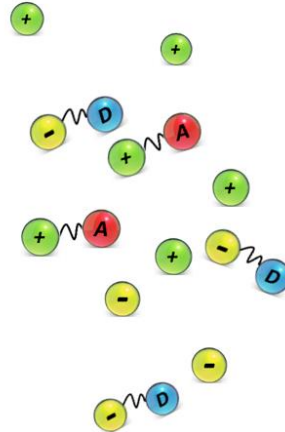
Etat déchargé



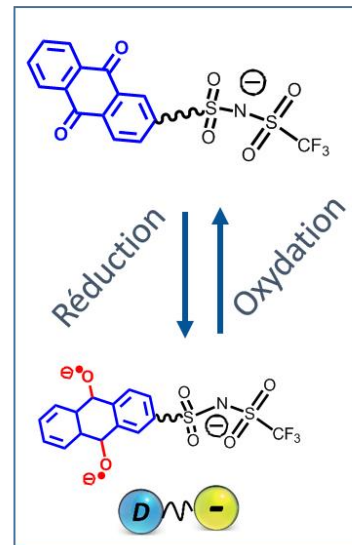
Etat chargé



Biredox



Etat déchargé



Etat chargé



Zone classique du stockage dans les supercondensateurs : interface



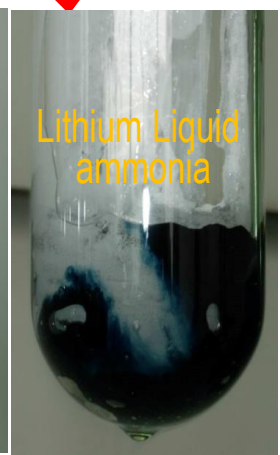
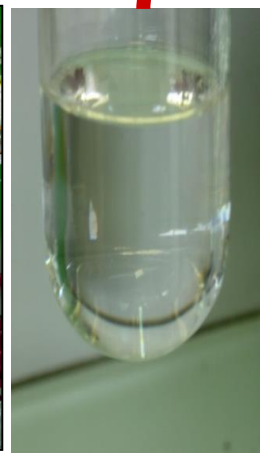
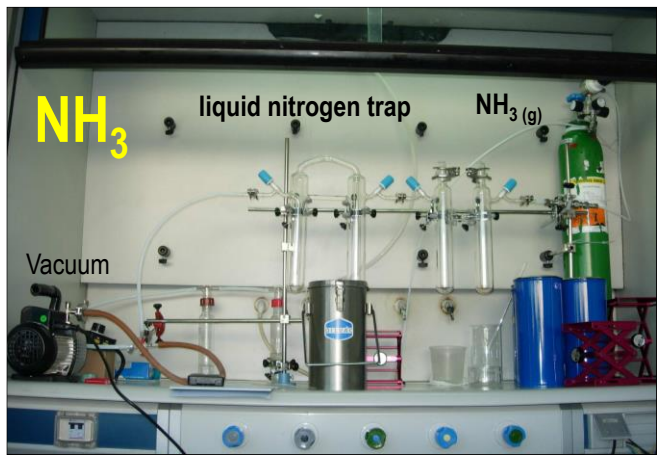
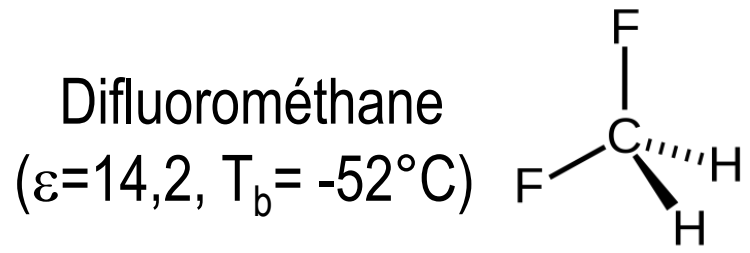
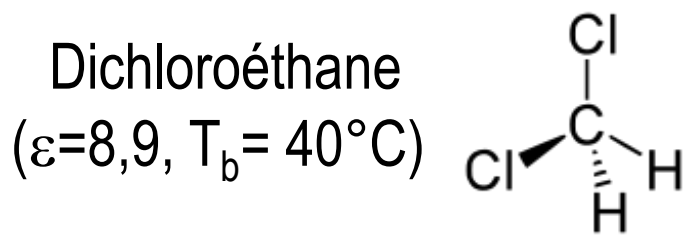
Zone classique du stockage dans les batteries : Le matériau d'électrode



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

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

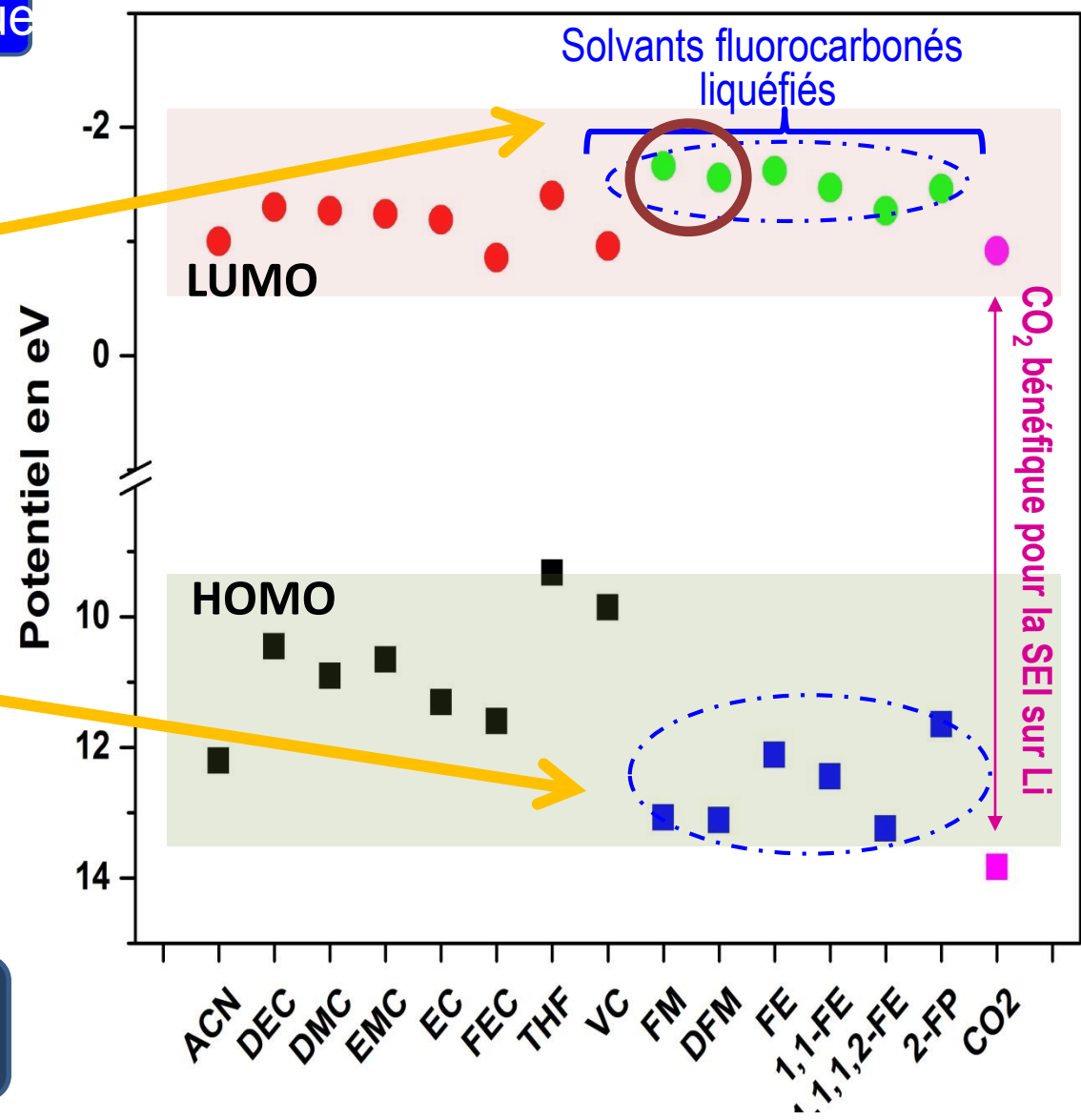
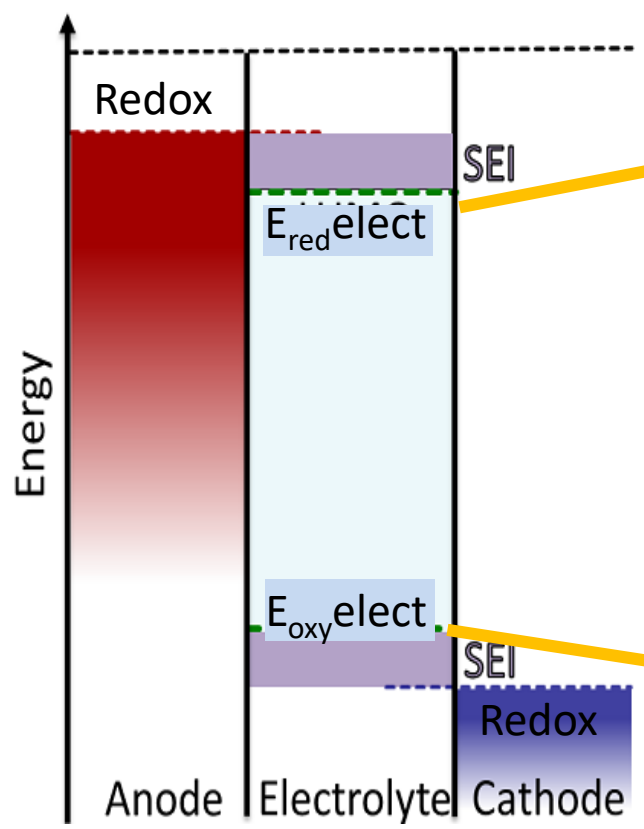
Les électrolytes de gaz liquéfiés





Stabilité électrochimique des solvants de gaz liquéfiés déduits par calculs DFT

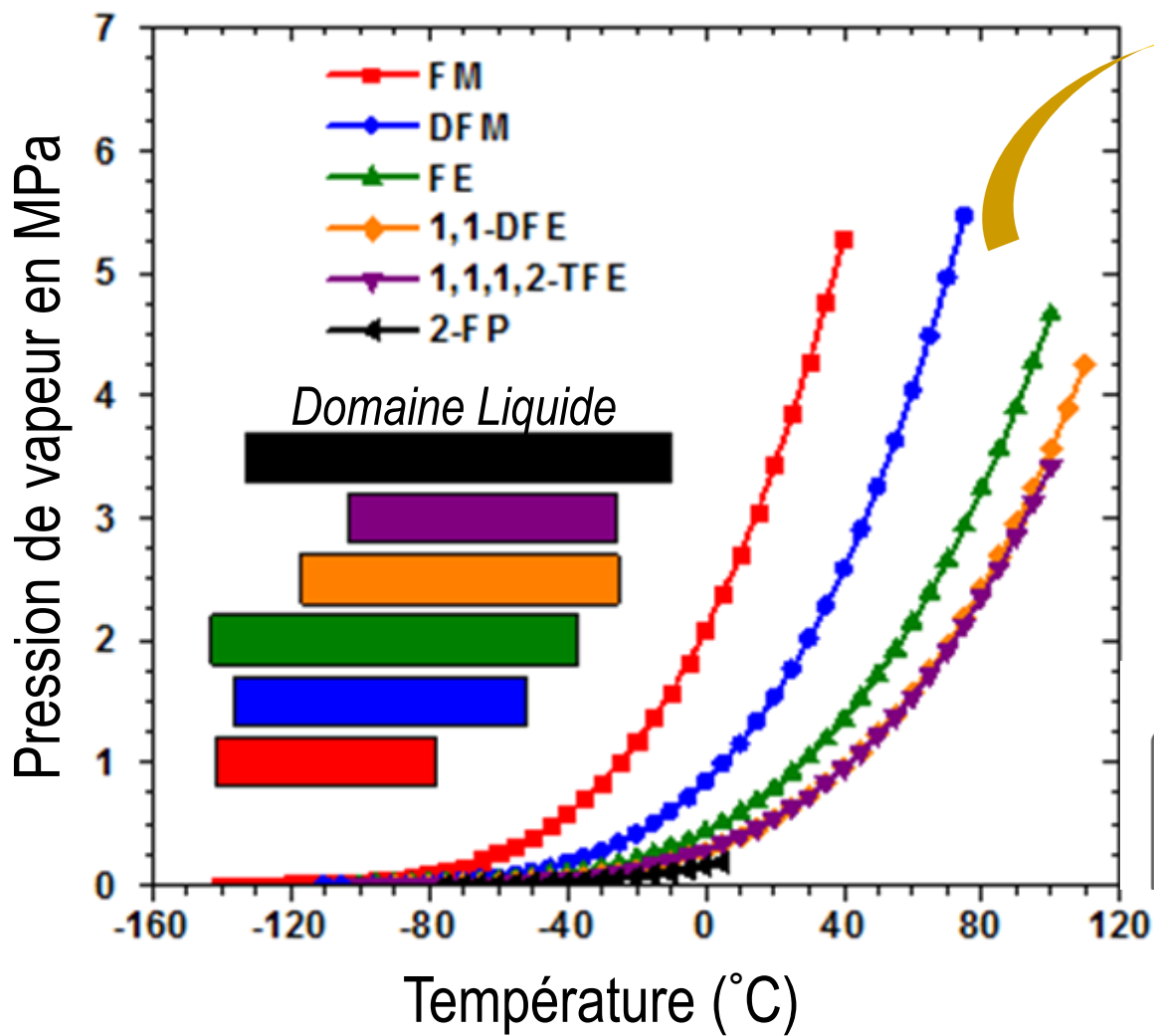
Stabilité thermodynamique



Elargissement du domaine de stabilité de l'électrolyte



Domaine liquide des solvants en fonction de la pression

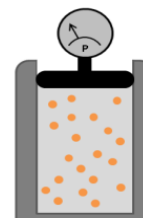


4 à 6 Mpa

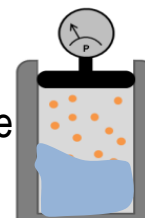
Pressions modérées comparées aux véhicules à gaz naturel

~24 Mpa

Elargissement du domaine liquide



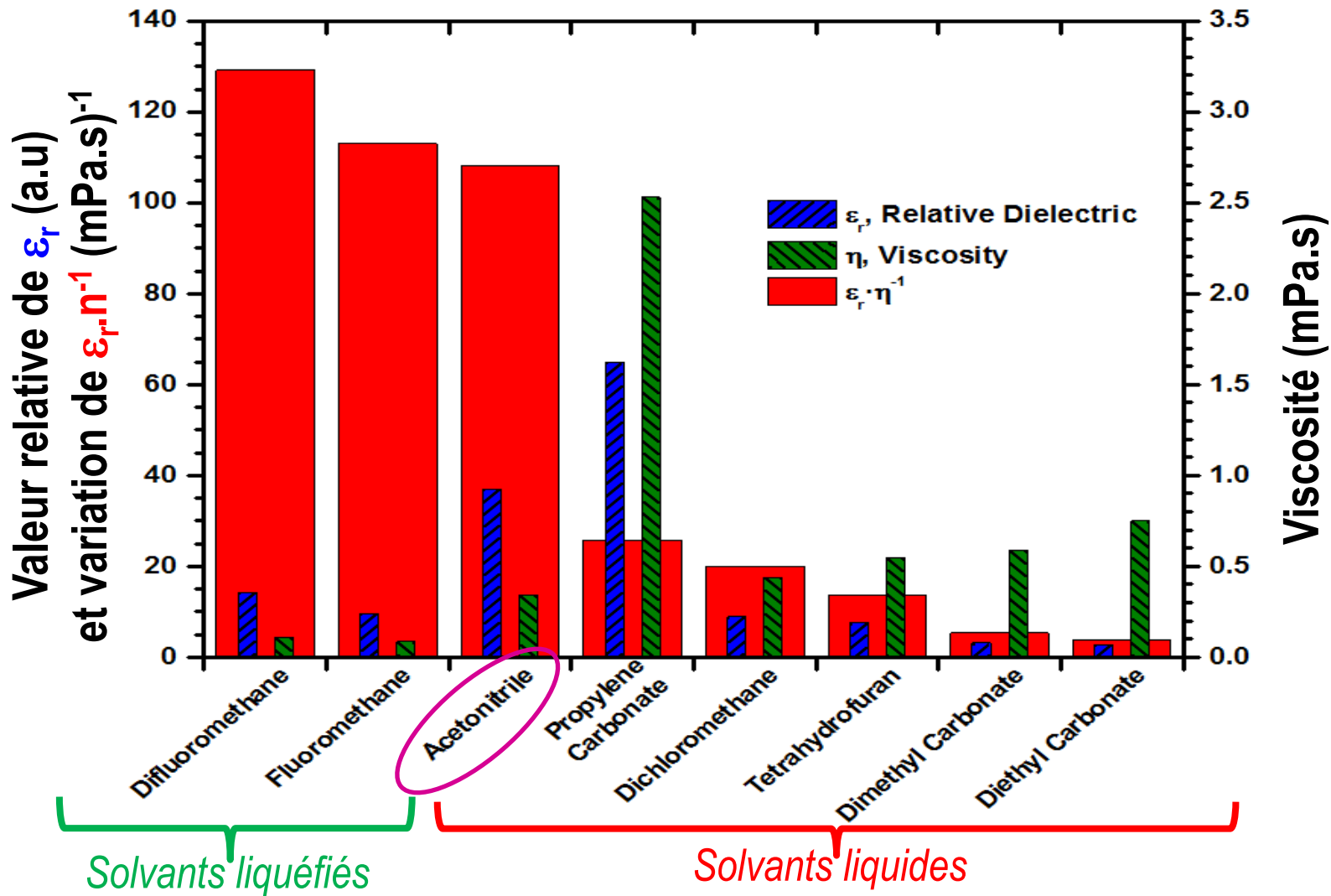
Liquéfaction par pression autogène



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



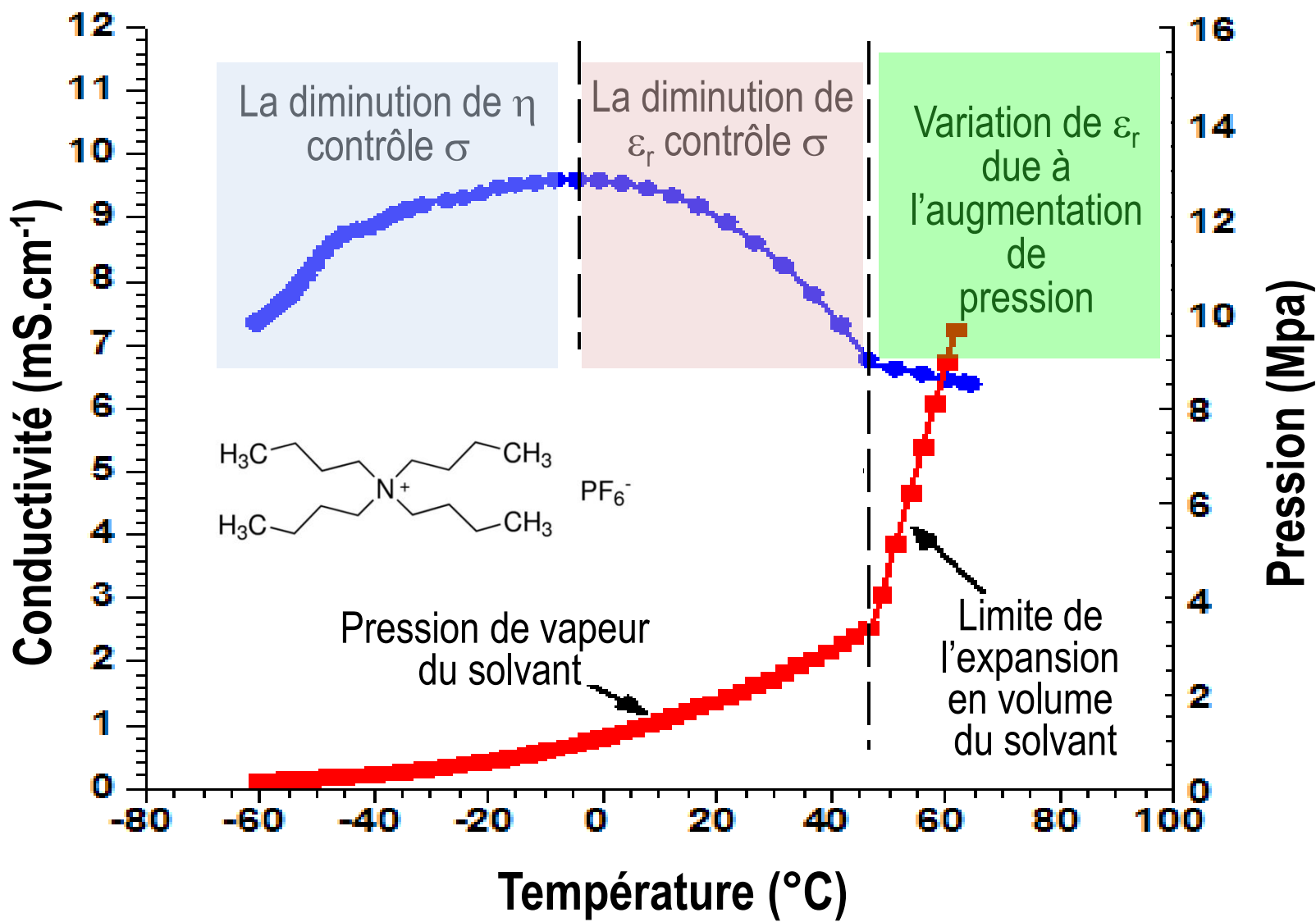
Propriétés physico-chimiques des solvants liquéfiés vis-à-vis des solvants liquides en termes de ϵ et η



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



Mesures de la conductivité des solutions de $0.1M$ TBAPF₆ dans le difluoromethane

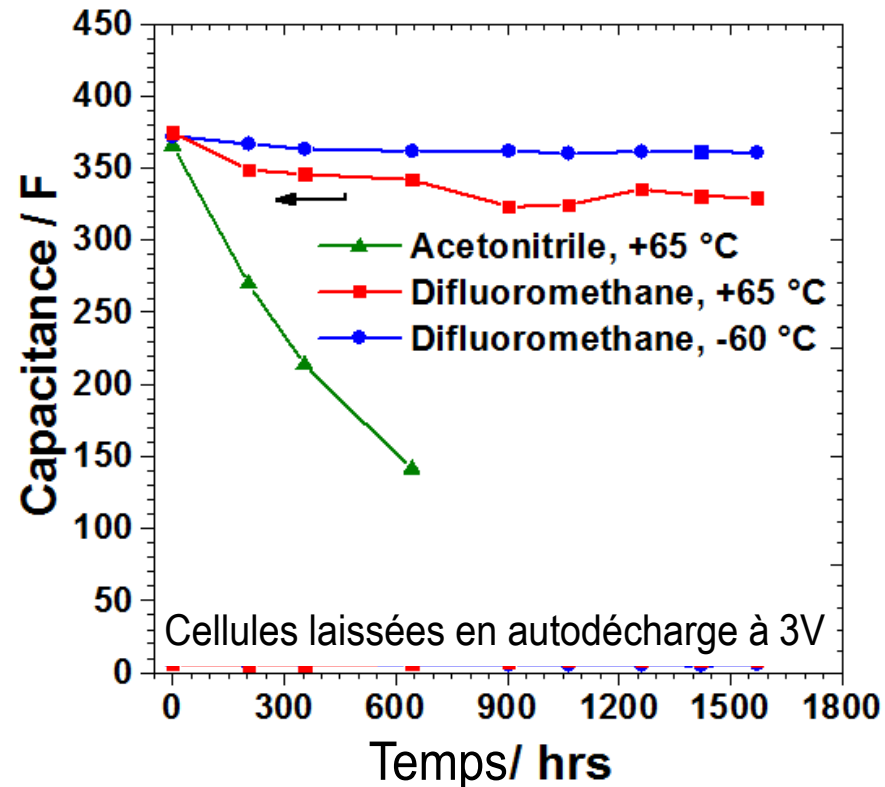
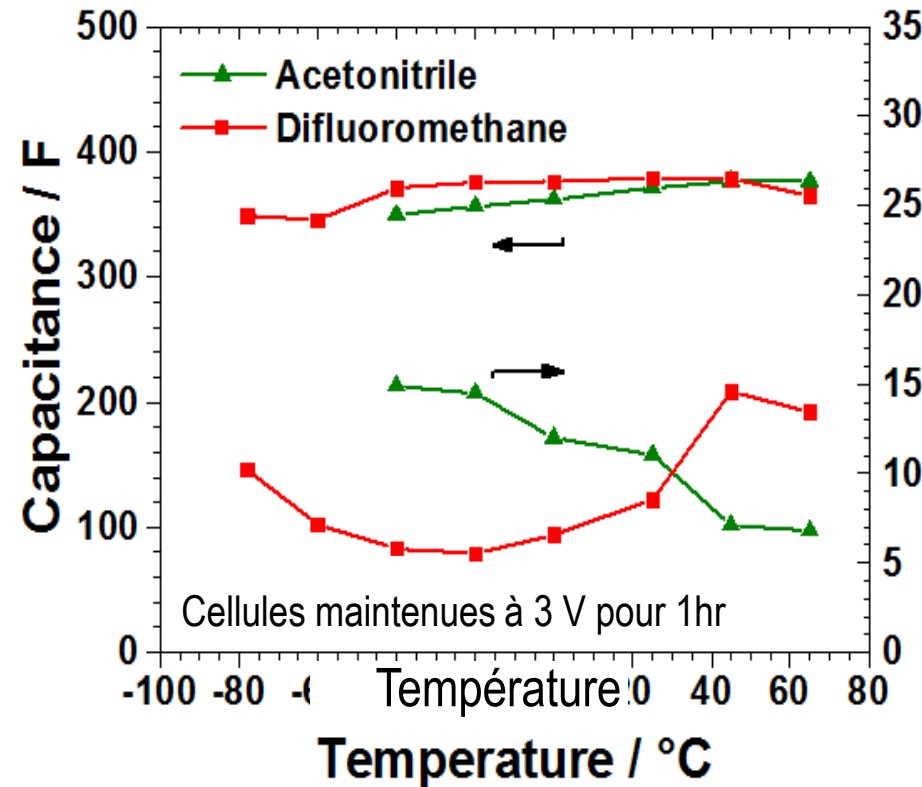




Performance des électrolytes liquéfiés dans des supercondensateurs EDLC (carbone-carbone)

1M TEABF₄ in Acétonitrile, 0.5 M TEABF₄ in Difluorométhane

Etude comparative des capacités et résistances

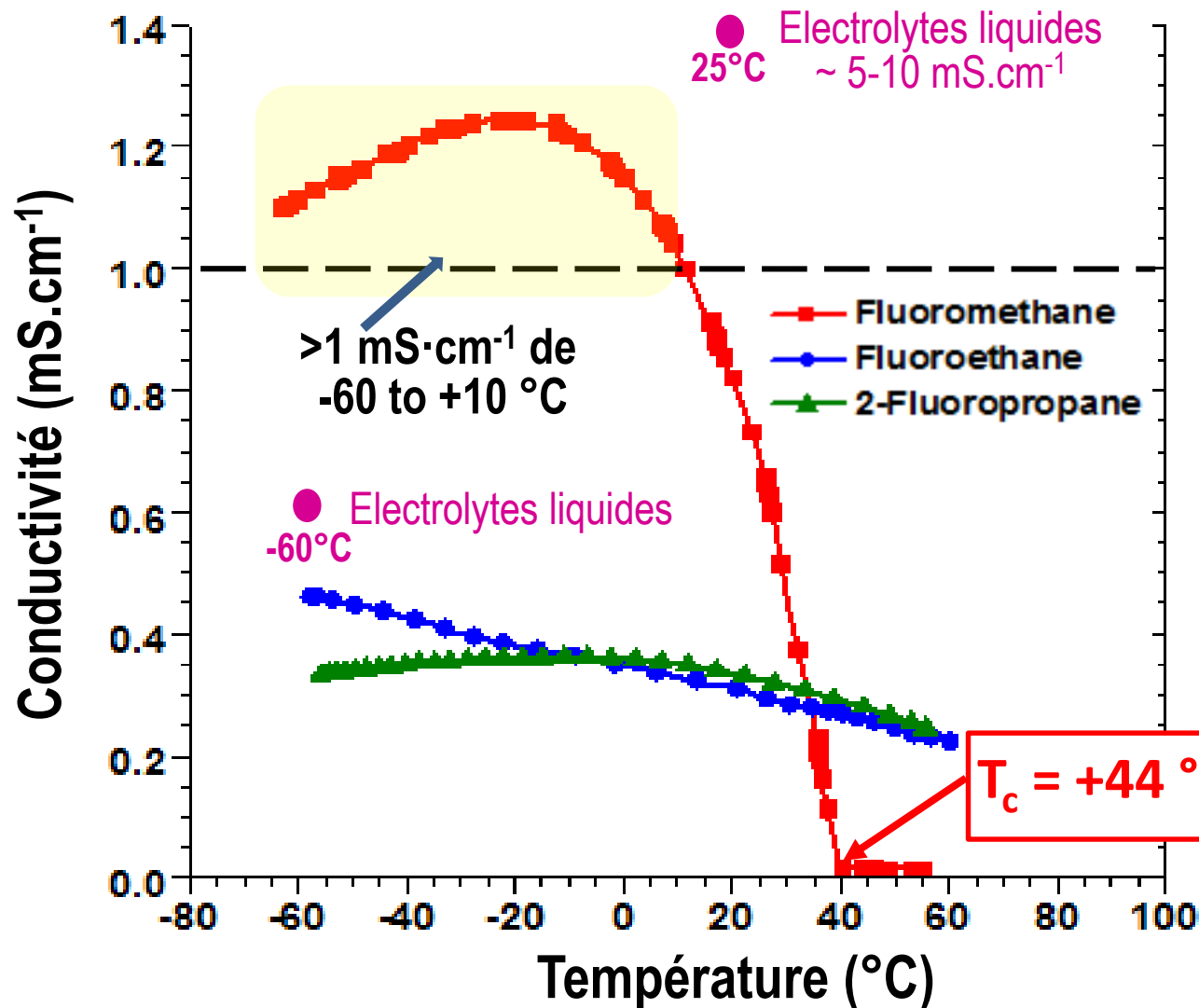


- ▶ Opérationnel sur un large domaine de températures (-80°C → + 65°C)
- ▶ Electrolytes liquéfiés sont stables à haut potentiel → gain de 23 % en densité d'énergie



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

0.1 LiTFSI dans différents solvants



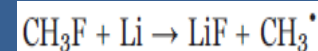
LiPF_6 ne peut pas être dissous



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 ⁻¹	Additive solution history	Li cycling efficiency / %
PC+THF 1:1	LiAsF ₆	1.5	no treatment	50 ± 5
PC+THF 1:1	LiAsF ₆	1.5	Al ₂ O ₃ ^a	95 ± 1
PC+THF 1:1	LiAsF ₆	1.5	PC was saturated with CO ₂	96 ± 1

LiAsF₆ → mauvaise efficacité en cyclage (LiF)

CO₂ peut stabiliser la surface du Li via la formation de Li₂CO₃

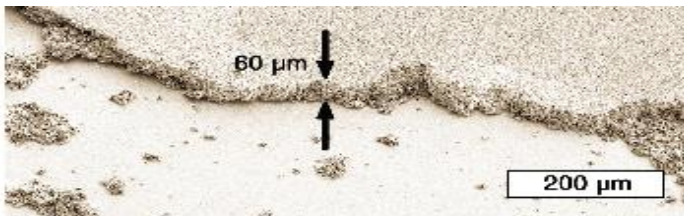
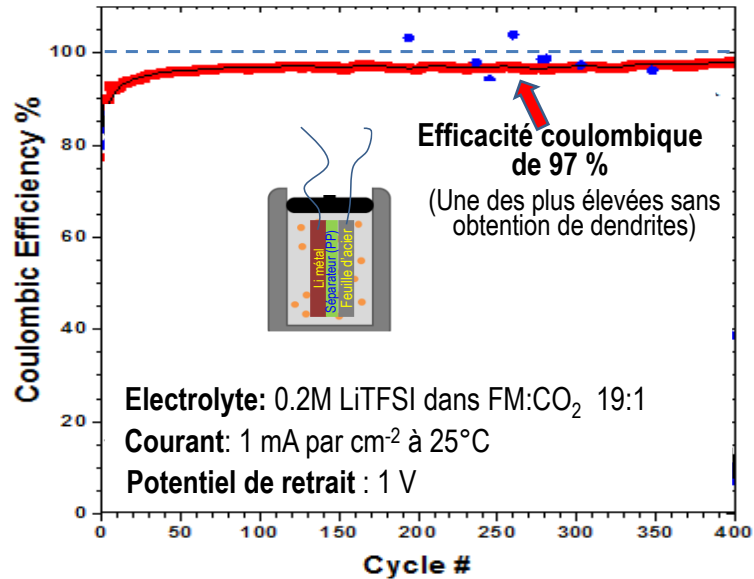
CO₂ est miscible dans le fluoromethane.

CO₂ a une solubilité limite de ~0.5 wt% dans les électrolytes liquides



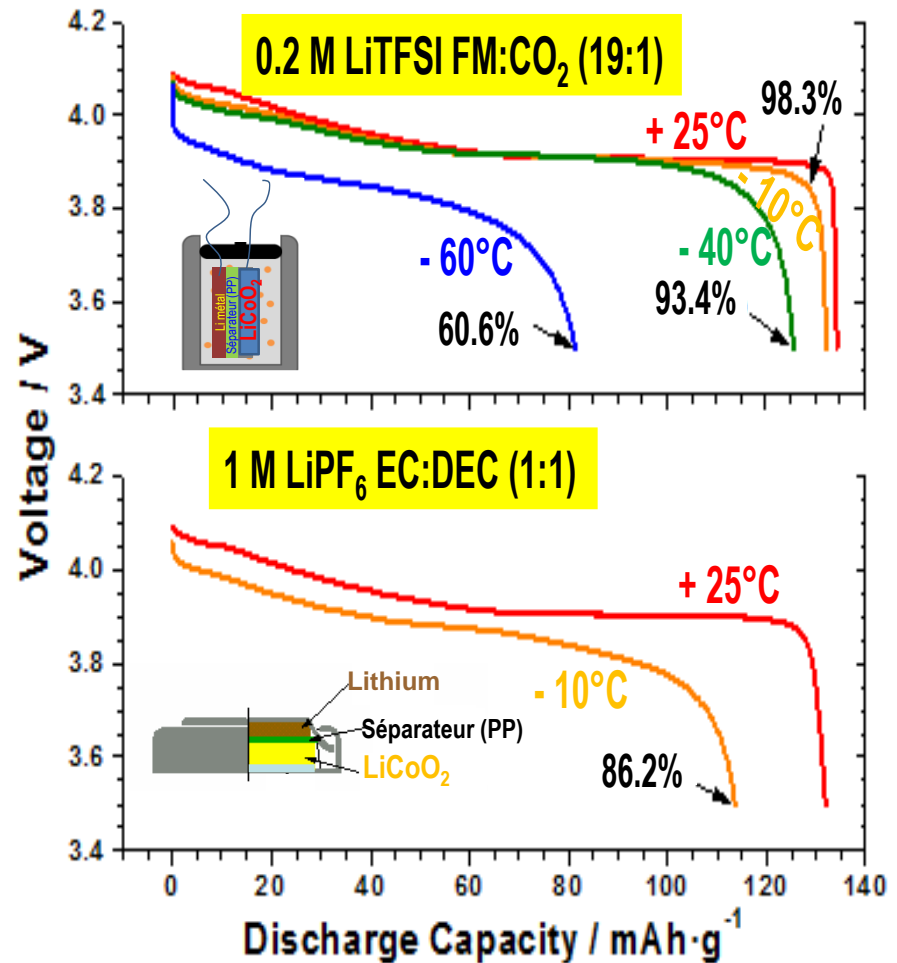
Caractérisation électrochimique des solvants liquéfiés

Stabilité vis-à-vis d'une anode métal



- ▶ Stable vis-à-vis des cathodes de LiCoO₂ opérant à 4V
- ▶ Excellente performance à basse température (60% de Cap_{init.} à -60°C à C/2)

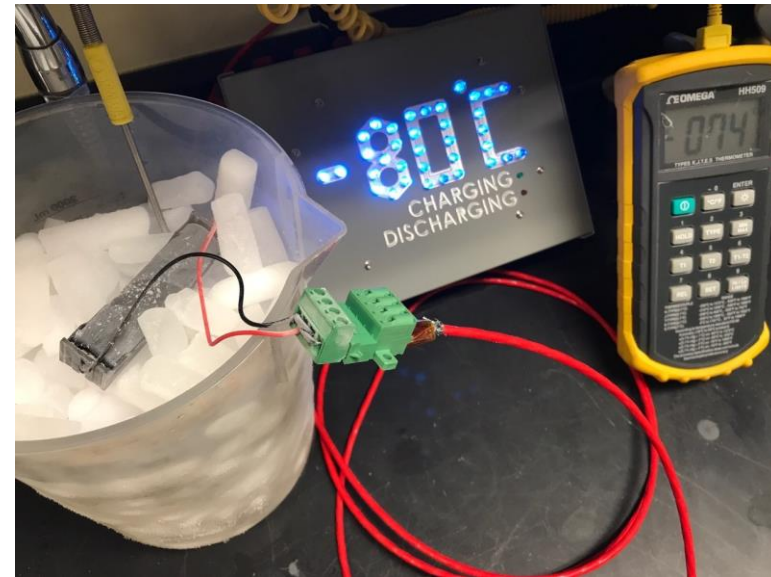
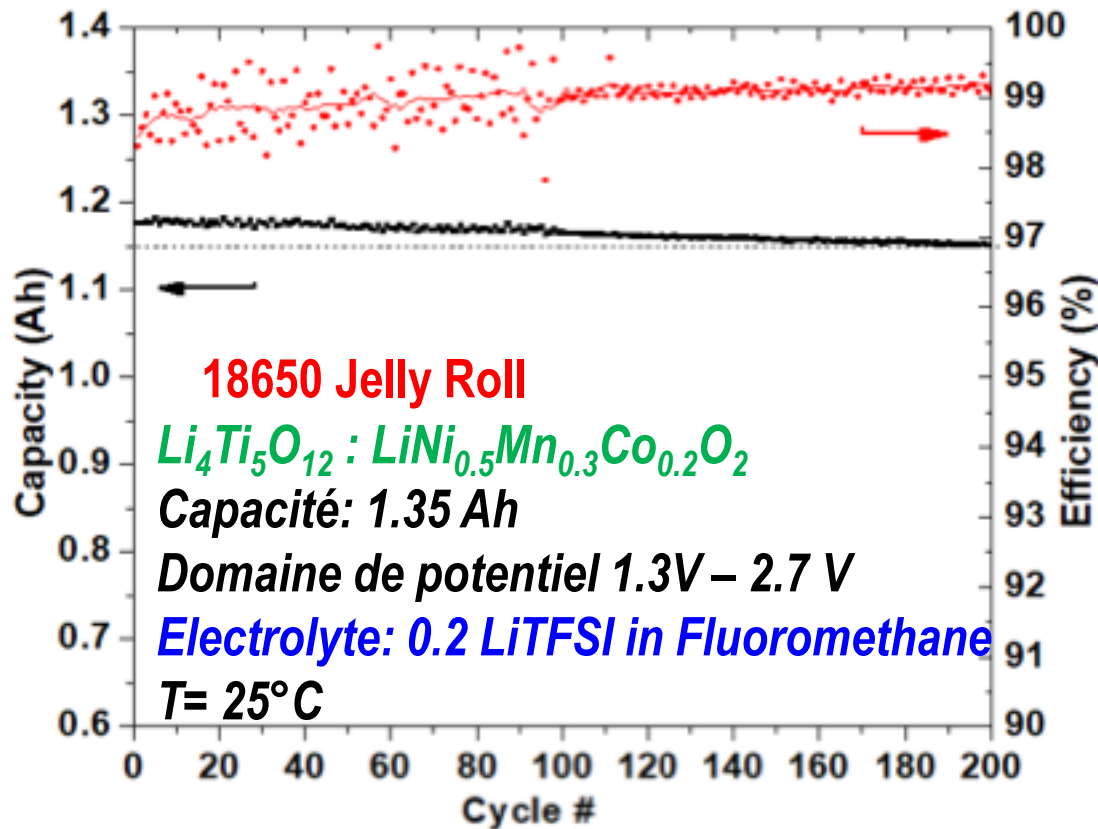
Cyclage de batteries LiCoO₂/Li





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

