



COLLÈGE  
DE FRANCE  
— 1530 —

Chaire Chimie du Solide - Energie

*Electrolytes/interfaces*

**19 Mars 2018**



La batterie tout solide: l'état de l'art,  
les développements récents, pourquoi  
cet engouement soudain ?

J.M. Tarascon



UPMC  
PARIS UNIVERSITAS

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





# Cours Electrolytes/interfaces 2018: La fin ?

1<sup>er</sup>  
COURS

2<sup>ème</sup>  
COURS

3<sup>ème</sup>  
COURS

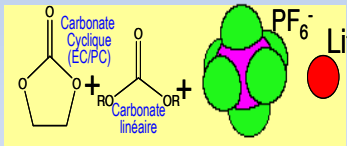
4<sup>ème</sup>  
COURS

5<sup>ème</sup>  
COURS

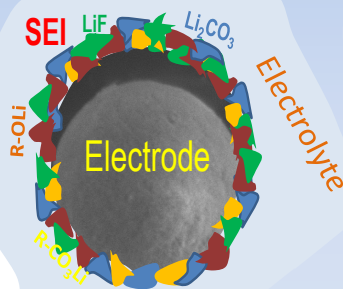
6<sup>ème</sup>  
COURS

2018

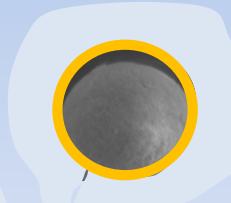
Bases fondamentales pour compréhension des électrolytes



Formation/ croissance de SEI/ mécanismes



Additifs/ enrobages pour maîtriser la SEI

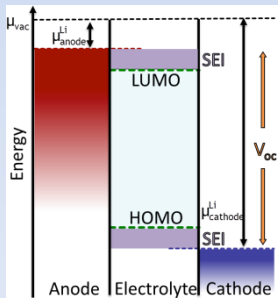
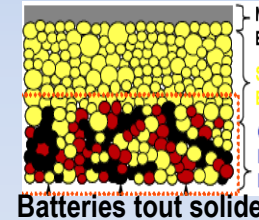
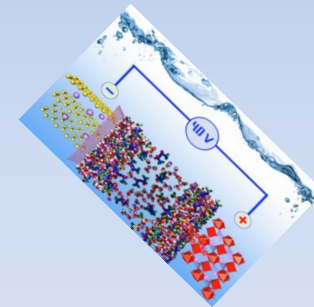


Liquides ioniques

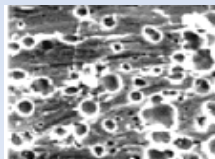
Liquides ioniques (liquide) (100°C) (évaporation) x

$NaCl$  RT     $[EMi]^+ [TFSI]^-$  RT

Electrolytes superconcentrés

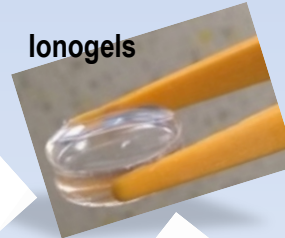


Aspects thermodynamiques



Corrosion de l'Al

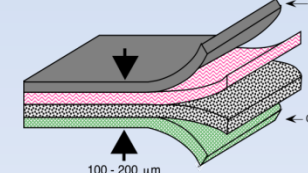
Ionogels



Gaz liquéfiés



" Cocktails " d'électrolytes

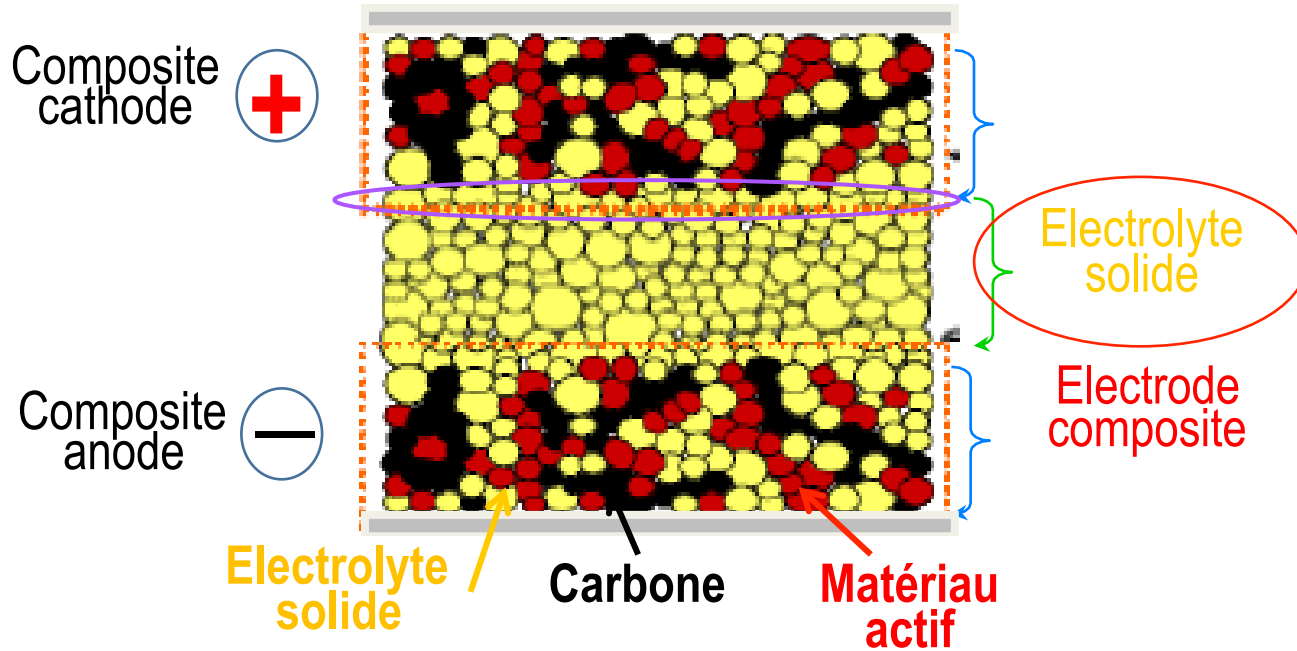


Electrolytes Plastiques/ polymères

LIQUIDE Nature de l'électrolyte SOLIDE



# La batterie tout solide: De quoi parle t-on ?



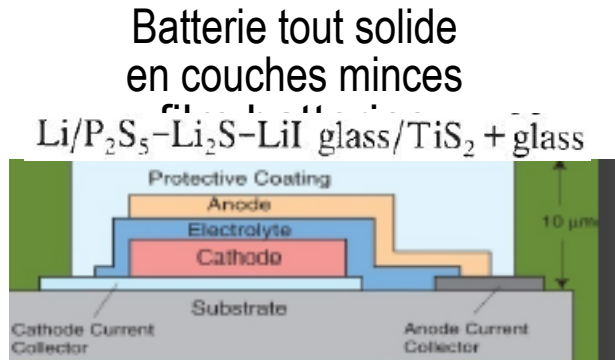
→ Manque de conducteurs ioniques à haut  $\sigma$

→ Compatibilité chimique vis-à-vis des électrodes

→ Maîtriser les interfaces



# Batteries tout solide: une longue histoire qui refait surface ???



J.R.Akridge (1986)

TOYOTA annonce la batterie tout solide  
No 22, 2010  
Nikkei Electronics

**Kanno**  
**Nature Materials**  
Vol. 10 - (2011)

**$\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$**   
 **$1.2 \cdot 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$**

2010

2000

1990

1980

Fort intérêt pour des verres fluorés/sulfurés à base de Li en France (Bordeaux-Montpellier) et mondialement

Electrolytes au Na      LISICON      Thio-LISICON  
**NASICON**       $\text{Li}_{2+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{GeO}_4$        $\text{Li}_4\text{GeS}_4$   
 $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{XO}_4)_3$

Recherche de conducteurs ioniques

$\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$  (2010)  
 $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  (2011)  
 $\text{Li}_{1.2}\text{Zr}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$  (2011)  
 $\text{Li}_2\text{ZnGe}_3\text{O}_8$  (2011)  
 $\text{LaLi}_{0.5}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.1}$  (2011)

Calme plat

Engouement



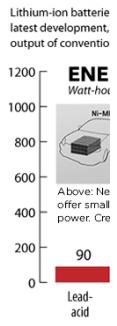


# Pourquoi un tel regain d'intérêt pour les batteries au tout solide?

## Recherche sur les batteries dictée par les entreprises.



### SAKTIB Solid State Batteries Double Your Power



## L'Alliance Renault Nissan s'intéresse aux batteries solides

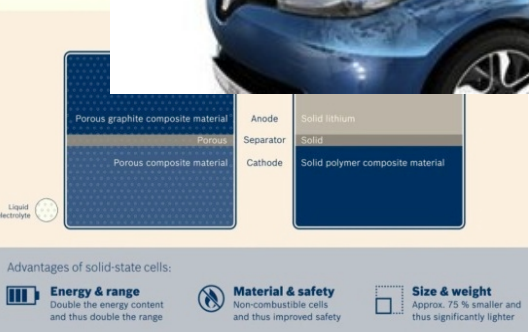
Michaël TORREGROSSA / 16 Mar 2018 / 48 commentaires



### Solid State Range

Tom Lombardo

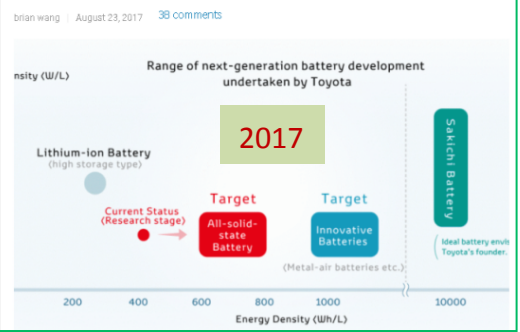
### Potential of solid-state cells



- Advantages of solid-state cells:**
  - Energy & range:** Double the energy content and thus double the range
  - Material & safety:** Non-combustible cells and thus improved safety
  - Size & weight:** Approx. 75% smaller and thus significantly lighter

Est-ce que cet optimisme est justifié scientifiquement ?

### Toyota plans to leapfrog Tesla electric cars by 2022 with fast charging solid state batteries



### BMW's New Partner Tells Us Why Solid State Batteries Will Beat Tesla's Tech

BMW's electric car efforts got a big spark on Monday, when solid state battery developer Solid Power announced a new partnership that will see the pair working to create the next generation of rechargeable vehicles. If their efforts are successful, it could beat out the likes of the Tesla Model 3 that uses regular lithium-ion batteries.

### Electric car news: UK Government backs solid-state battery research

THE UK Government is backing research into solid-state batteries for electric cars.

By LUKE JOHN SMITH PUBLISHED: 12:01, Tue, Jan 30, 2018 | UPDATED: 13:09, Tue, Jan 30, 2018

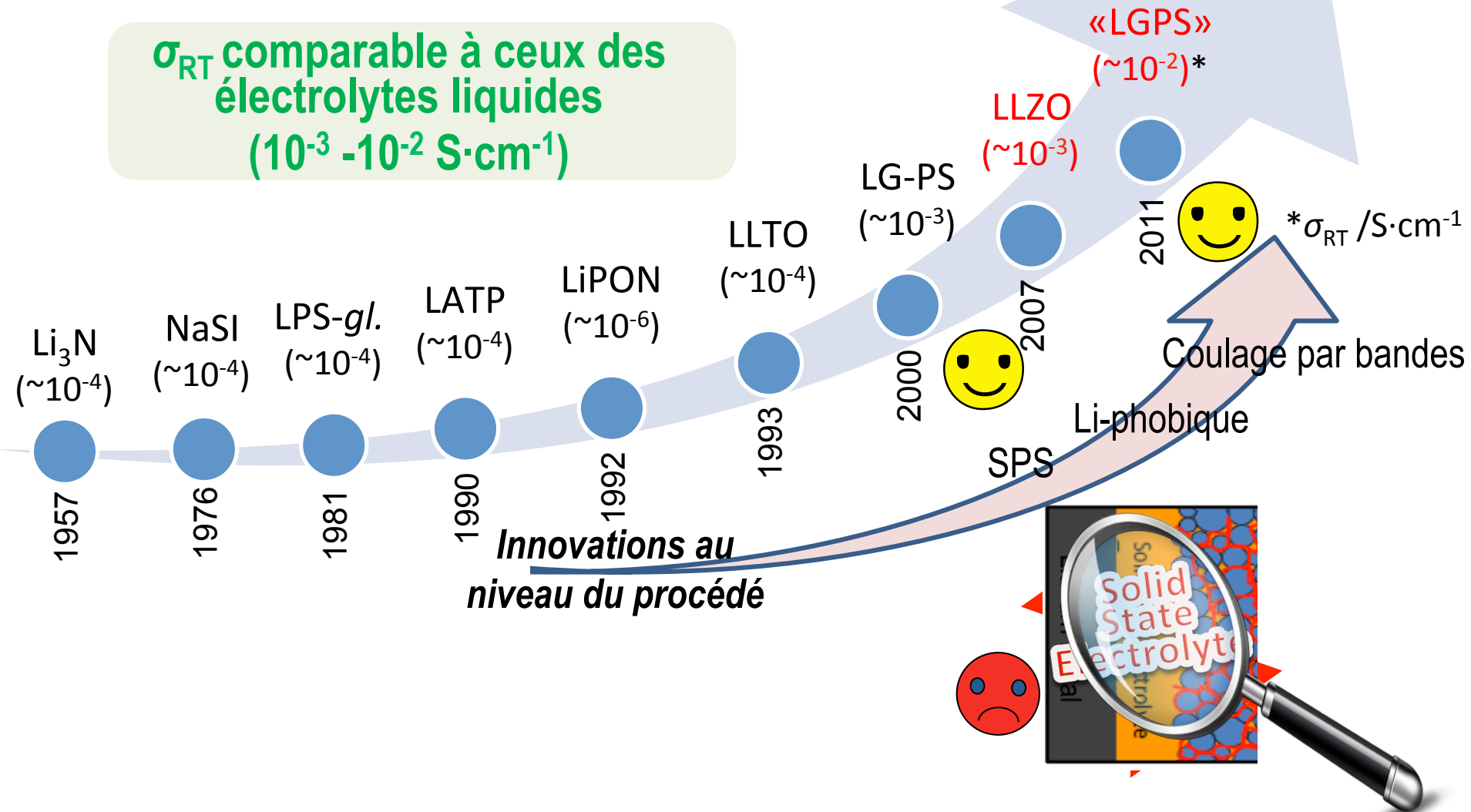
The Government has pledged part of a £42 million grant to the development of the technology.

It is a move that the Government hope to ensure that the UK can become a competitor with Asian countries, such as China.

The Faraday Institution said that Oxford University will lead research into solid-state batteries.

# Des progrès conséquents au niveau des conducteurs ioniques

$\sigma_{RT}$  comparable à ceux des électrolytes liquides ( $10^{-3} - 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )





# Prudence: on a déjà connu de tels engouements sans suite

## Toyota and BMW Join Forces to Create Next-Generation Car Batteries That Run on Thin Air



ansportation, Innovation, News 2 Comments

## New Lithium-Air Batteries Could Go 500 Miles on a Single Charge

Brit Liggett

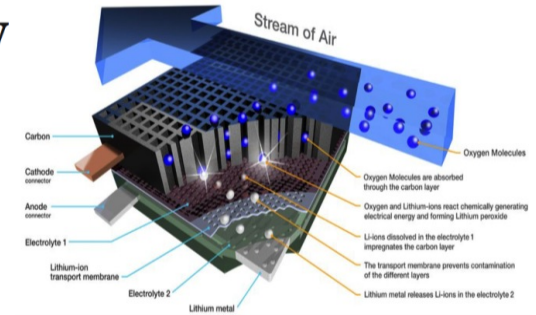


## Lithium-Air Batteries Planned By Volkswagen



6-7 ans plus tard Li-air est tombé dans les oubliettes ?

## IBM speeds push for 500-mile EV battery



## GM Confirms Lithium-Air Battery Research to Revolutionize EV

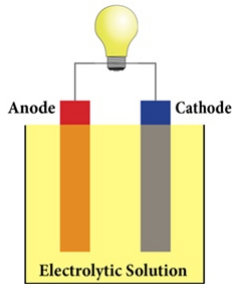
May 10, 2010

"Les batteries au lithium-air peuvent ou ne peuvent jamais arriver, mais ce n'est pas faute d'essayer"



# Les batteries tout solide: leurs avantages inhérents

## ➤ Electrolytes liquides



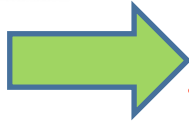
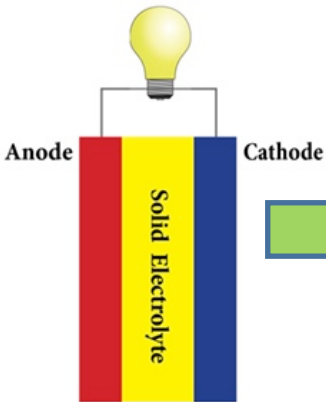
Conventional Battery



Problèmes de sécurité  
Potentiel limité (< 5 V)

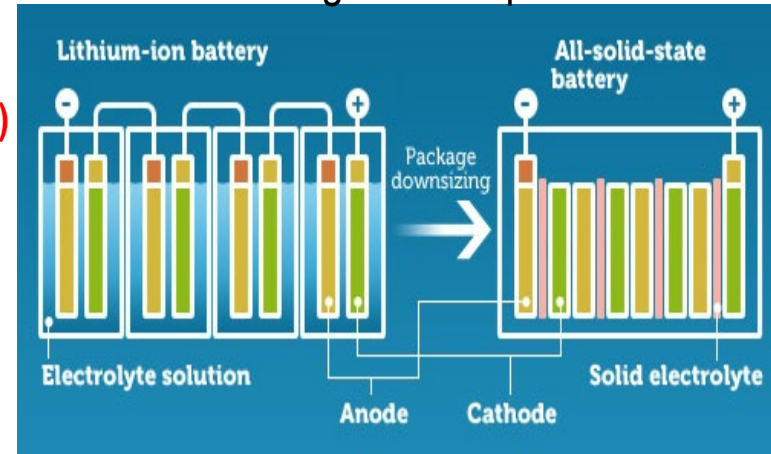


## ➤ Electrolytes tout solides



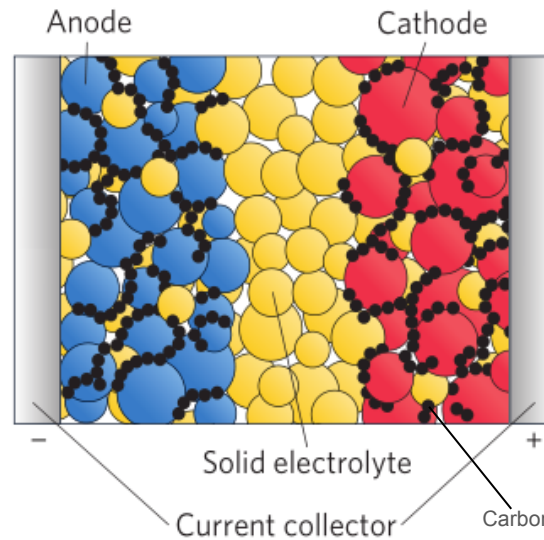
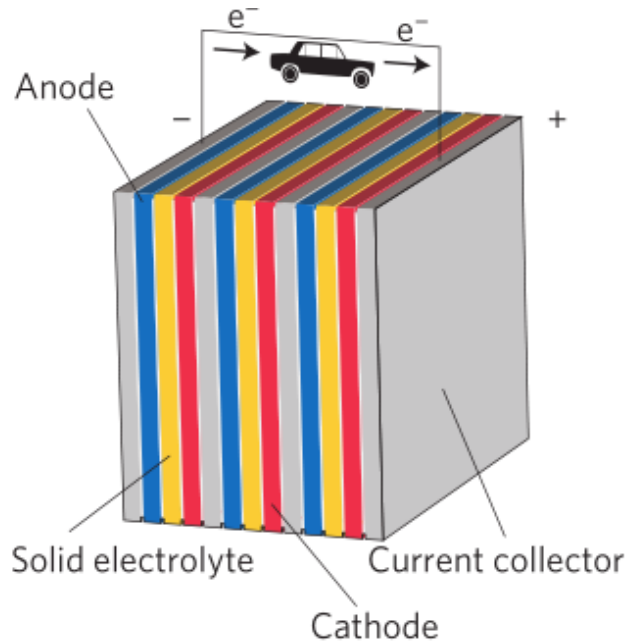
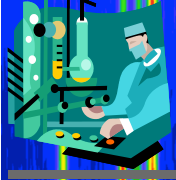
- Amélioration de la sécurité (Solides sont quasi ininflammables)
- Augmentation des Wh/l (Plus haut potentiel et densité)
- Faciliter l'intégration d'autres technologies (Li-S, ..)

Batteries tout solides permettent la configuration bipolaire

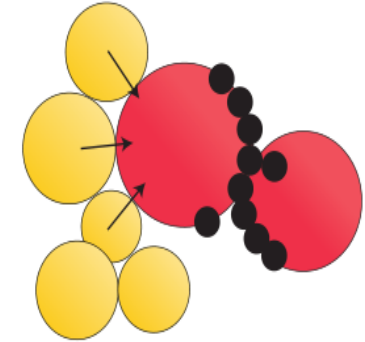




# Problèmes récurrents avec les batteries tout solide



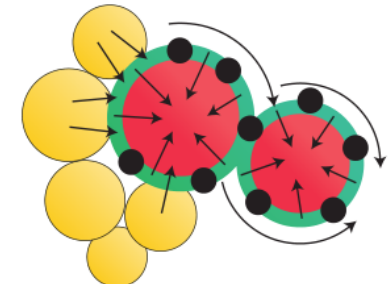
Faible taux de charge → Faible densité d'énergie



Contacts entre l'électrolyte et le matériau d'électrode est faible



Améliorer le point contact



Enrobage des particules via un conducteur mixte

Améliorer la maîtrise de la Conduction ionique, du transport de charge et des Interfaces via l'approche matériaux, ingénierie d'interfaces et d'assemblage



Les conducteurs ioniques et leur évolution  
avec le temps:

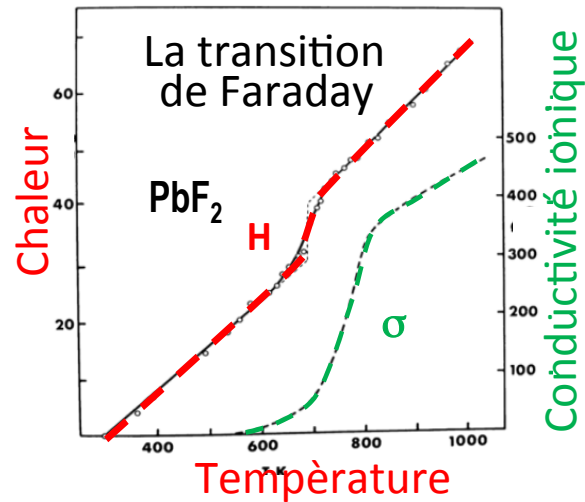
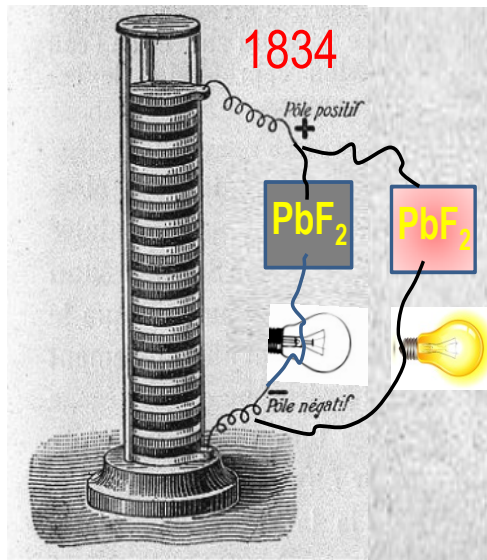
***Une histoire de plus de 200 ans***

# Les électrolytes solides: connus depuis près de 200 ans

M. Faraday



## Michael Faraday: 1834: 1<sup>ère</sup> observation d'un conducteur ionique inorganique



**Ag<sub>2</sub>S**  
Transition de Faraday  
(Na<sub>2</sub>S et Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>)  
PbF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>,  
SrF<sub>2</sub>, SrCl<sub>2</sub>  
(Structure fluorite)  
LaF<sub>3</sub>  
'Structure tysonite'

'I formerly described a substance, **sulfure of silver**, whose **conducting power was increased by heat**; and I have since then met with another as strongly affected in the same way: this is **fluoride of lead**. When a piece of that substance, which had been fused and cooled, was introduced into the circuit of a voltaic battery, it stopped the current. Being heated, it acquired conducting powers before it was visibly red hot in daylight; and even sparks could be taken against it whilst still solid'



# Conducteurs ioniques cationiques et anioniques

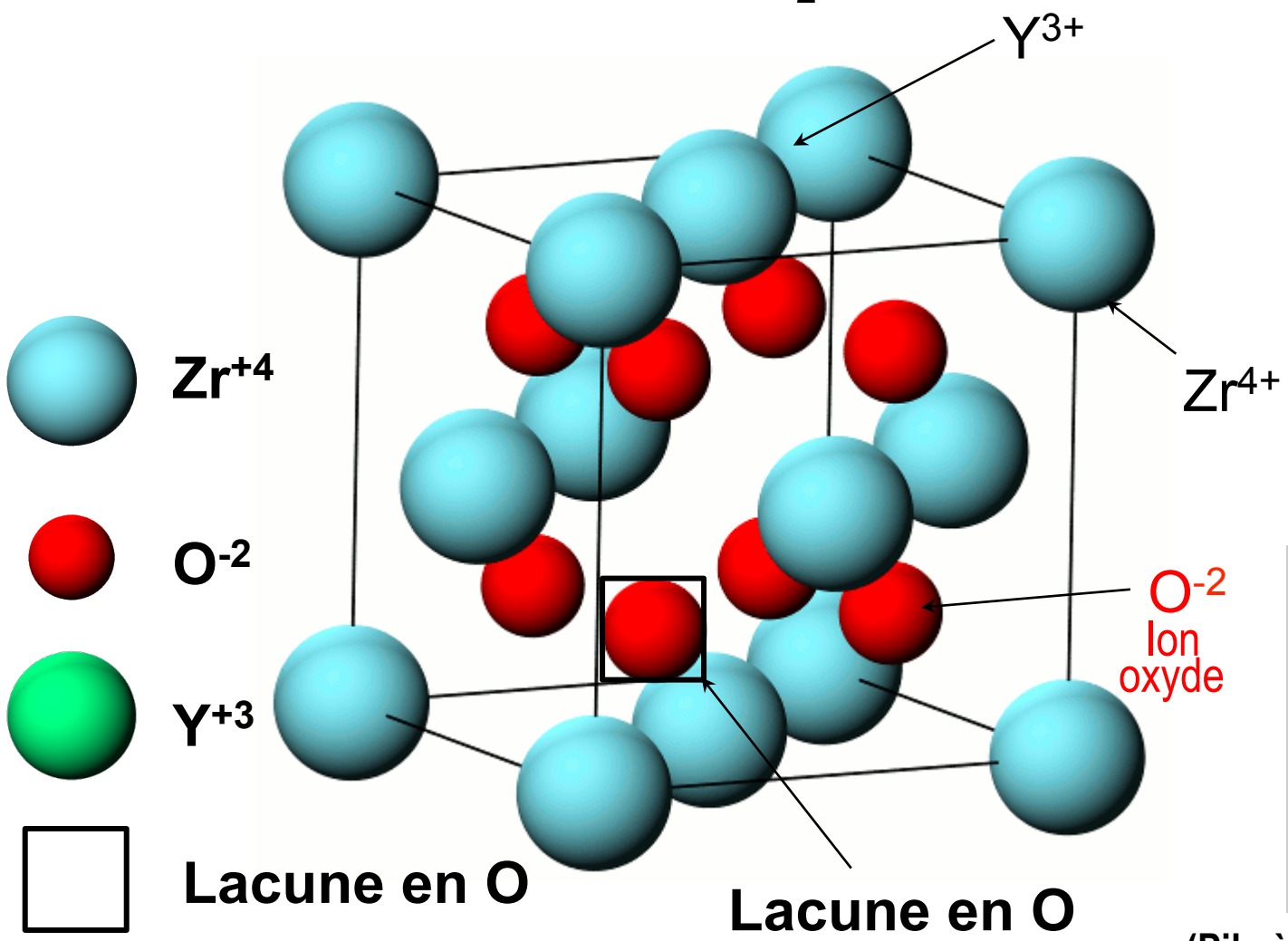
- ▶ Conducteurs ioniques à base d'Ag<sup>+</sup>
  - AgI & RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>
- ▶ Conducteurs ioniques à base de Na<sup>+</sup>
  - Sodium β-Alumina (i.e. NaAl<sub>11</sub>O<sub>17</sub>, Na<sub>2</sub>Al<sub>16</sub>O<sub>25</sub>)
  - NASICON (Na<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>PSi<sub>2</sub>O<sub>12</sub>)
- ▶ Conducteurs ioniques à base de Li<sup>+</sup>
  - Li<sub>3</sub>N, Li<sub>3x</sub>La<sub>2/3-x</sub>□<sub>1/3-2x</sub>TiO<sub>3</sub>, Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>X, Li<sub>10</sub>GePS<sub>12</sub>

**Cationique**

# Le conducteur anionique de référence zircone dopée à l'yttrium

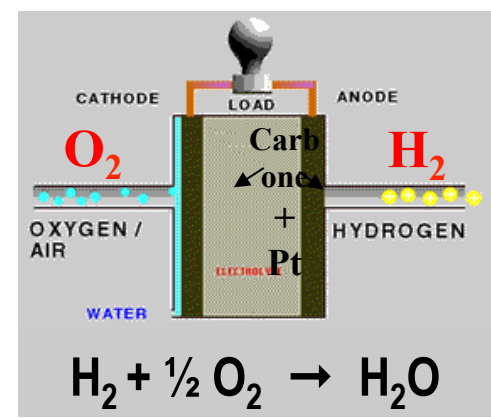


□ Conducteurs ioniques:  $ZrO_2$  stabilisé par  $Y^{3+}$  ( $Zr^{4+} \rightarrow Y^{3+}$ )



**Conductivité en oxygène**

$$\sigma_{RT} = 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$$



(Pile à combustible tout solide)

# Quelques fondamentaux au niveau de la conductivité ionique dans les solides

Conductivité électrique ( $\text{Scm}^{-1}$ )

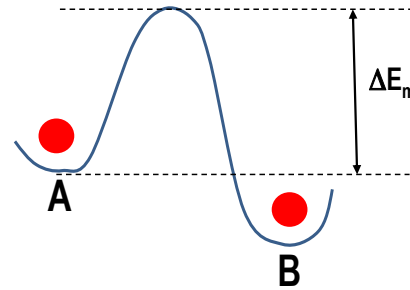
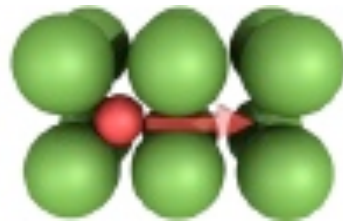
$$\sigma = \sum_i Q_i \mu_i [i]$$

Charge en Coulombs

Concentration des défauts/ions, ... (en  $\text{cm}^{-3}$ )

Mobilité  $\text{cm}^2\text{s}^{-1}\text{V}^{-1}$

## ☐ Mobilité



Amplitude de la barrière énergétique est cruciale

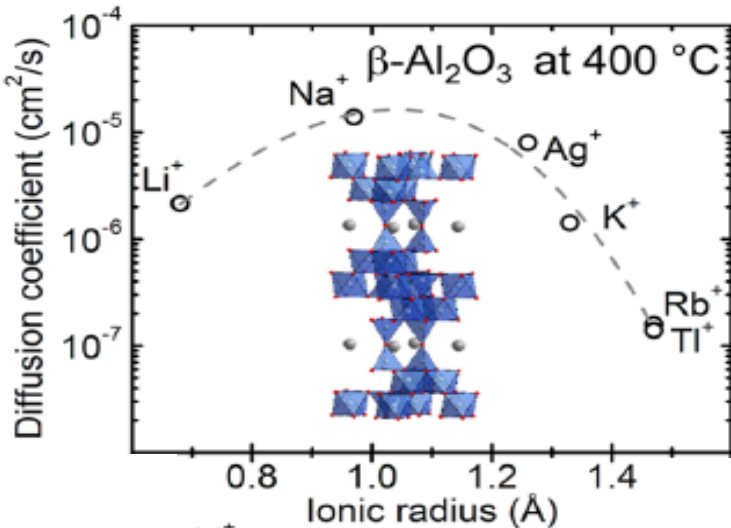
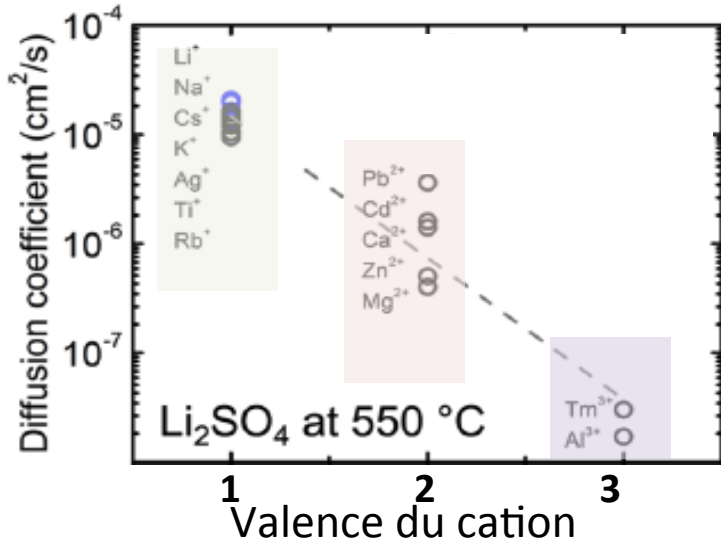
$$\sigma_{ion} = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{\Delta_{act}H}{kT}\right)$$

## Paramètres affectant la mobilité

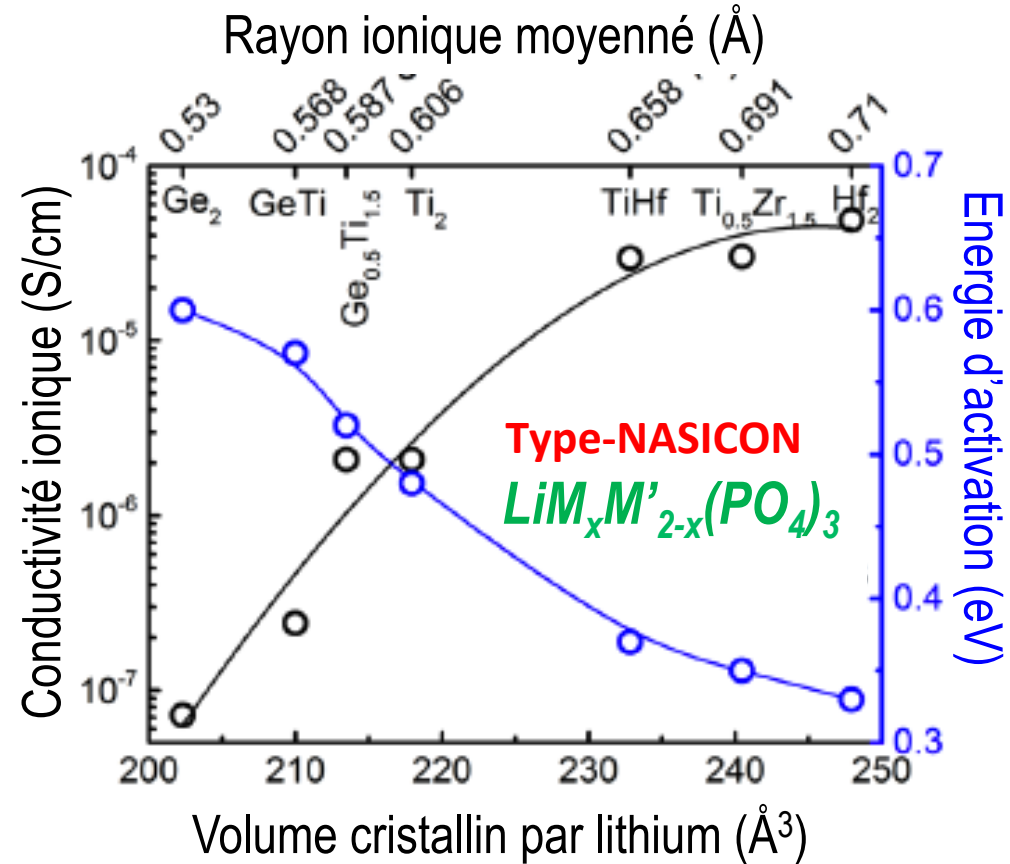
- ▶ Aspects structuraux (sites et autres)
- ▶ Valence de l'ion, sa taille et sa polarisabilité
- ▶ Polarisabilité du réseau
- ▶ Volume libre de l'ion au sein de la structure

# Paramètres clés pour ajuster la conductivité ionique des solides

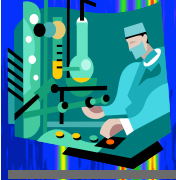
## La valence et taille de l'ion



## Volume libre par Li



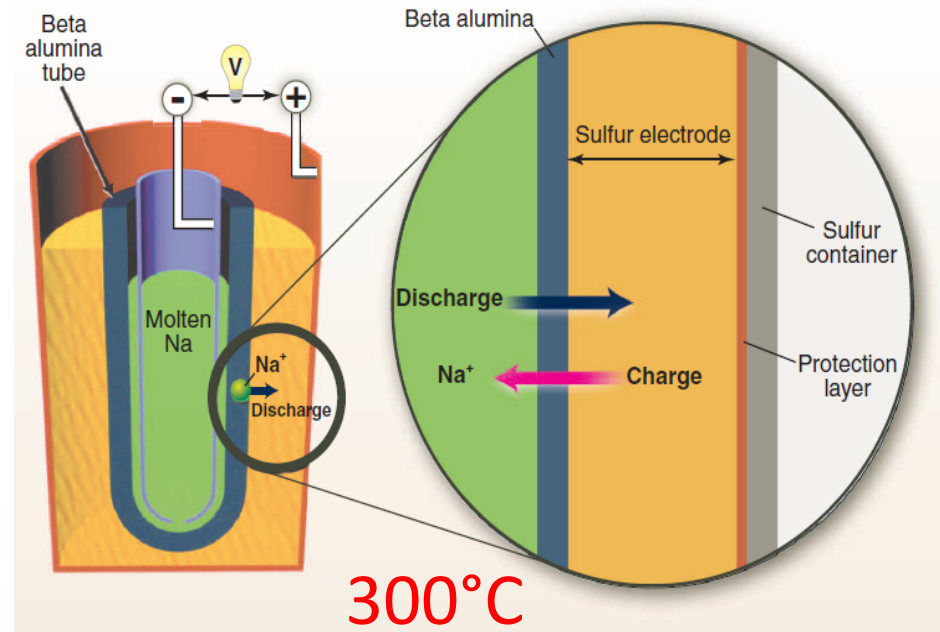
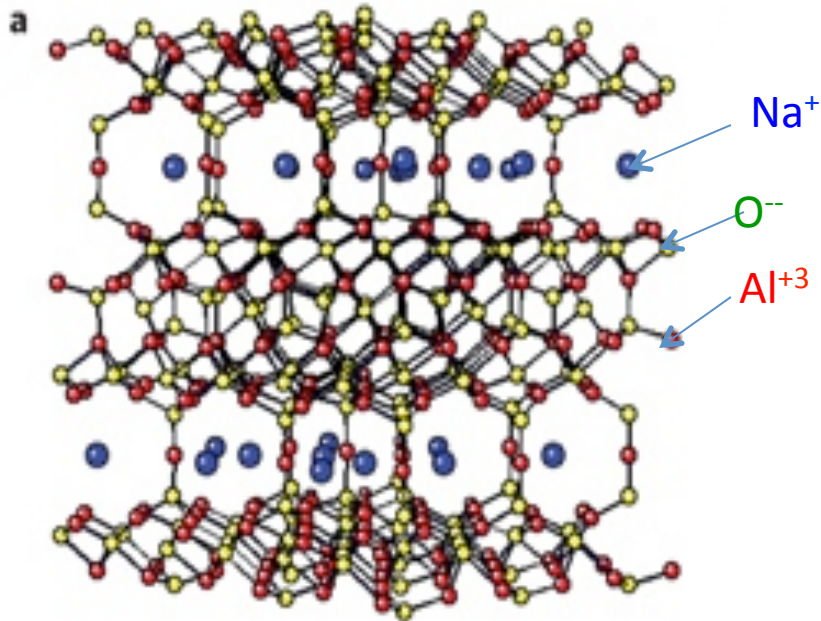
Identique pour la famille des Grenats et des Perovskites



# Les conducteurs ioniques de type Na $\beta$ -Alumina: Technologie d'accumulateurs Na-S

➤ Na  $\beta$ -alumina; La référence ..

➤ La Batterie Na/S



- ▶ Large quantité de lacunes en Na
- ▶  $\text{Na}^+$  occupent de larges cavités
- ▶ Conductivité à 300°C égale à celle de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\sigma = 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ )

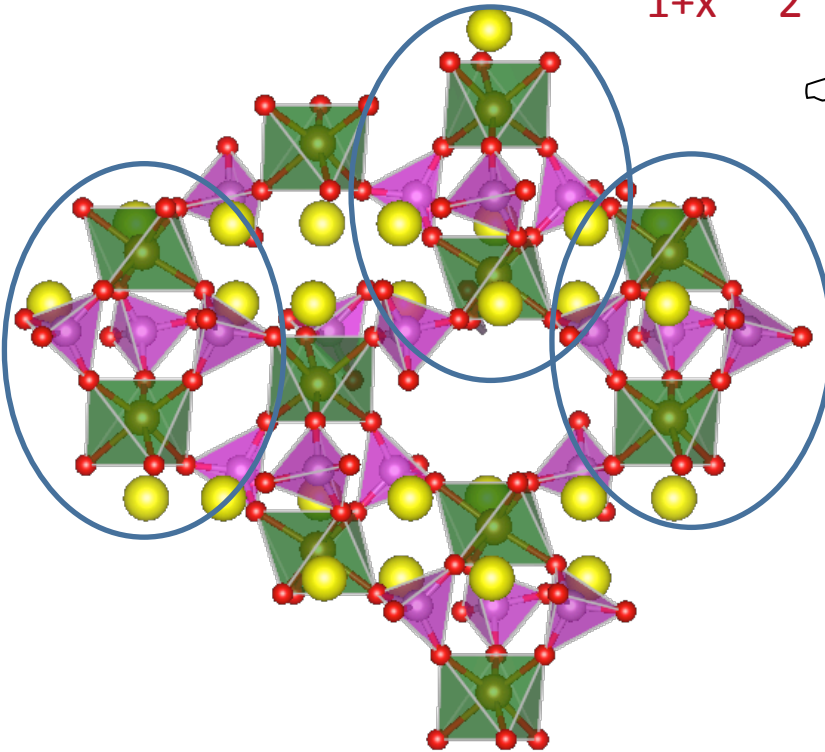
→ La plus utilisée pour applications réseaux



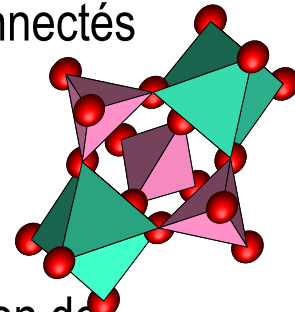




# Céramiques conductrices au $\text{Na}^+$ reposant sur des structures de type NASICON



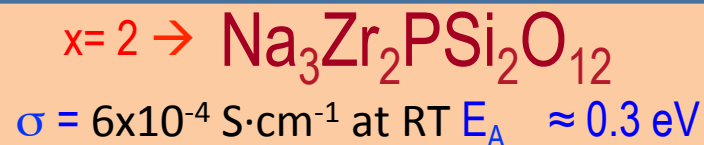
☞  $\text{MM}'(\text{XO}_4)_3$  unité de 3 tétraèdres connectés à 2 octaèdres "Unités lanternes".



☞ **Charpente** autorise l'accommodation de nombreux substituants dans les sites  $\text{A}^{n+}$ ,  $\text{M}^{n+}$  or  $\text{X}^{n+}$  sites

☞ **Très bons conducteurs ioniques** et faibles conducteurs électriques : délocalisation électronique -M-O-M- est impossible car les octaèdres sont isolés par des tétraèdres  $\text{XO}_4$

Les ions  $\text{Na}^+$  occupent des sites prismatiques trigonaux et octaédriques

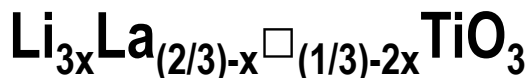
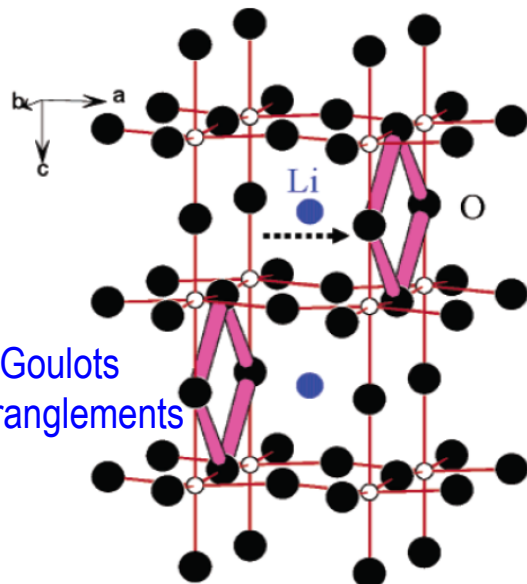




# Les grandes familles de conducteurs ioniques

## □ Les Perovskites

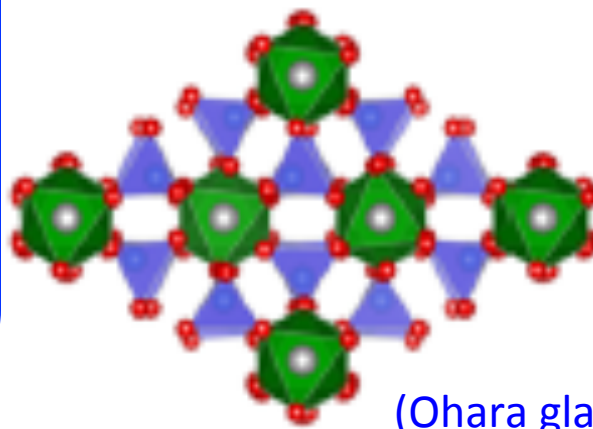
( $ABO_3$ ) : **LLTO**



$\sigma = 2 \times 10^{-3} \text{ S/cm at RT}$

## □ Type-Nasicon

$LiA_2(PO_4)_3$  : **LATP**



(Ohara glass)

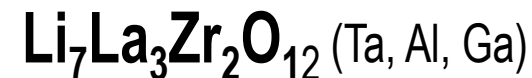
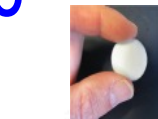
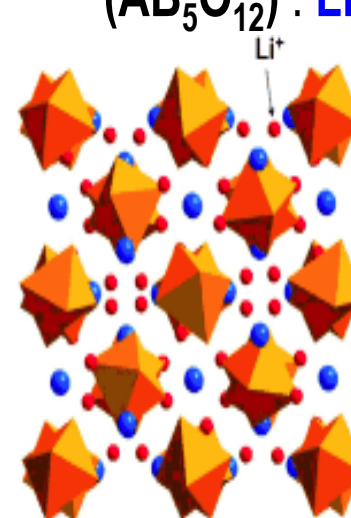


$\sigma = 3 \times 10^{-3} \text{ S/cm at RT}$

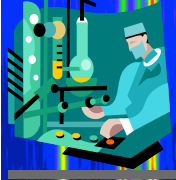
**LISICON**

## □ Les Grenats

( $AB_5O_{12}$ ) : **LLZO**

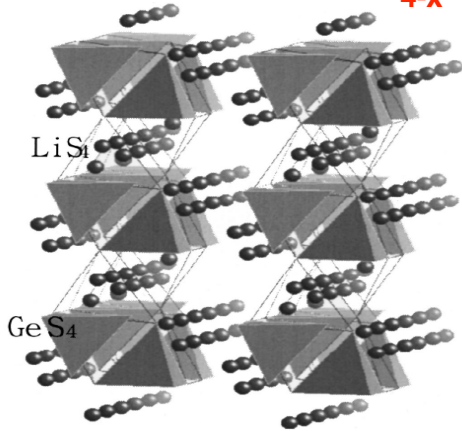


$\sigma = 1 \times 10^{-3} \text{ S/cm at RT}$



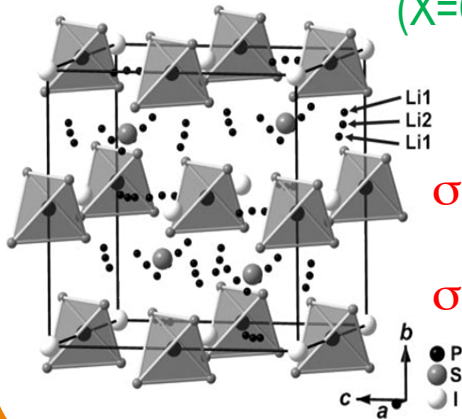
# Autres grandes familles de conducteurs ioniques: Les sulfures

## Thio-LISICON: $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-y}\text{P}_y\text{S}_4$



$\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ ,  $\sigma = 5 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$

## ARGYRODITE: $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ (X=Cl, Br ou I)



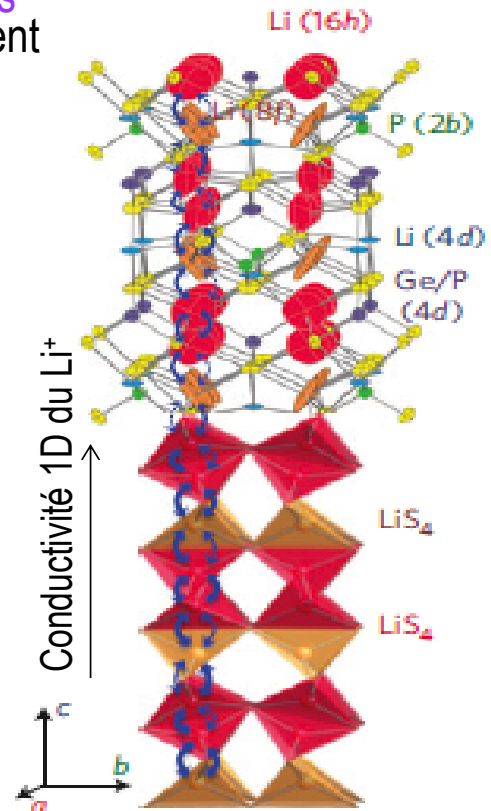
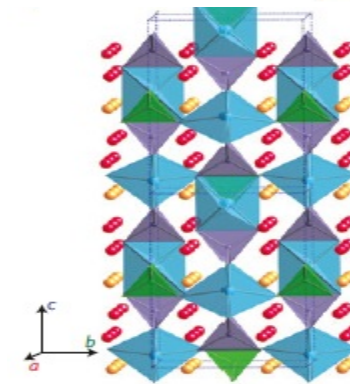
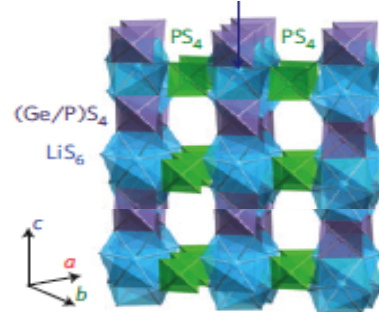
$\sigma = 1 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$



$\sigma = 3 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$

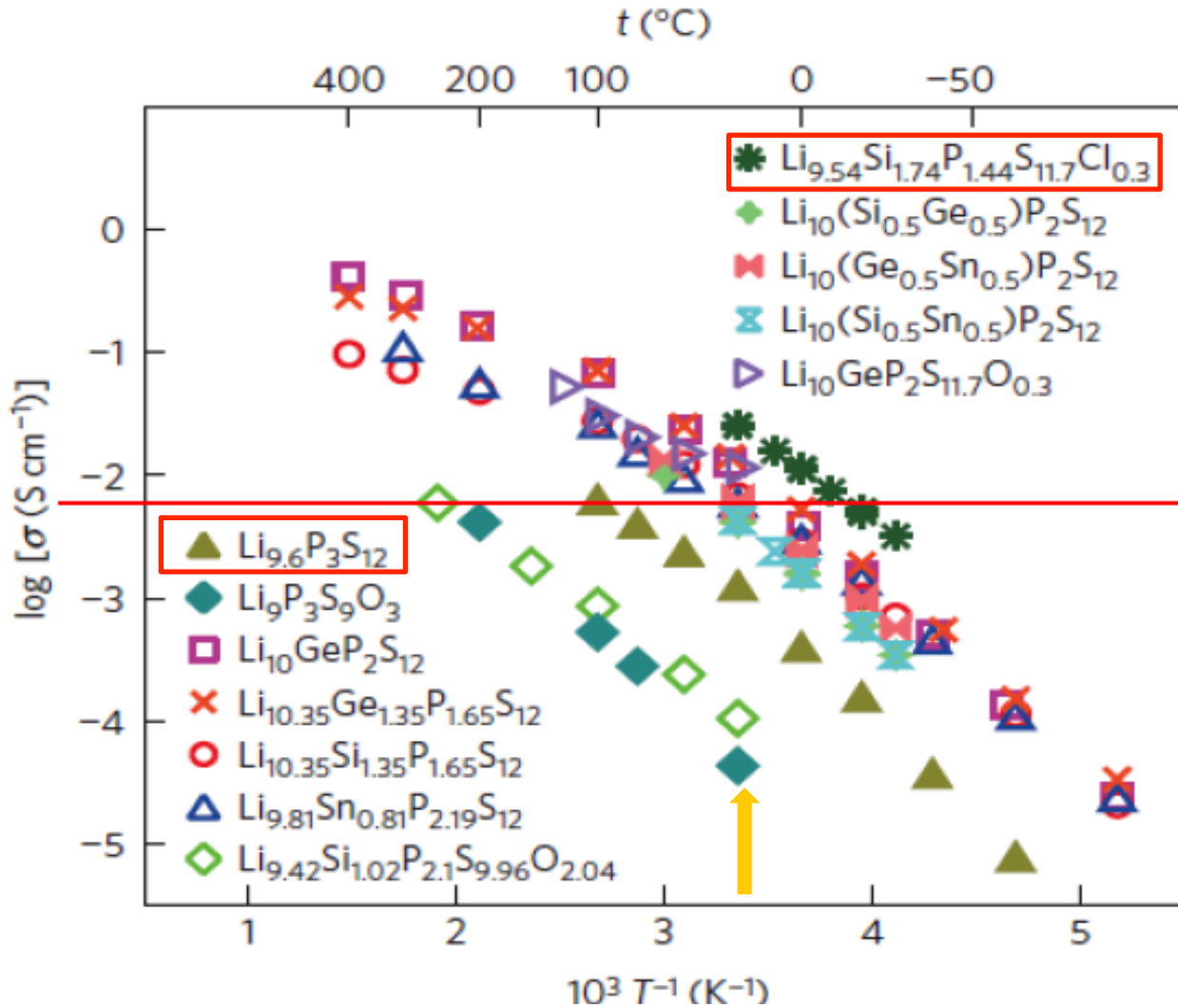
## $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (Etape clé)

$(\text{Ge}_{0.5}\text{P}_{0.5})\text{S}_4$  tétraèdres  
et  $\text{LiS}_6$  octaèdres forment  
des chaînes 1D.



•  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ :  $1 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$ .

# Beaucoup de substitutions chimiques au niveau de $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS)



**Ge** par **Si**, **Sn**  
**S** par **Cl** ou **O**

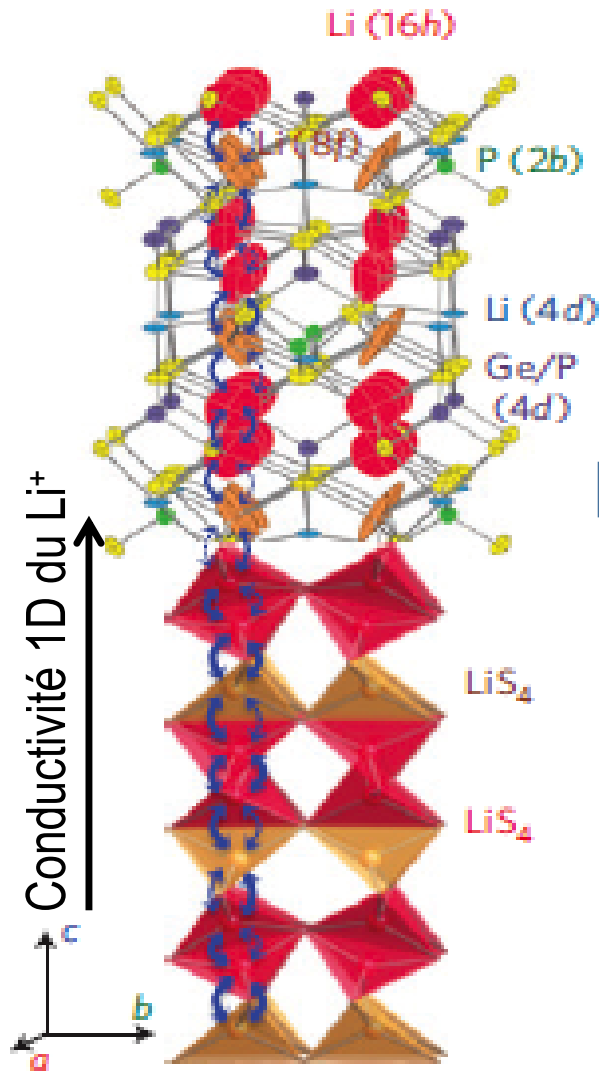
Electrolytes:  
 $\sigma$  varie de  
 $10^{-3}$ - $10^{-2}$   $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$   
a RT

La famille des électrolytes solides LGPS a une conductivité ionique élevée comparable aux électrolytes organiques liquides traditionnels

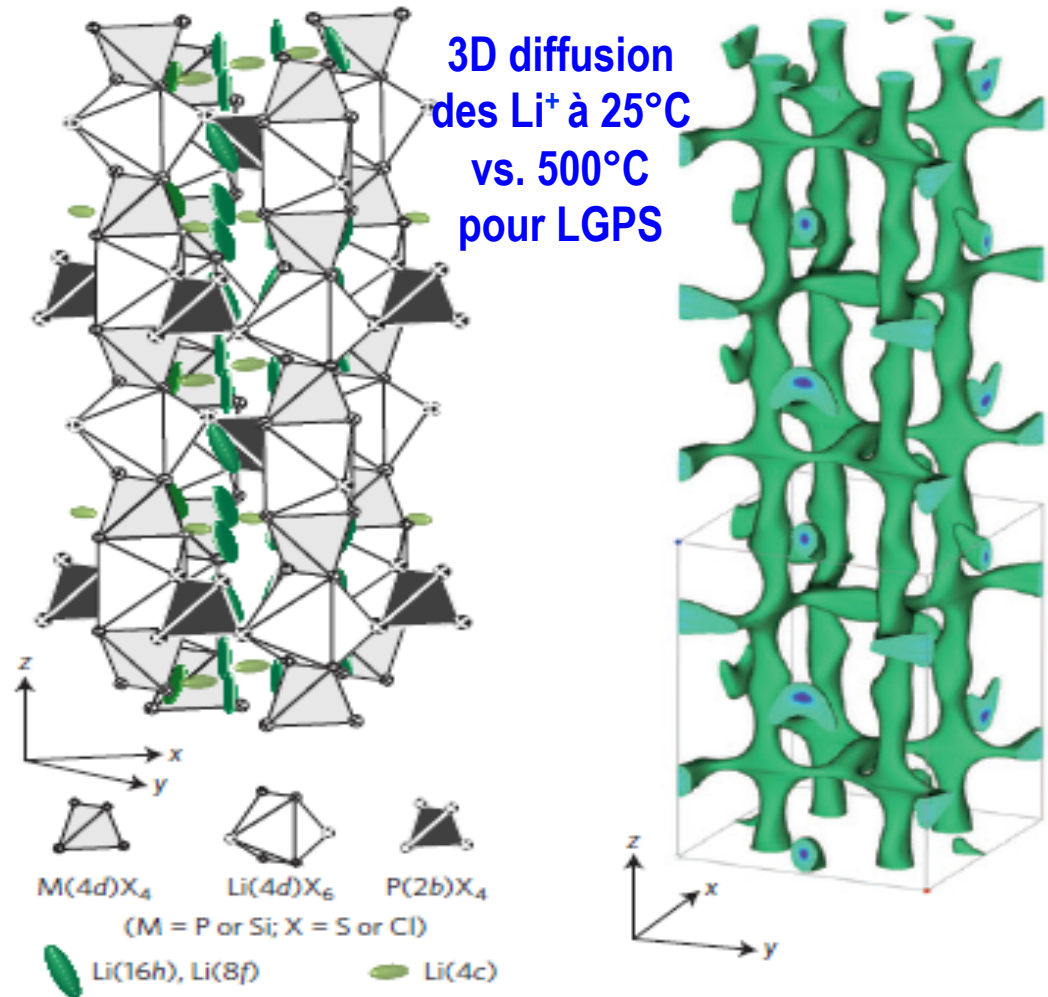


# Structure de $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ vs $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$

## □ Structure de LGPS



## □ Structure de $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$

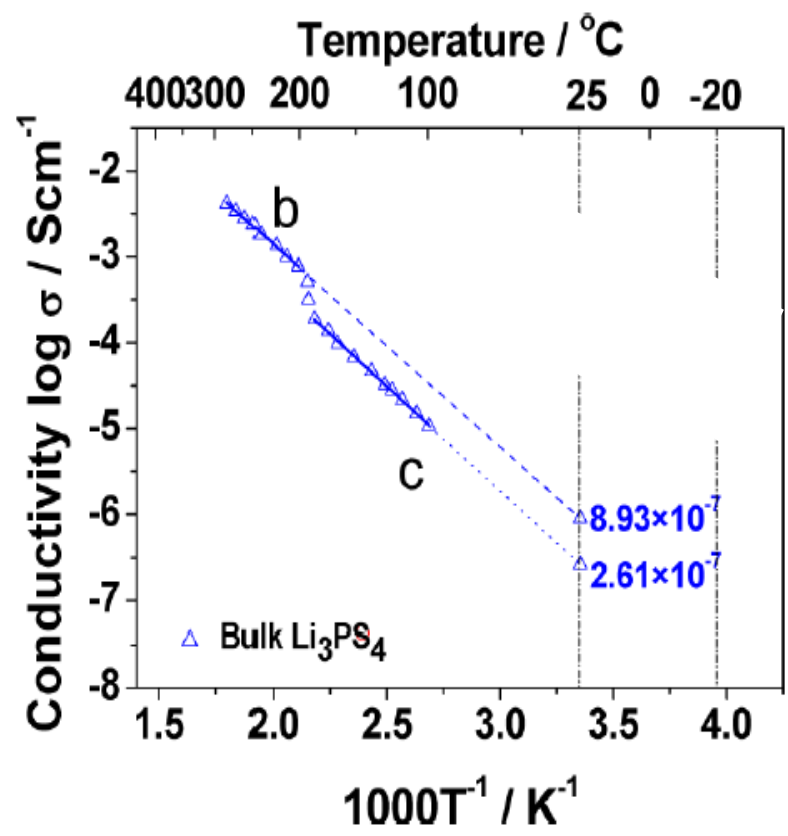
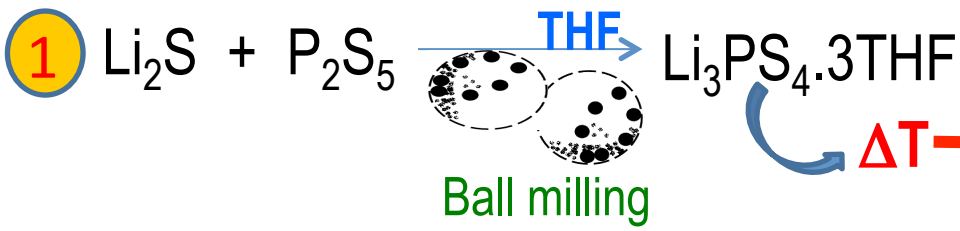


$\sigma = 25\text{mS.cm}^{-1}$  à 25°C: " le record "

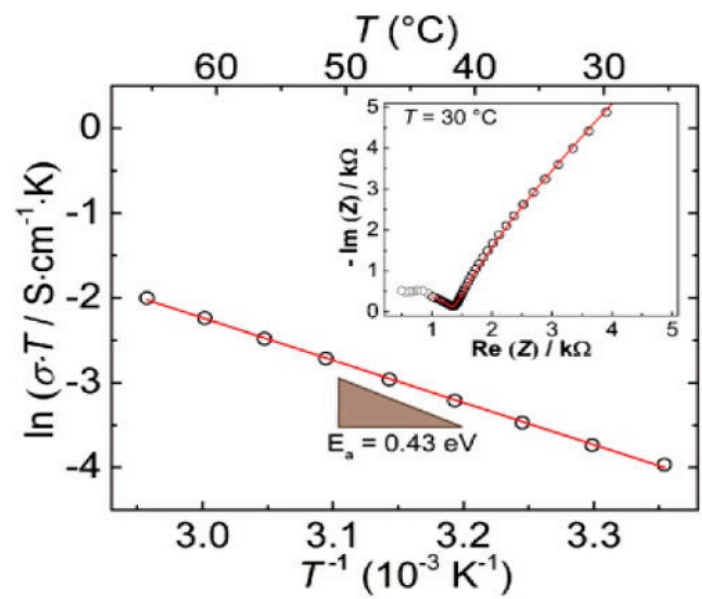
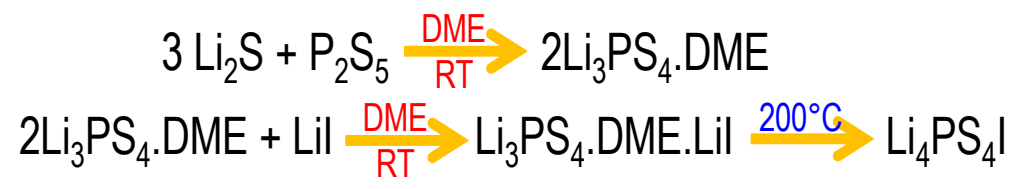


# Conductivité ionique élevée dans $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ : effet de la taille des particules voire de la composition

Nouvelle direction de synthèse;



2 Injection d'élément polarisant (I)

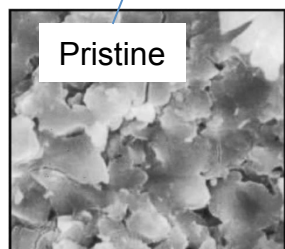
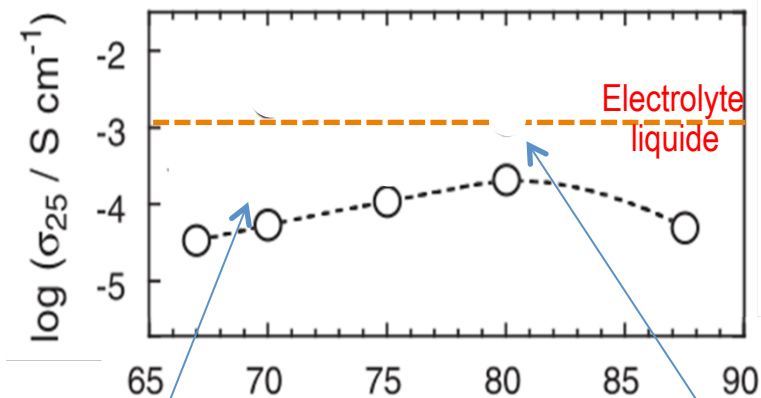


**Li<sub>4</sub>PS<sub>4</sub>I**

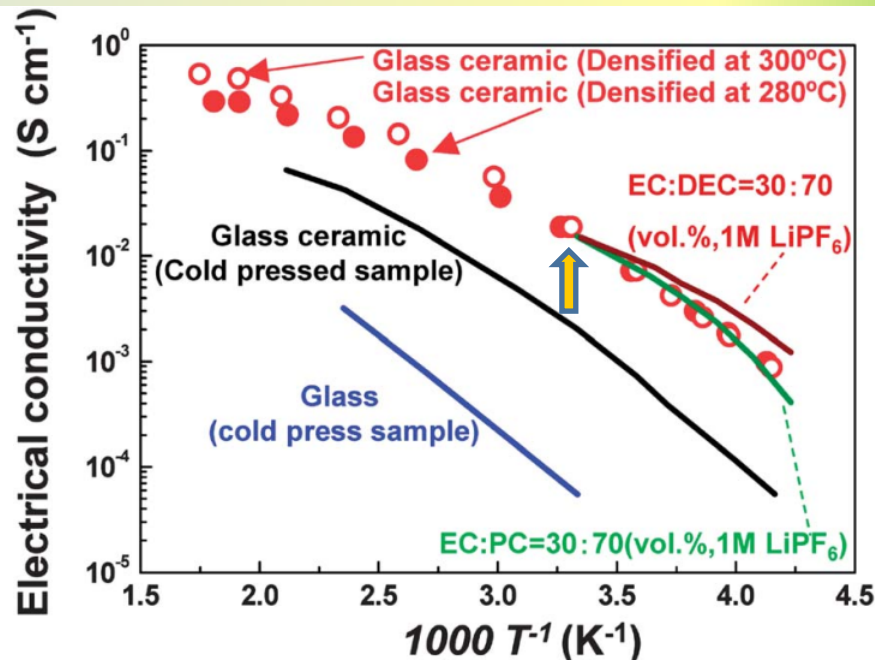
$\sigma = 1.2 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$

# Le système $\text{Li}_2\text{S}\cdot\text{P}_2\text{S}_5$ : un excellent terrain de jeu pour des électrolytes amorphes voire cristallins

Traitement à  $T > T_c$  ( $\sim 200^\circ\text{C}$ )

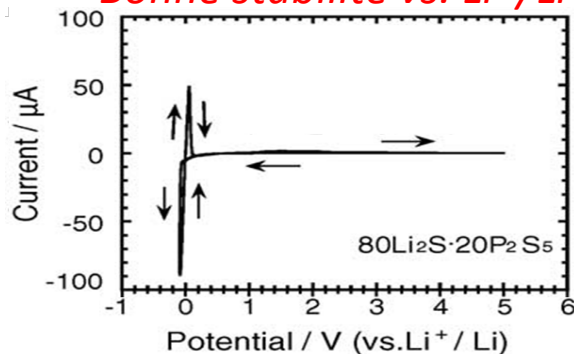


Mol%  $\text{Li}_2\text{S}$

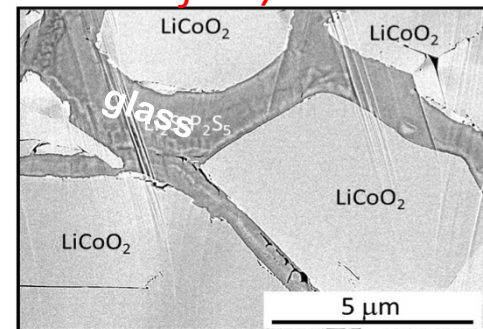


$\sigma_{\text{RT}} = 1.7 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1} \geq \text{LGPS}$

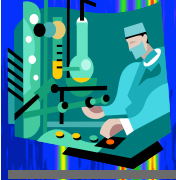
Bonne stabilité vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$



Bonne interface/mouillabilité



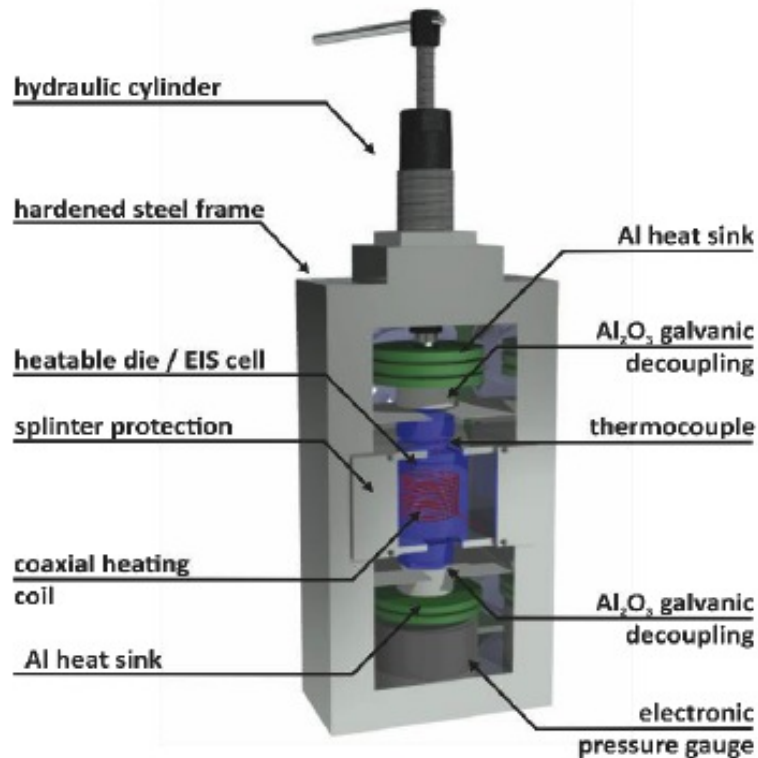
L'origine d'une telle conductivité est encore la source de nombreuses spéculations ...



# Autres phases intéressantes parmi le système $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$

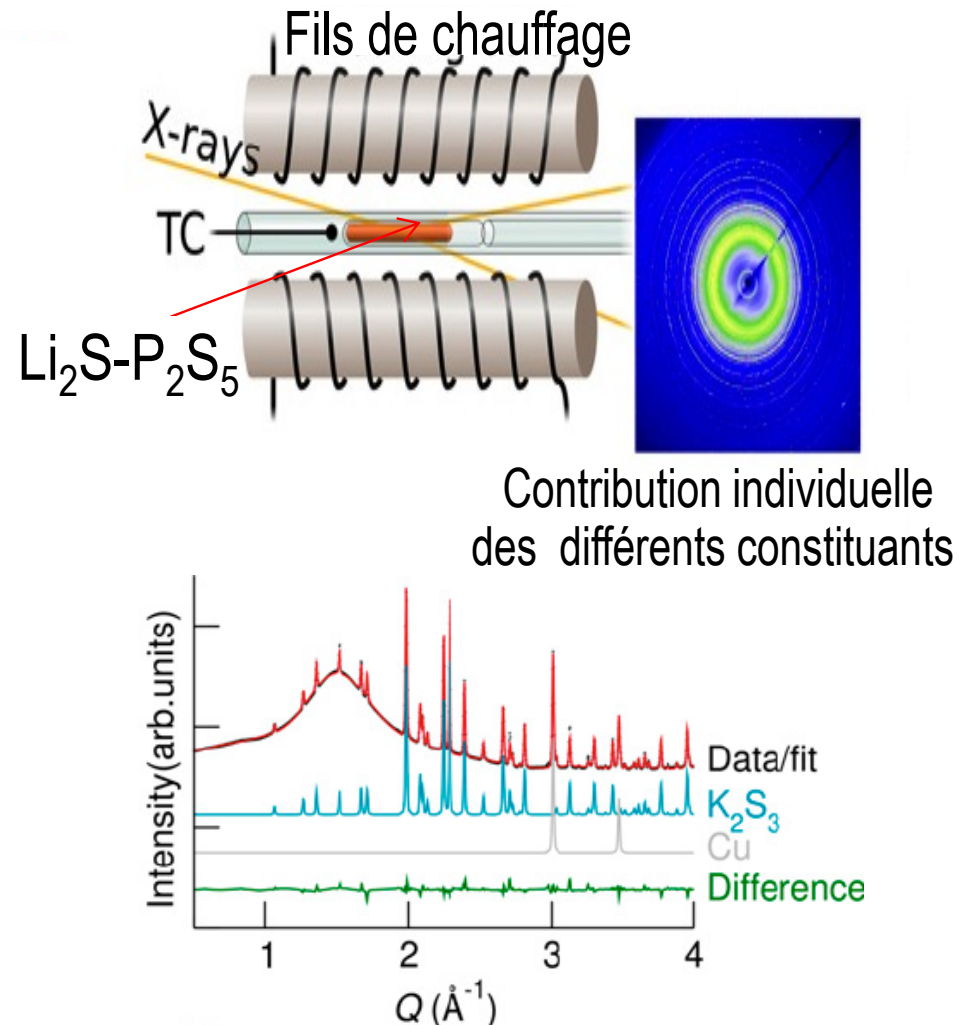


- Cellule permettant de faire des mesures *in situ* de température, pression et impédance

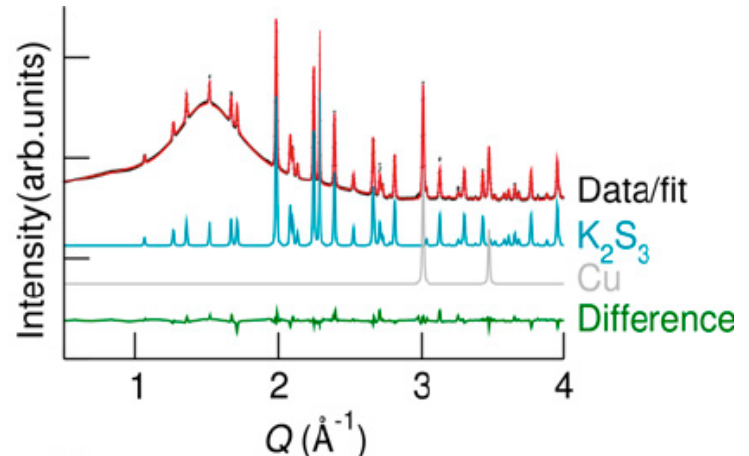


Etablissement de diagrammes  
(Température, Résistance, Pression)

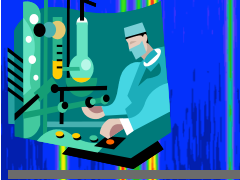
- Diffraction XRD au synchrotron pour suivre les mécanismes de formation de verres



Contribution individuelle  
des différents constituants

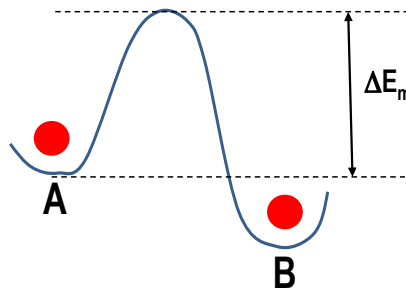






Rationalisation des conduction  
ioniques élevées dans les sulfures :  
***Principes de conception***

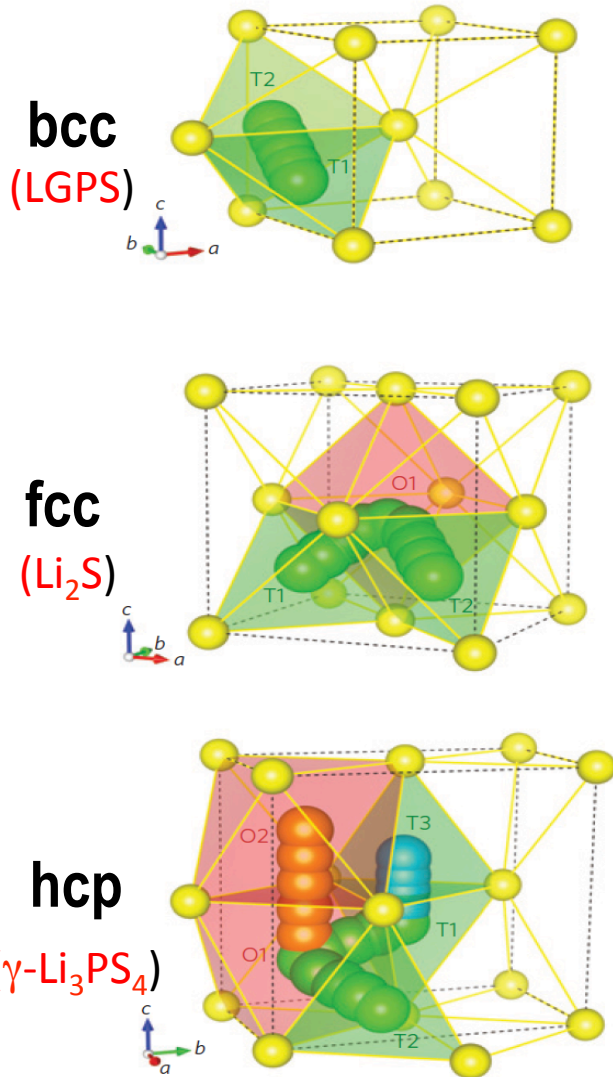
→ La diffusion ionique repose sur la migration d'un cation entre sites stables via une barrière énergétique



→ Topologie de ces sites dans les bons conducteurs ioniques

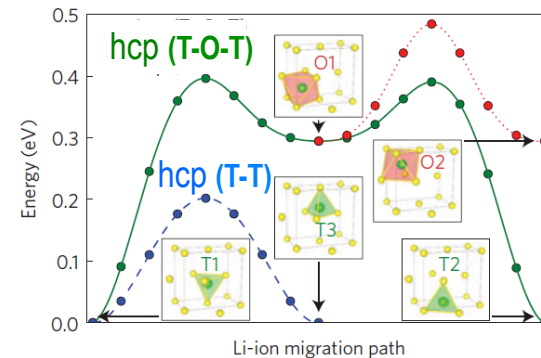
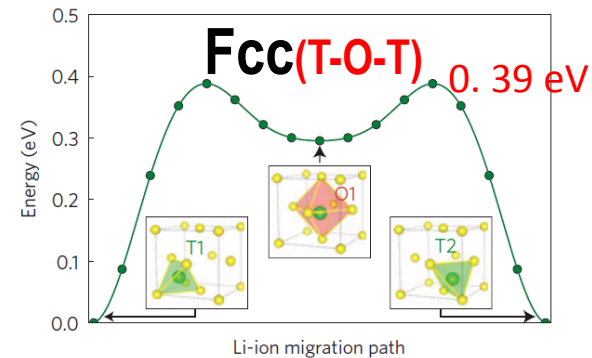
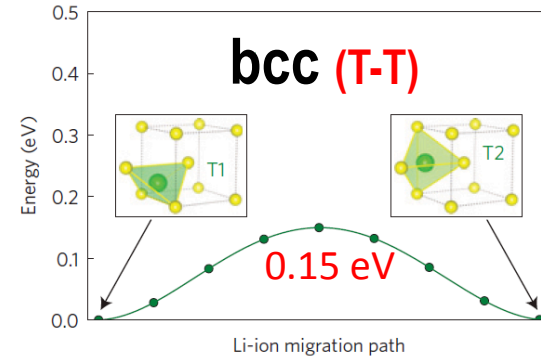
# Principe de conception de conducteurs ioniques à base de S

## ➤ Chemin de migration des ions $\text{Li}^+$

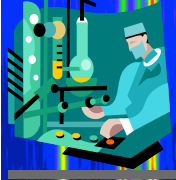


Topologie  
du réseau  
anionique

## ➤ Energies des différents chemins

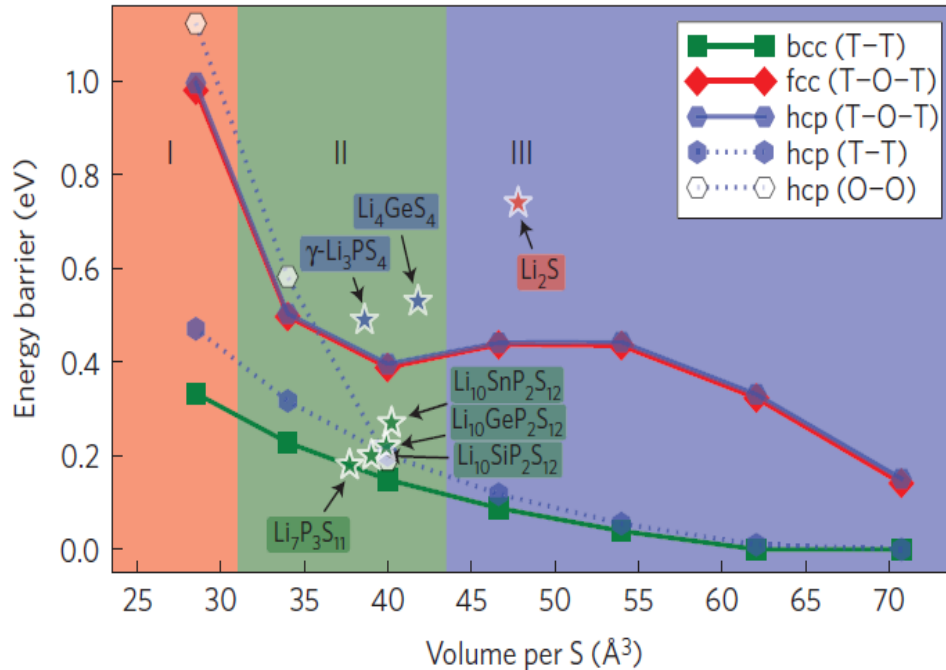


Bienfaits  
du réseau  
bcc pour  
la diffusion  
du  $\text{Li}^+$



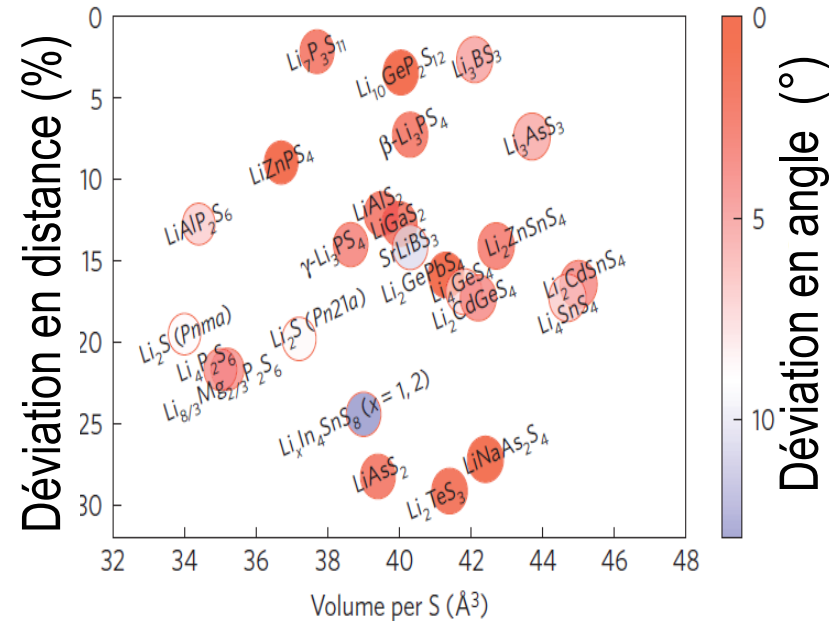
# Principe de conception de conducteurs ioniques à base de S

□ Effet du  $V(\text{Å}^3)$  part atome de S sur  $\Delta E_{\text{act}}$ .



Réseaux d'anions bcc de S sont meilleurs pour la diffusion du Li en raison d'une faible barrière énergétique

□ Récapitulatif de structures à base de Li et S ramenées au réseau bcc



Réseaux bcc sont très limités vs fcc et hcp

**Généralisation**

- ▶ Structures LiOCl / LiOBr adoptent un réseau bcc d'anions
- ▶ Conducteurs  $\alpha(\text{Ag}(\text{Cu})\text{I})$  ont un réseau bcc
- ▶ Exception Argyrodite **Li<sub>7</sub>PS<sub>6</sub>**



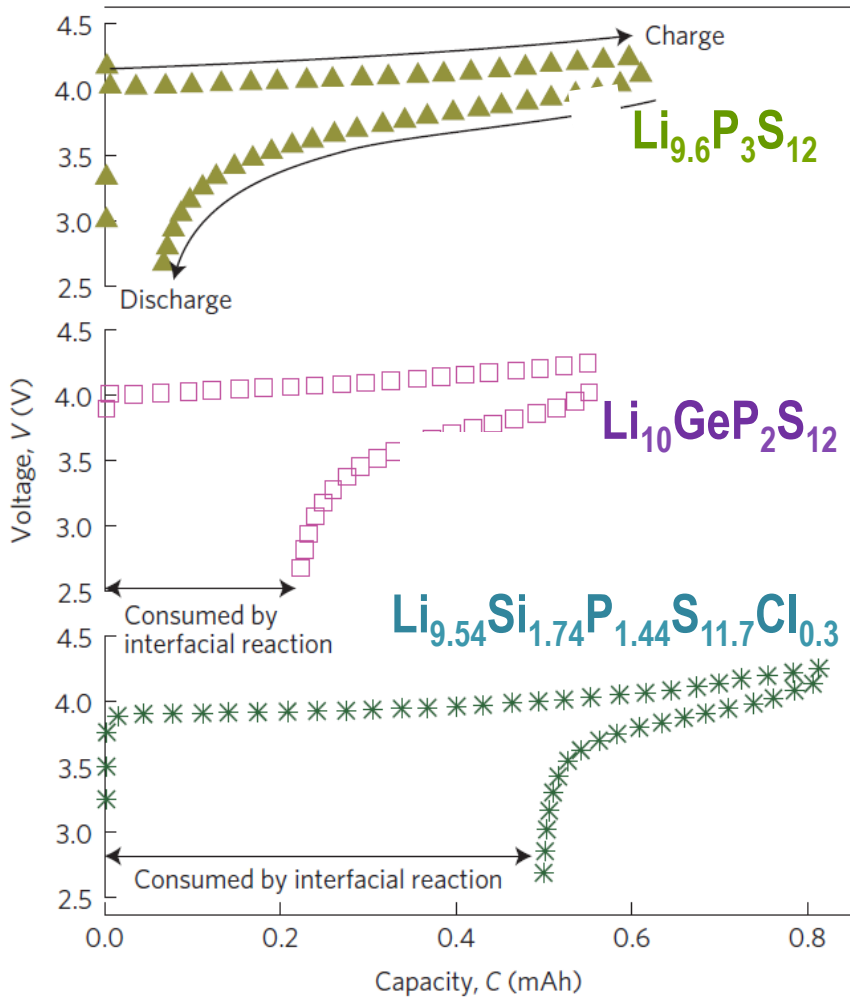
Les conducteurs ioniques et leurs  
stabilité chimique/électrochimique versus Li

***Les interfaces***

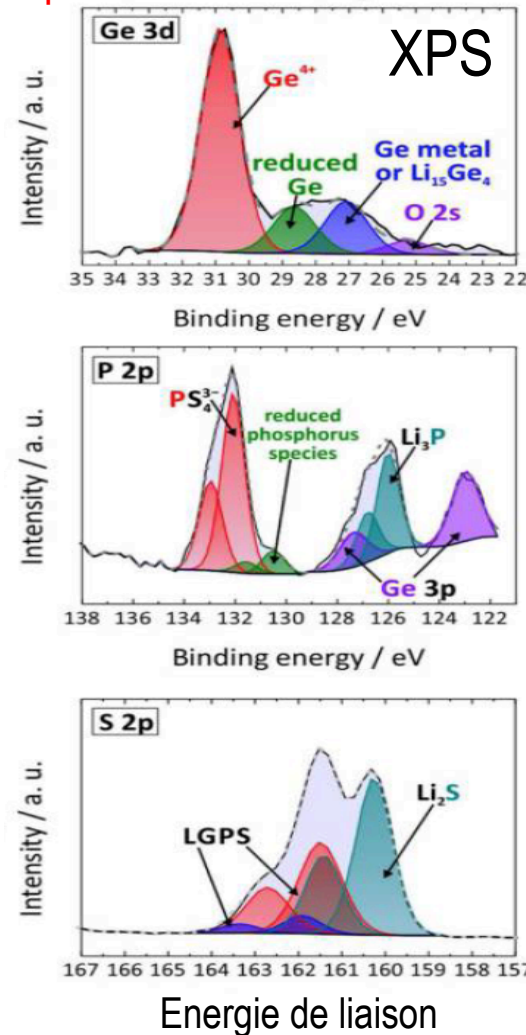


# Les batteries tout solide: réaction aux interfaces

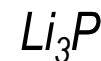
## LiCoO<sub>2</sub> / Electrolyte solide / Li



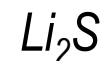
## Après réaction vis-à-vis du Li



+

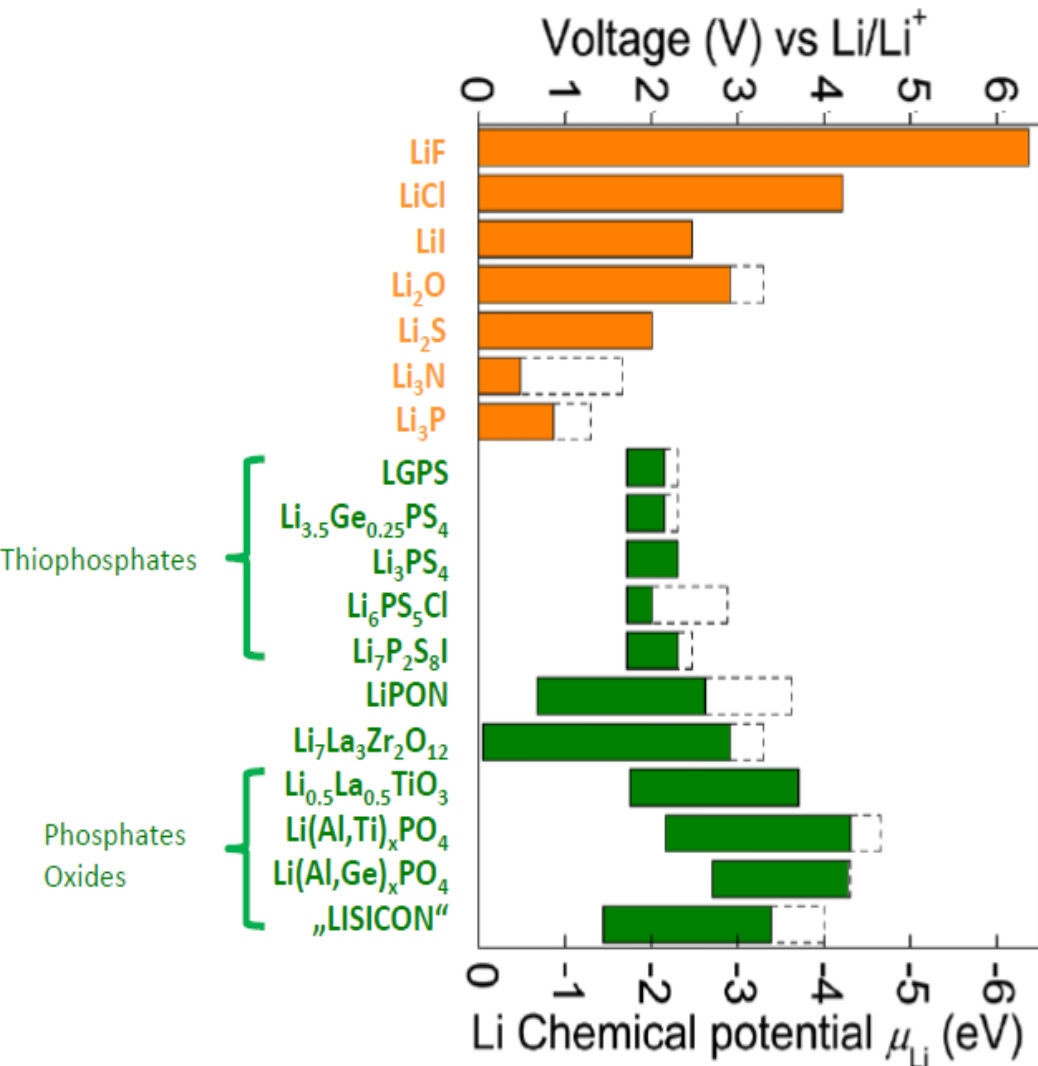
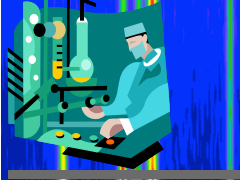


+



Li<sub>9.54</sub>Si<sub>1.74</sub>P<sub>1.44</sub>S<sub>11.7</sub>Cl<sub>0.3</sub> est le meilleur conducteur ionique mais pas stable à bas potentiel

# Le problème de l'interface avec le Li métal: thermodynamique vs. cinétique



→ La plupart des électrolytes solides ne sont pas stables vis à vis du Li<sup>+</sup>

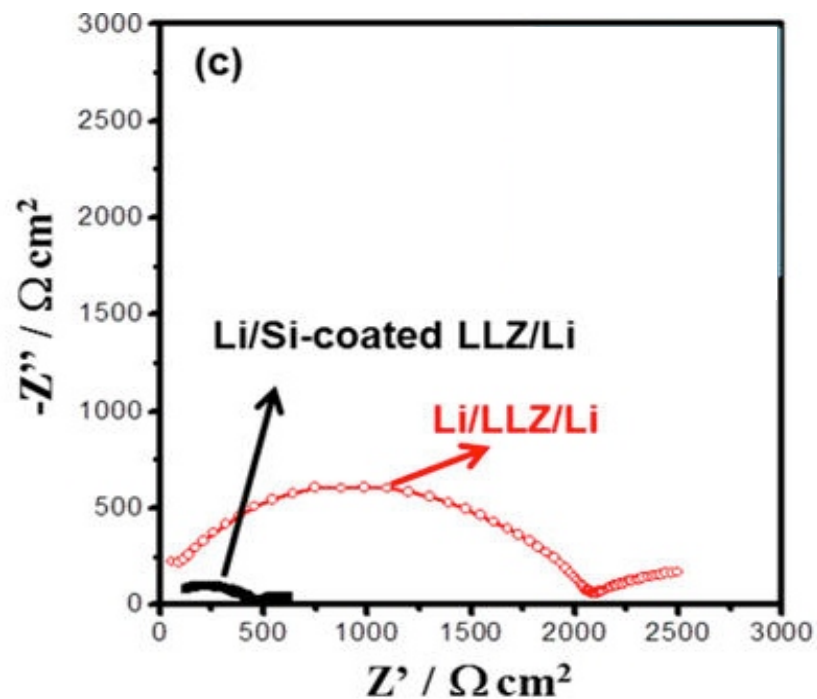
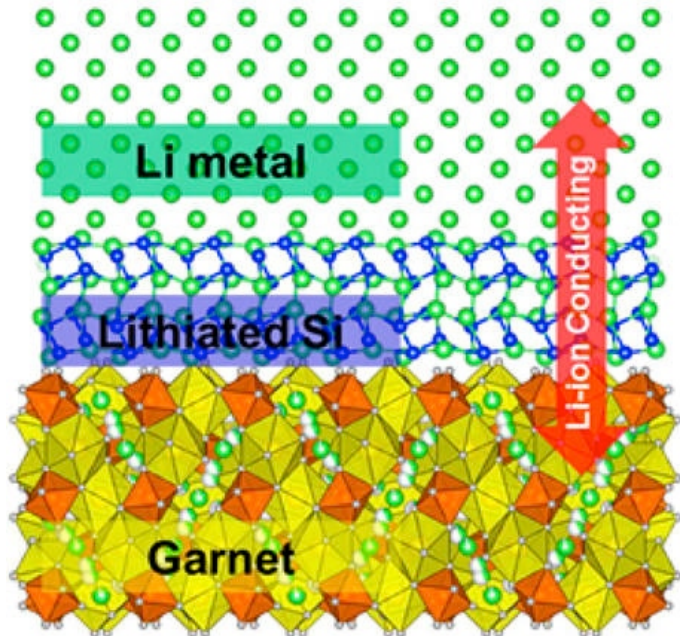
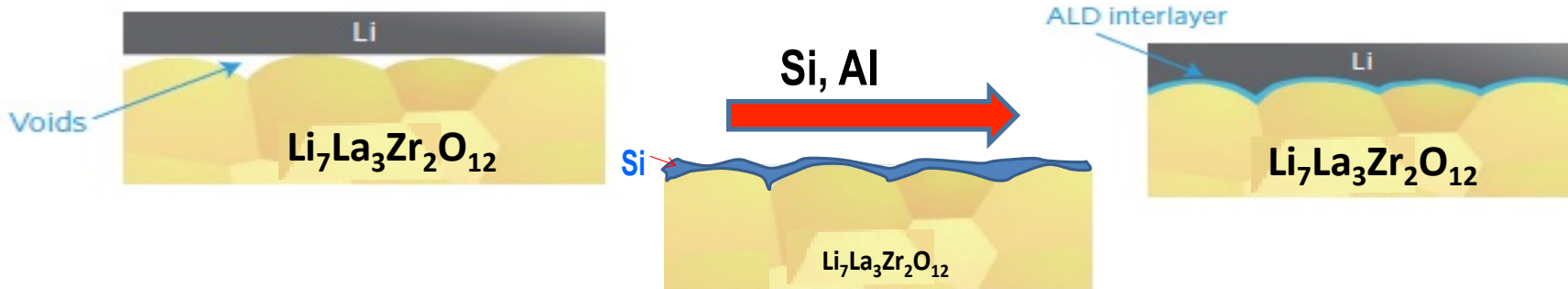
→ Si stabilité il y a, elle résulte de la cinétique lente des réactions de décomposition aux interfaces

→ La passivation aux interfaces est à l'origine de la stabilité de l'électrolyte



**Ingénierie de l'interface est ESSENTIELLE pour augmenter la stabilité de l'électrolyte**

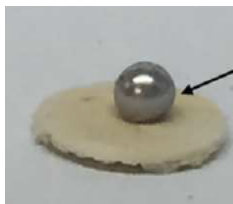
# Combattre l'interface Li / électrolyte à l'état solide



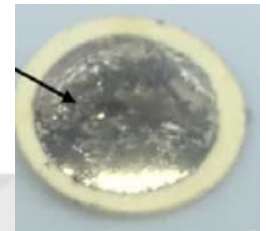
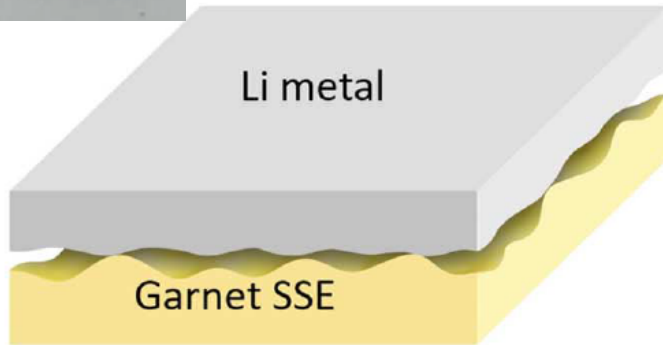
Transition d'une surface lithiophobe à une surface lithiophile conduit à une diminution drastique de la résistance d'interface



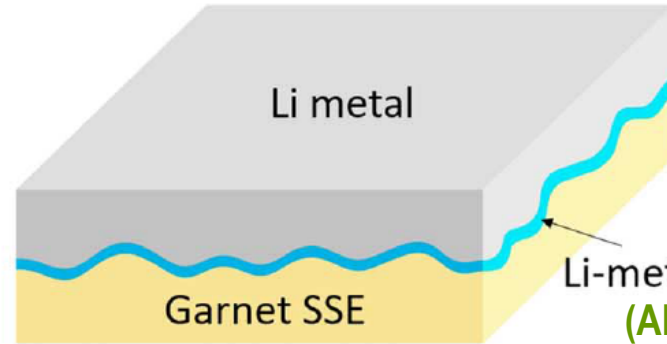
# Combattre l'interface Li / électrolyte à l'état solide



Mauvaise mouillabilité du lithium



Bonne mouillabilité du lithium

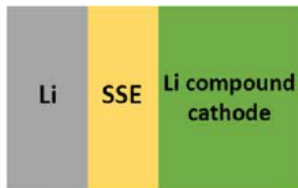


Li-metal alloy (Al, Sn, ...)



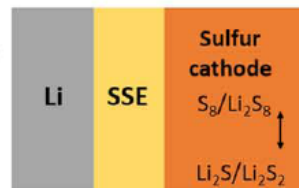
Hybrid solid-liquid Li-O<sub>2</sub> battery

Hybrid solid-liquid Li-ion battery



• No Li metal corrosion

Hybrid solid-liquid Li-S battery



• No shuttling effect



• No Li metal oxidation

All-solid-state system

Hybrid solid-liquid system

Liquid system





# **Assemblage des batteries tout solide**

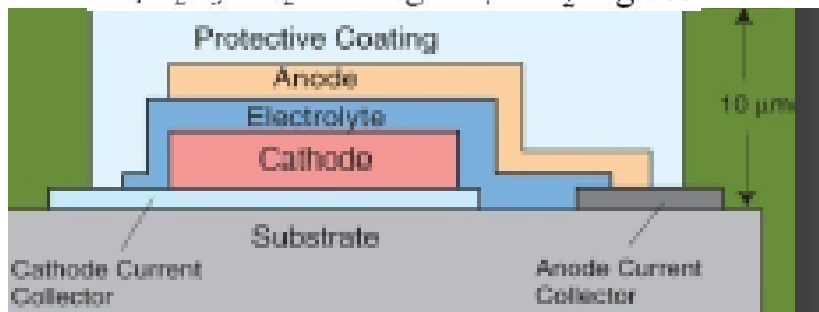


# Batteries tout solide: du micro au macro

## « Batteries tout solide »

### Micro-batteries

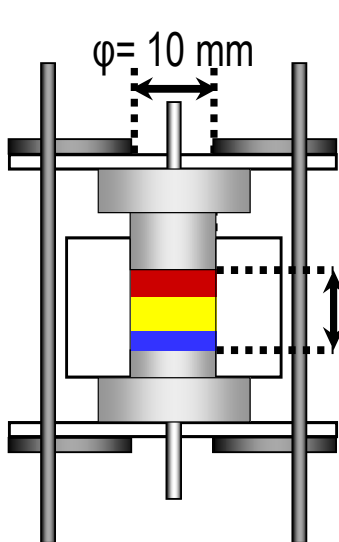
Li/P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>-Li<sub>2</sub>S-LiI glass/TiS<sub>2</sub> + glass



### Macro-batteries

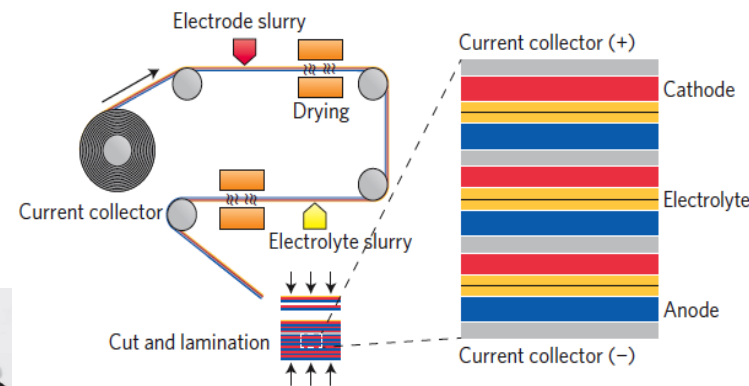
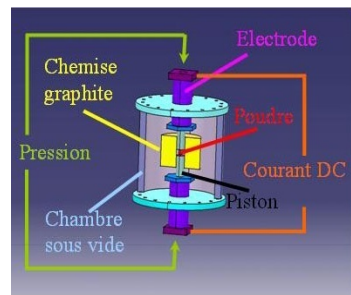
Haute densification  
(céramiques)

Autres  
(Déposition,  
pressage à chaud),



Echelle du  
laboratoire

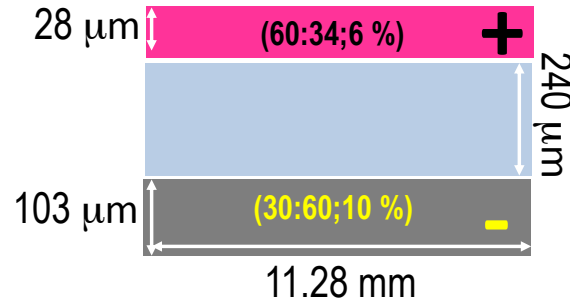
### Spark Plasma Sintering (SPS)



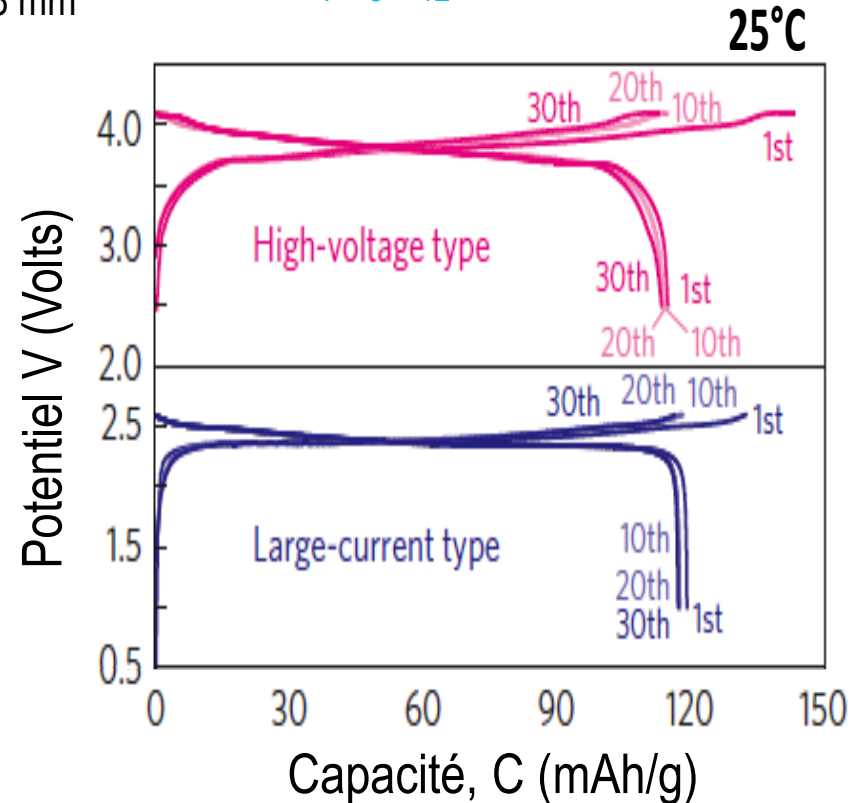
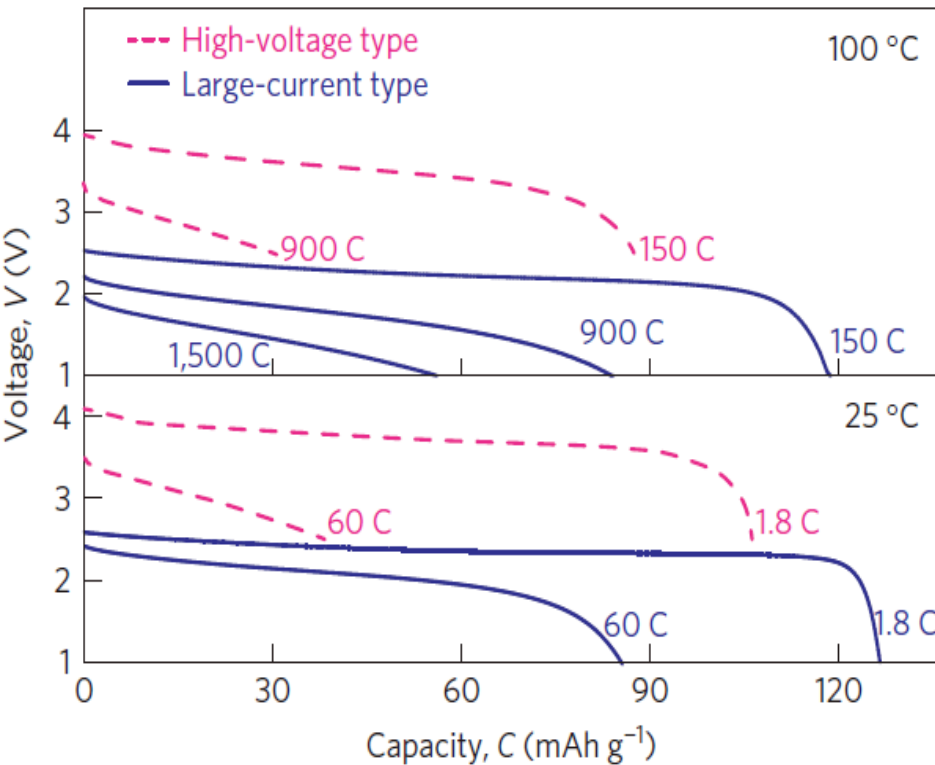
# Performances des batteries tout solide : état de l'art

## Batteries tout solide $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ou graphite

Type haut potentiel:  
 $\text{LiNbO}_3$  coated  $\text{LiCoO}_2$ /  
 $\text{Li}_{9.6}\text{P}_3\text{S}_{12}$ /  
 graphite

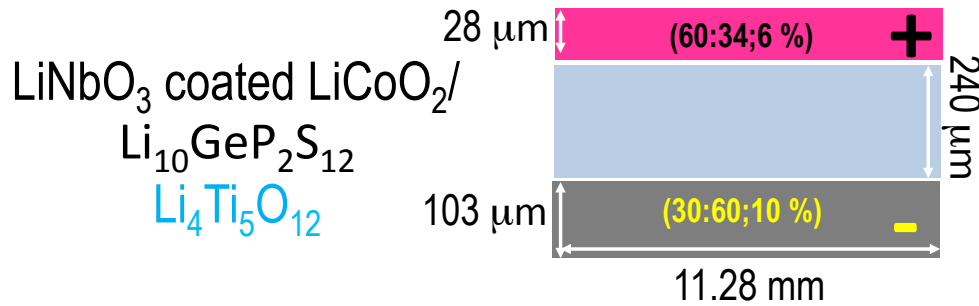


Type hauts courants:  
 $\text{LiNbO}_3$  coated  $\text{LiCoO}_2$ /  
 $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ /  
 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

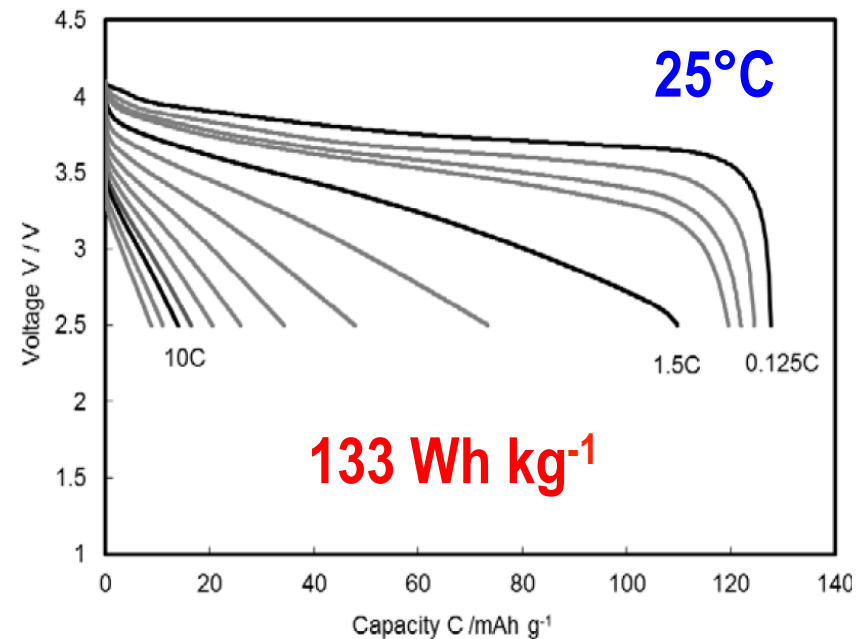
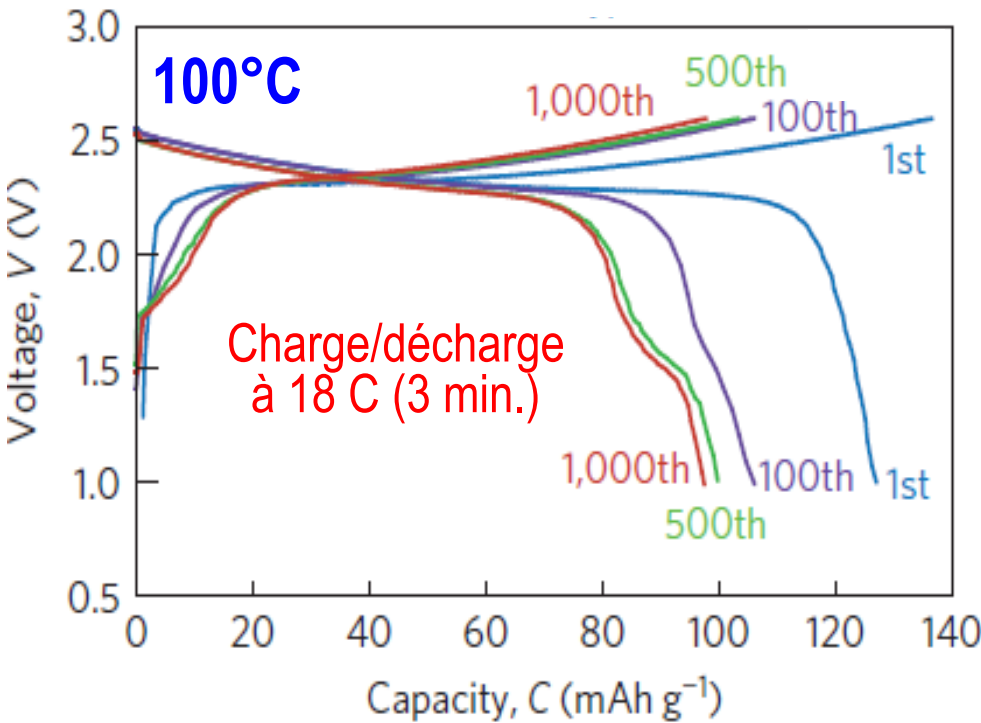
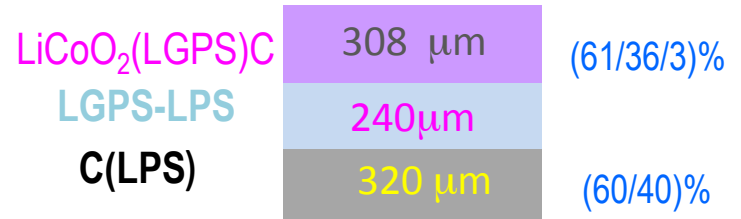




# Performances des batteries tout solide : état de l'art



Electrodes épaisses :

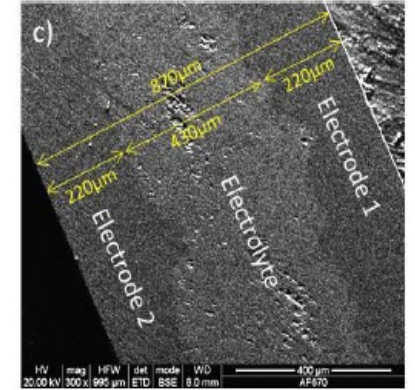
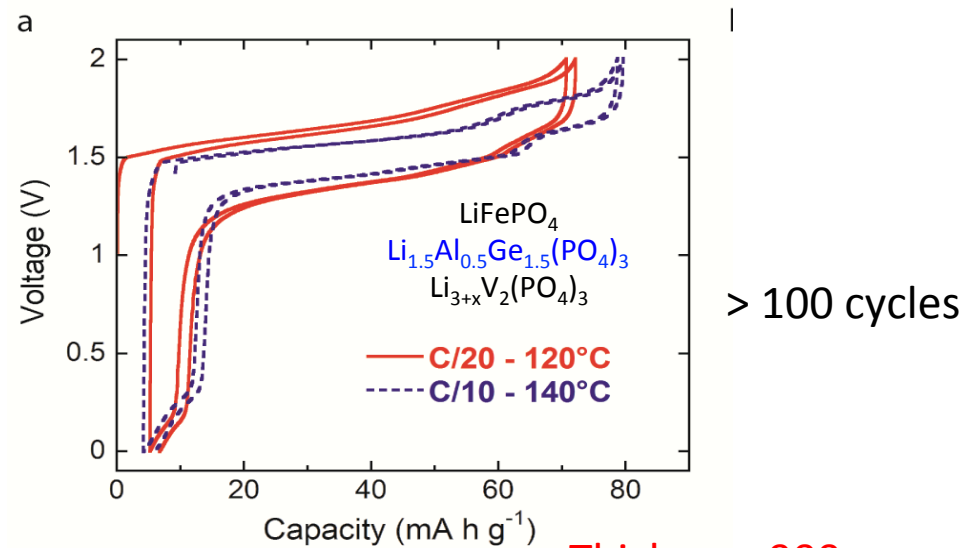
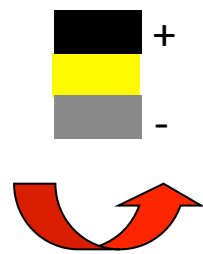
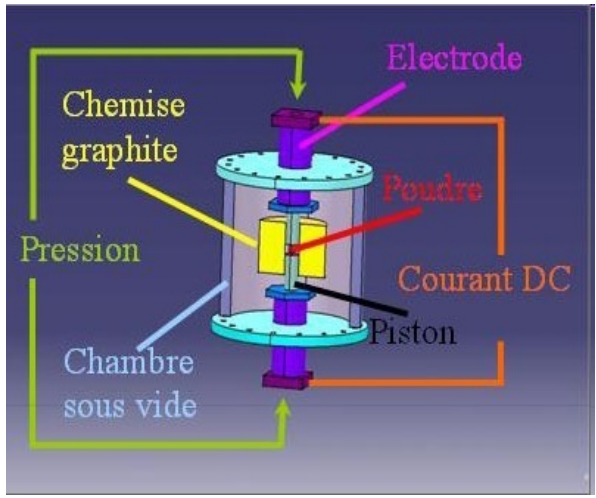


Résultats encourageants: Bien que des verrous technologies restent à lever, les batteries tout solides restent prometteuses

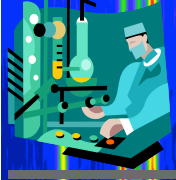
# Une autre approche pour l'assemblage de batteries tout solides



## ➤ Spark Plasma (SPS) synthesis

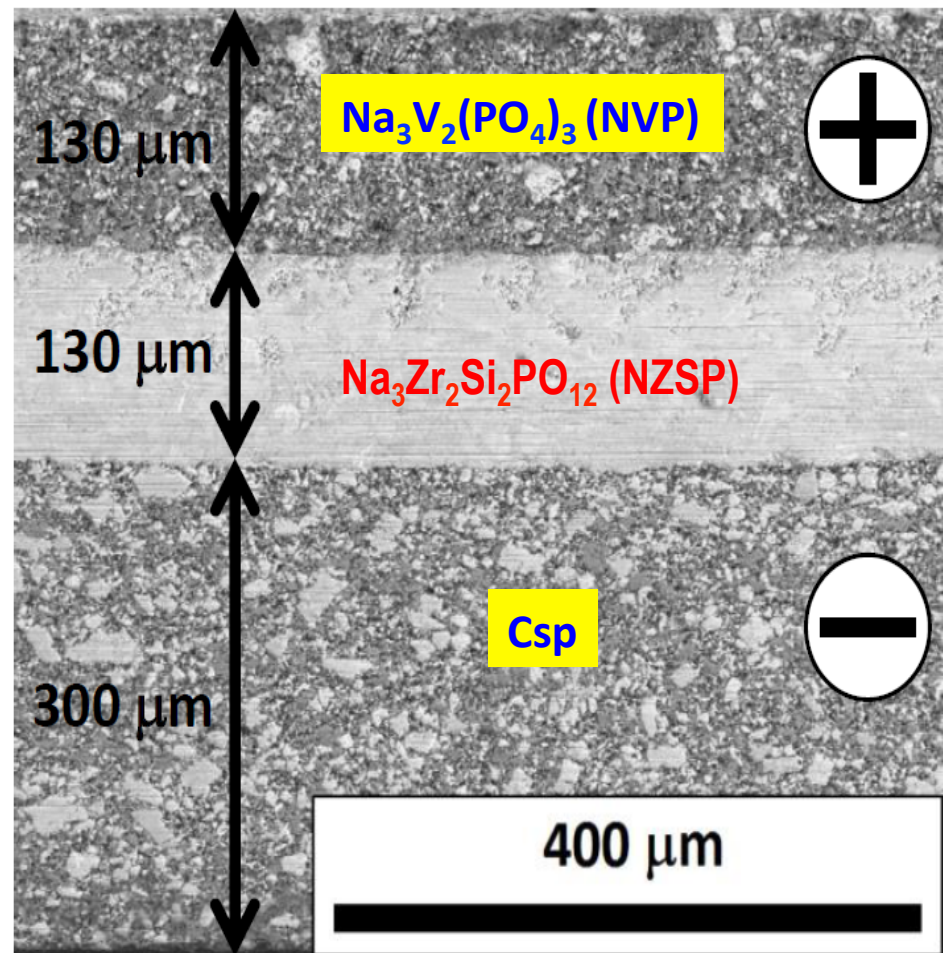
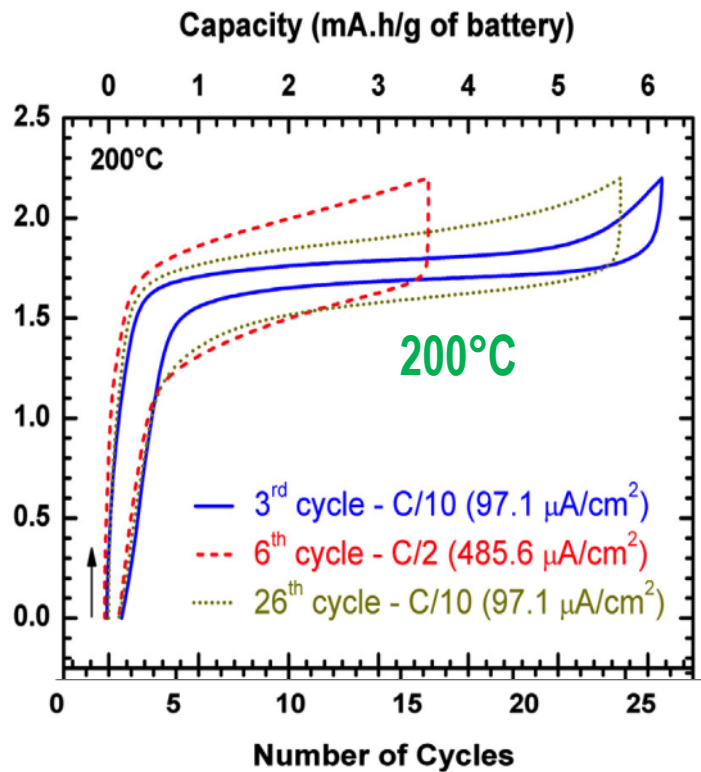


TEM cross-section

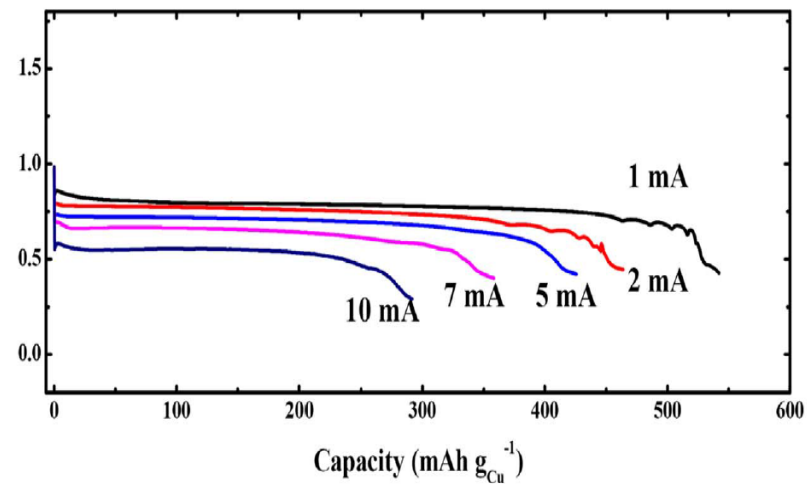
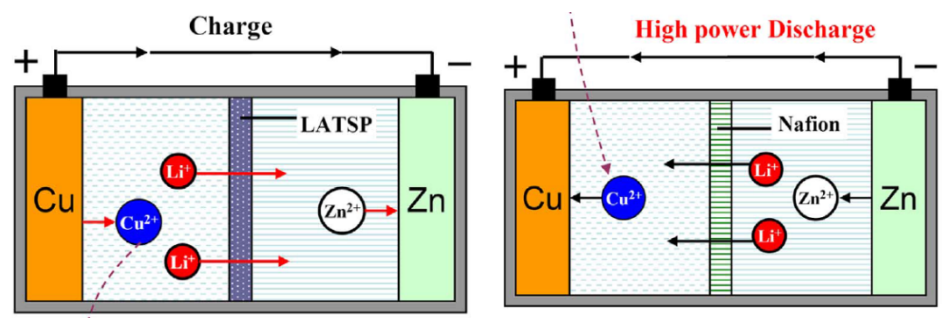
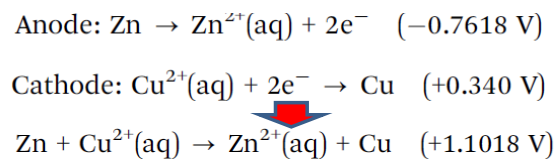
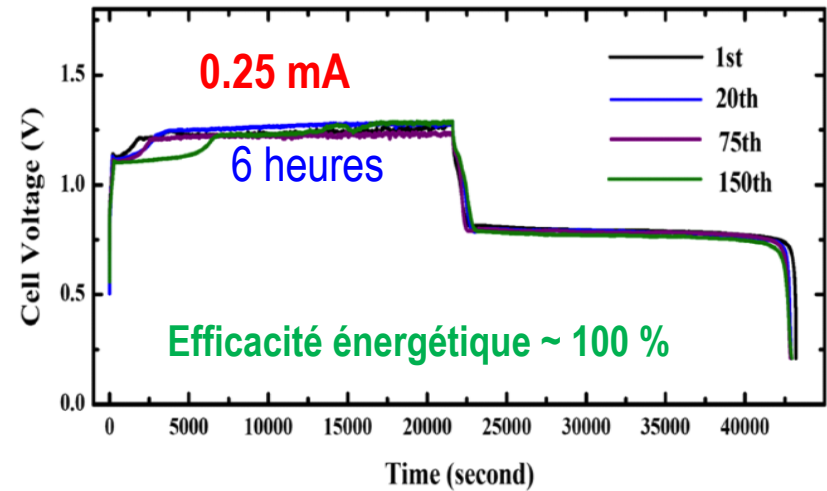
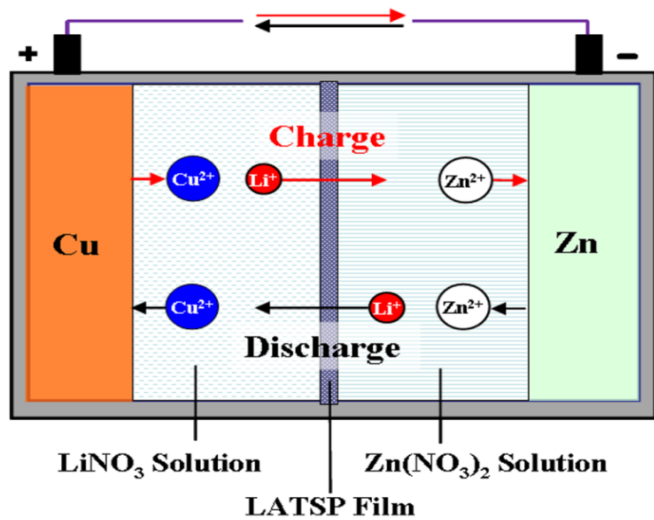


# Fabrication de batteries tout solide. Du Li au Na

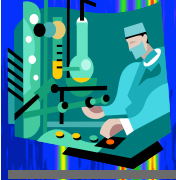
## Assembly by Spark Plasma Sintering (SPS)



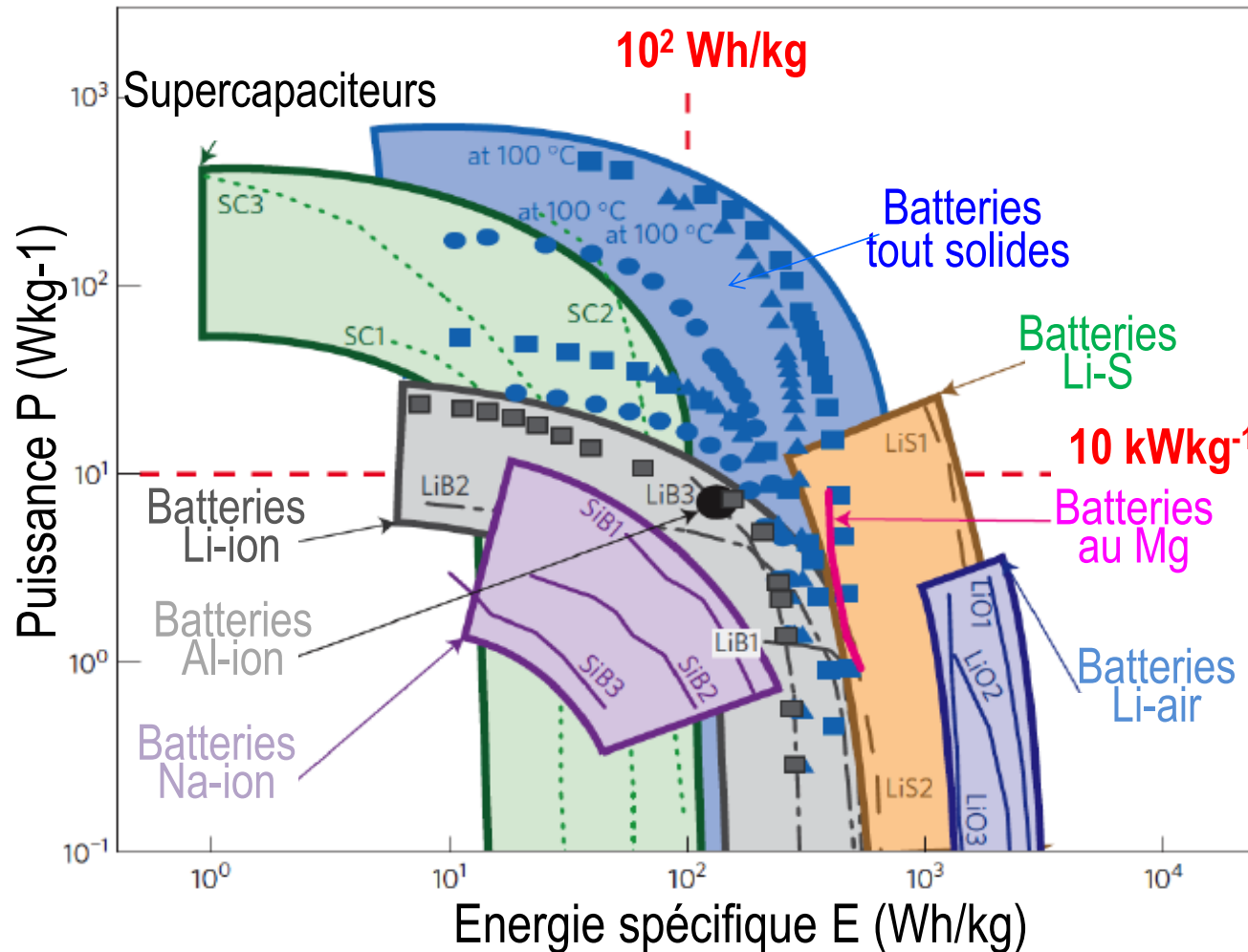
# Utilisation de membranes céramiques pour une pile Daniell Zn-Cu rechargeable



**68.3 Wh/kg théorique mais 34 Wh/kg est faisable expérimentalement**



# Analyse comparative du tout solide via le tracé de Ragone



Devons-nous faire confiance à ce diagramme?



**NON**



Avancées notoires mais les extrapolations sur la base de cellules boutons ne sont pas crédibles ...

**Est-ce que les conducteurs ioniques au soufre sont le meilleur choix ?**

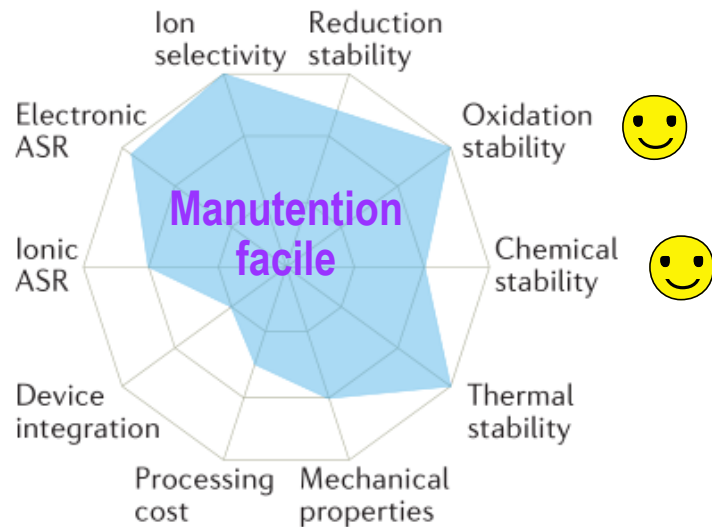




# Les oxydes vis-à-vis des sulfures: Les avantages et inconvénients

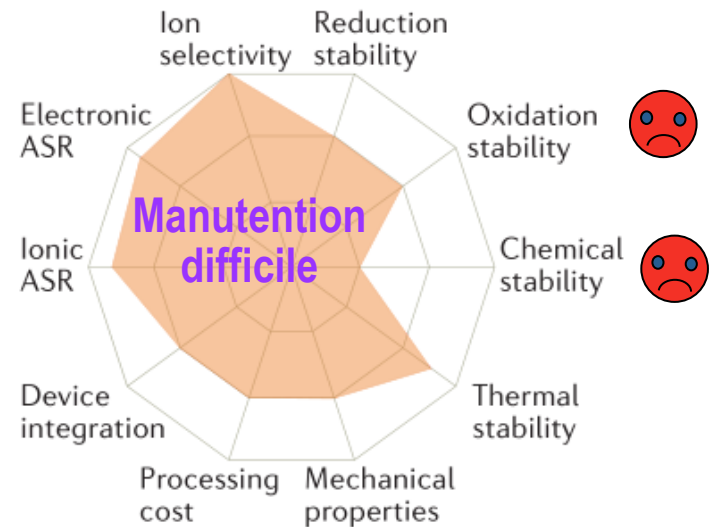
## OXYDES

$$\sigma_{RT} \sim 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$$



## SULFURES

$$\sigma_{RT} \sim 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$$



Mécaniquement "dur"

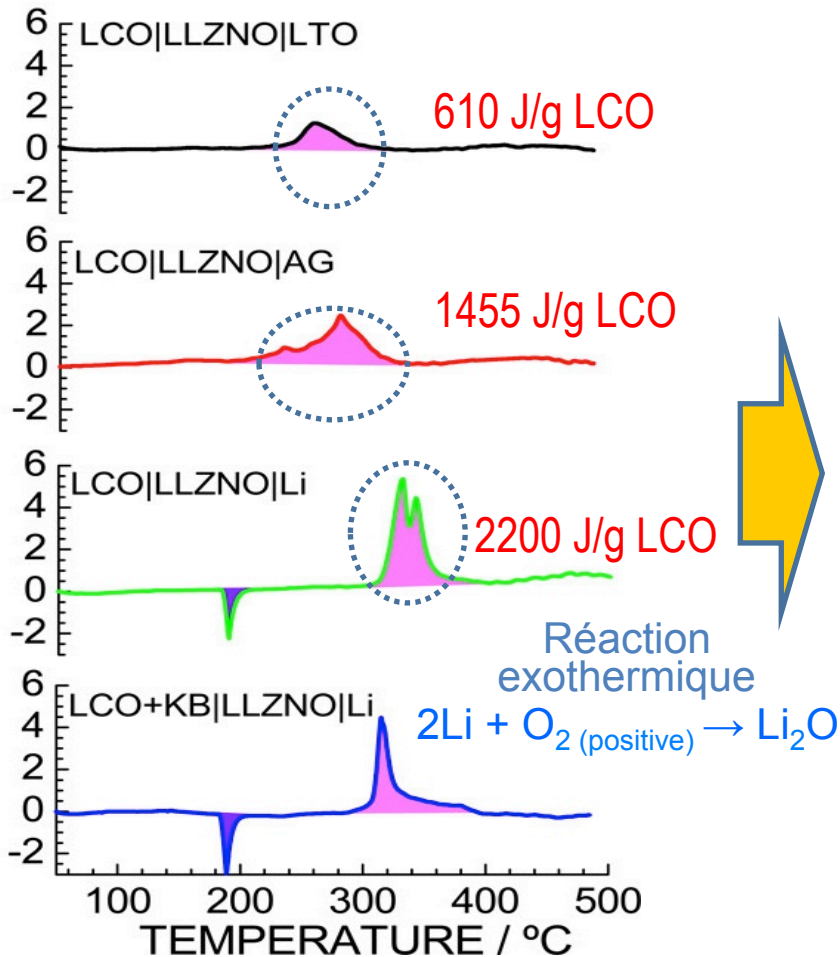
Faible module de "Young

Quelle place pour les oxysulfures malgré leur difficulté de stabilisation ?

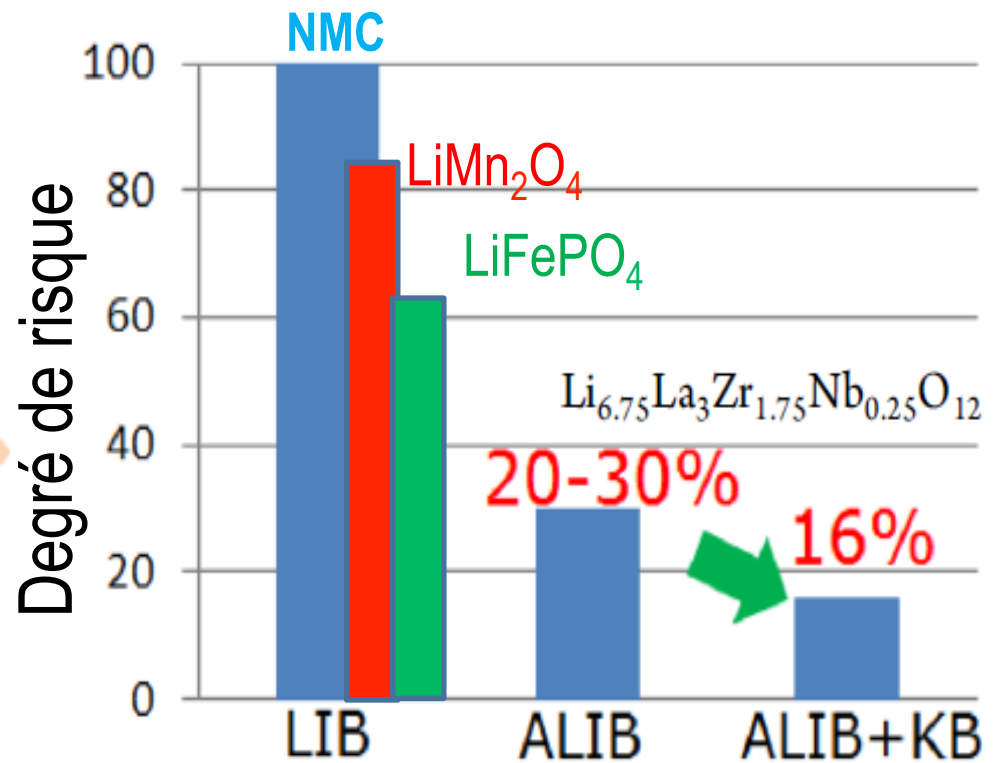
Les sulfures sont une niche d'opportunités, qui durera tant que l'on n'aura pas développé une chimie d'interface efficace pour les oxydes

# Les batteries tout solides: sont-elles réellement plus sûres ?

## Calorimétrie différentielle → ΔH



## Degré de sécurité par rapport LIB



► Batteries Li-ion tout solide sont inflammables comme leur version liquide

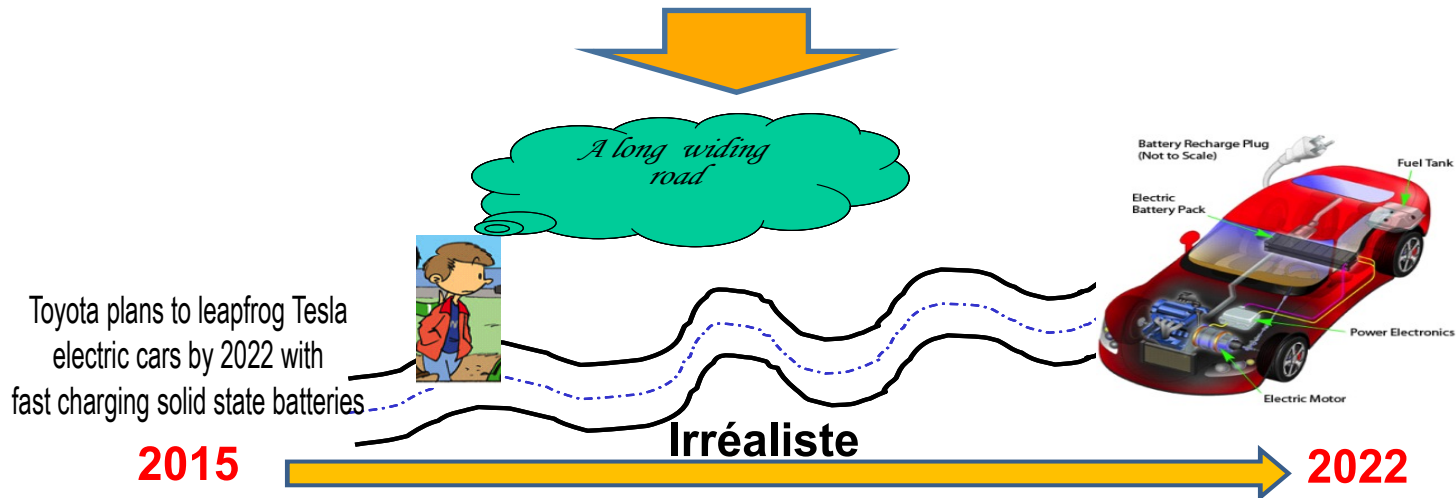
L'avantage réel en termes de sécurité devra être évalué sur des cellules complètes et en présence de conducteurs ioniques à base de soufre.



# Batteries tout solide: Conclusions

## Progrès conséquents

- ▶ Conductivité ionique  $\xrightarrow{\text{Sulfures}}$   $\sigma > 10^{-2} \text{Scm}^{-1}$  😊
- ▶ Interfaces  $\longrightarrow$  Maîtrise des conducteurs ioniques au S 😊  
Electrodes d'oxydes + conducteurs au S  $\rightarrow$  Complexité à maîtriser
- ▶ Facilité l'assemblage: Lever le verrou technologie du tout solide 😞  
Surmonter le cauchemar des interfaces, interfaces, interfaces .....
- ▶ Performances  $\rightarrow$  minimiser le rapport électrolyte/électrode 😞





# Merci pour votre attention

**Patrice Simon**, *Professeur. Université Paul Sabatier, CIRIMAT UMR CNRS 5085, F-31062 Toulouse, France*

Contrôle de l'interface électrode / électrolyte dans les électrodes de supercondensateurs : la clé de la performance

