



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>



ENERGIE  
RS<sub>2</sub>E



# Cours Electrolytes/interfaces 2018: La fin ?

1<sup>er</sup>  
COURS

2<sup>ème</sup>  
COURS

3<sup>ème</sup>  
COURS

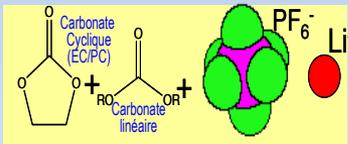
4<sup>ème</sup>  
COURS

5<sup>ème</sup>  
COURS

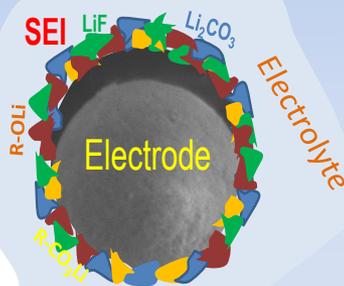
6<sup>ème</sup>  
COURS

2018

Bases fondamentales pour compréhension des électrolytes



Formation/ croissance de SEI/ mécanismes



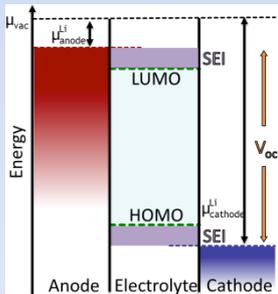
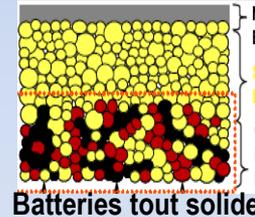
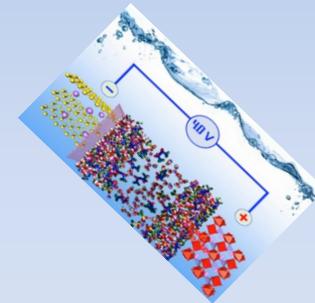
Additifs/ enrobages pour maîtriser la SEI



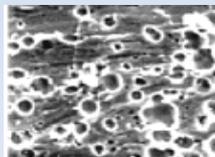
Liquides ioniques



Electrolytes superconcentrés



Aspects thermodynamiques



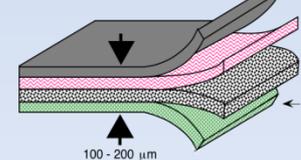
Ionogels



Gaz liquéfiés



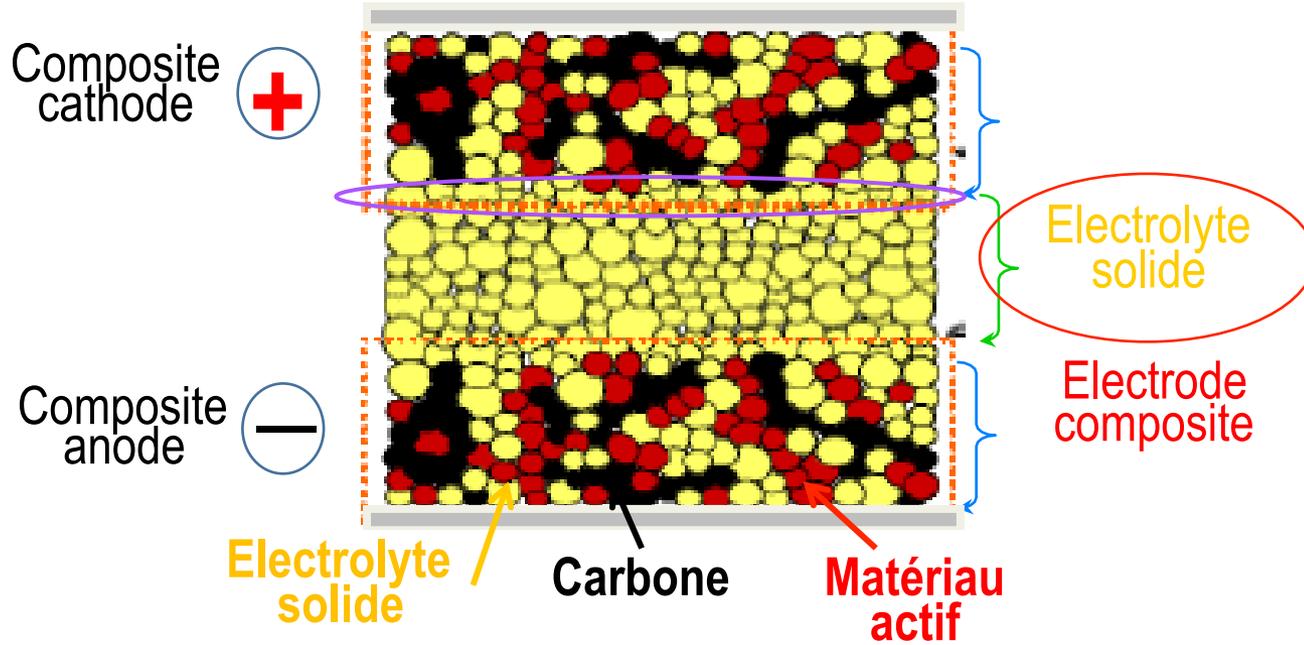
" Cocktails " d'électrolytes



LIQUIDE      Nature de l'électrolyte      SOLIDE



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



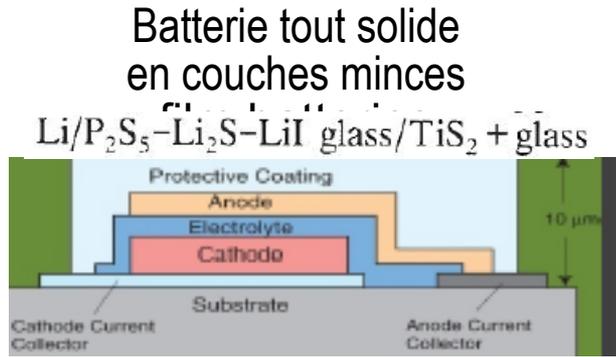
→ Manque de conducteurs ioniques à haut  $\sigma$

→ Compatibilité chimique vis-à-vis des électrodes

→ Maîtriser les interfaces



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

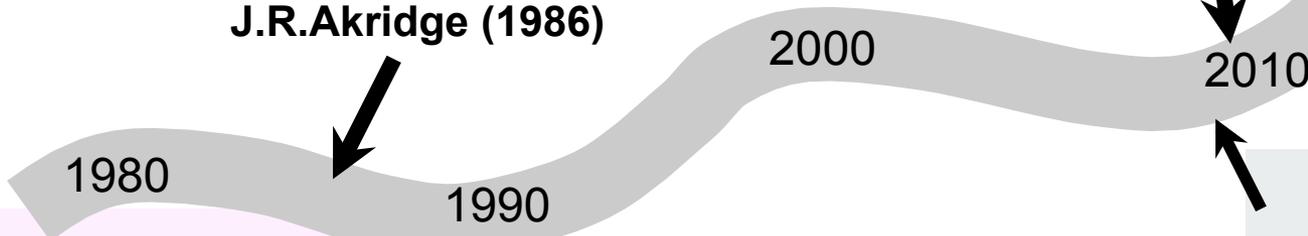


J.R.Akridge (1986)

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

Kanno  
Nature Materials  
Vol. 10 - (2011)

**Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub>**  
**1.2\*10<sup>-2</sup> Scm<sup>-1</sup>**



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)





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

## Recherche sur les batteries dictée par les entreprises.

ixps - Visionneuse XPS

Autorisations Signatures

**2010**

ixps - Visionneuse XPS

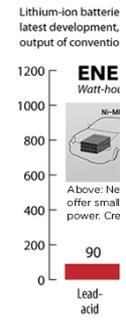
Autorisations Signatures

**Solid-state Battery**

Facebook Twitter LinkedIn YouTube

**SAKTIB**

### Solid State Batteries Double Your Power



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

Michaël TORREGROSSA / 16 Mar 2018 / 48 commentaires



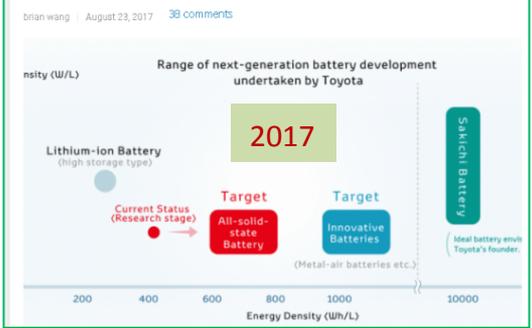
### Solid State Range

Tom Lombardo

#### Potential of s



### 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

By Mike Brown on December 18, 2017 Filed Under Innovation Batteries, Cars, Design, Elon Musk & Gigafactory

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.

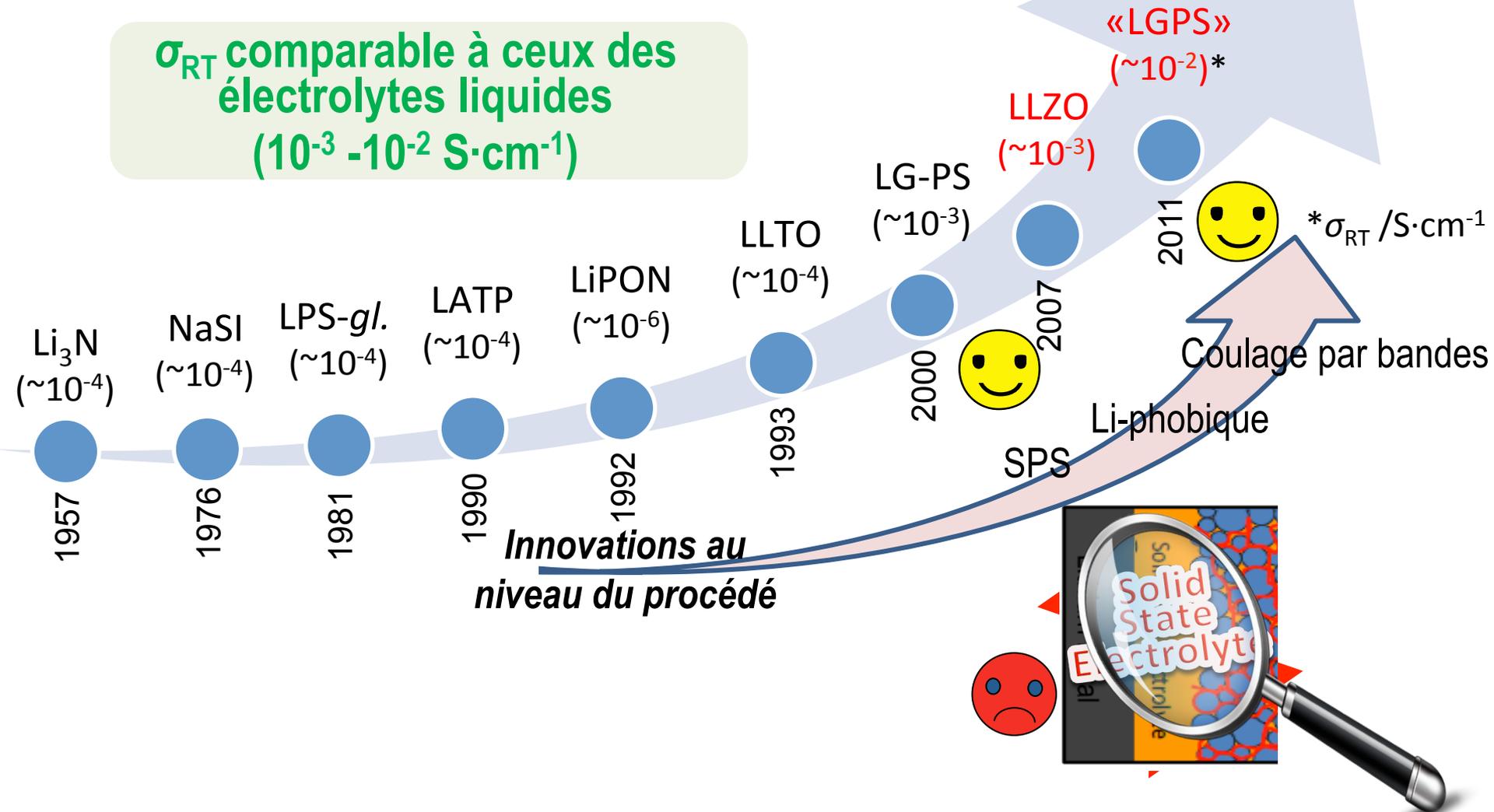
It is a move that the Government hope to ensure that the UK can become a competitor with Asian countries, such as China.

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

Est-ce que cet optimisme est justifié scientifiquement ?

# 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

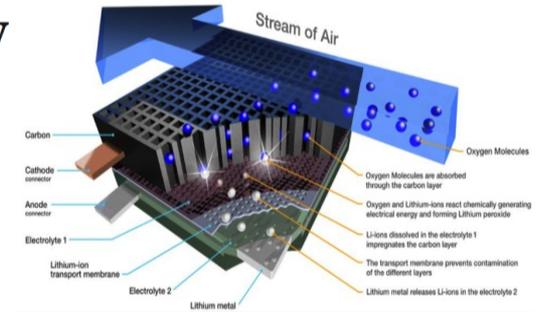
Brit Liggett



## Lithium-Air Batteries Planned By Volkswagen



## IBM speeds push for 500-mile EV battery



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

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

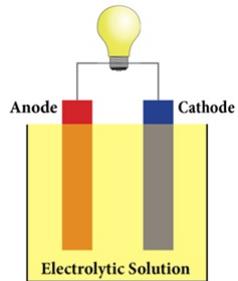
May 10, 2010

"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

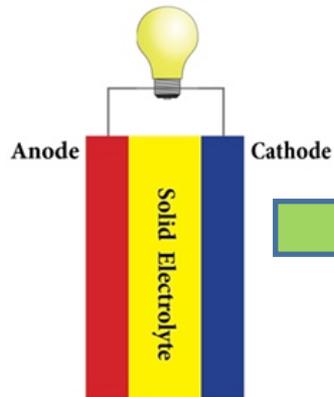


Conventional Battery

Problèmes de sécurité  
Potentiel limité ( $< 5\text{ V}$ )

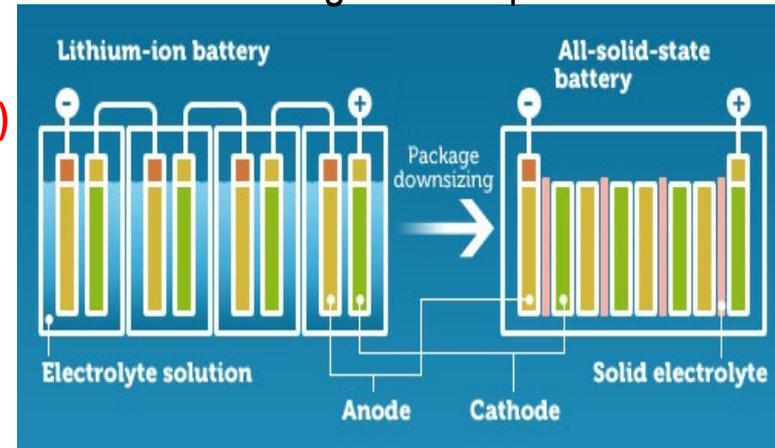


## ➤ Electrolytes tout solides

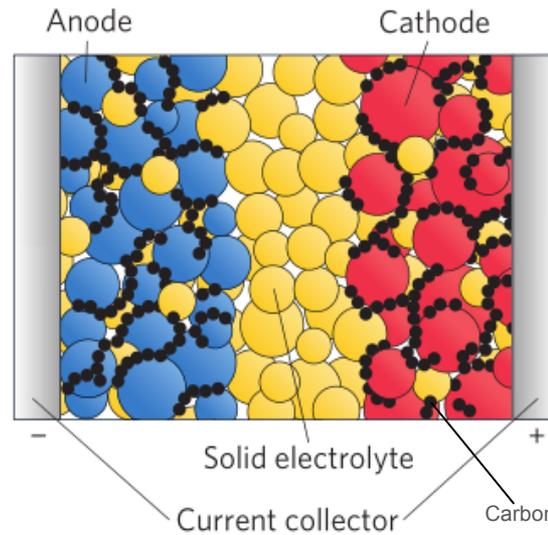
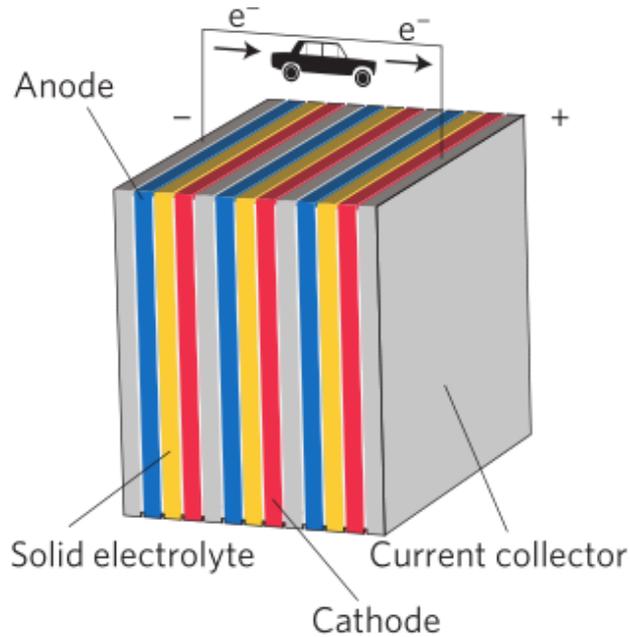


- Amélioration de la sécurité  
**(Solides sont quasi ininflammables)**
- Augmentation des Wh/l  
**(Plus haut potentiel et densité)**
- Faciliter l'intégration  
d'autres technologies **(Li-S, ..)**

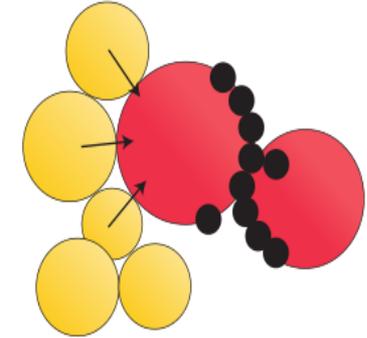
Batteries tout solides permettent  
la configuration bipolaire



# Problèmes récurrents avec les batteries tout solide



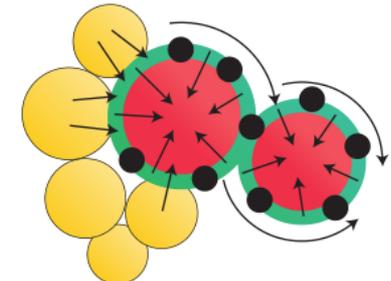
Faible taux de charge → Faible densité d'énergie



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:

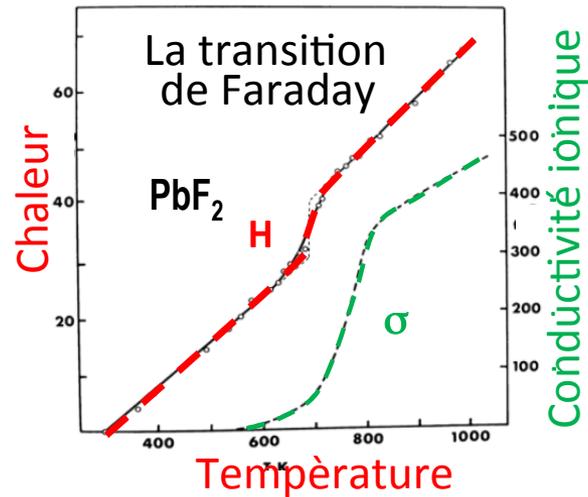
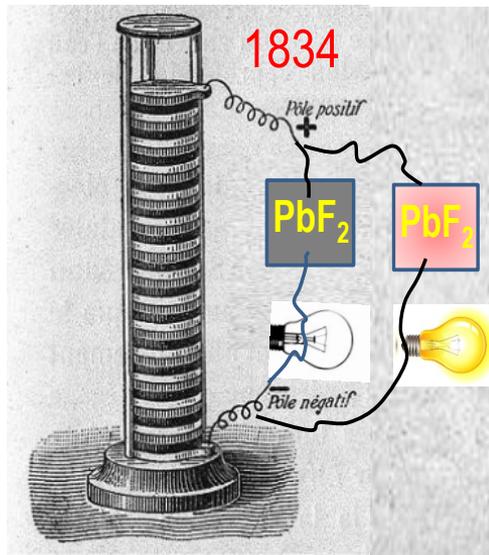
***Une histoire de plus de 200 ans***

# 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

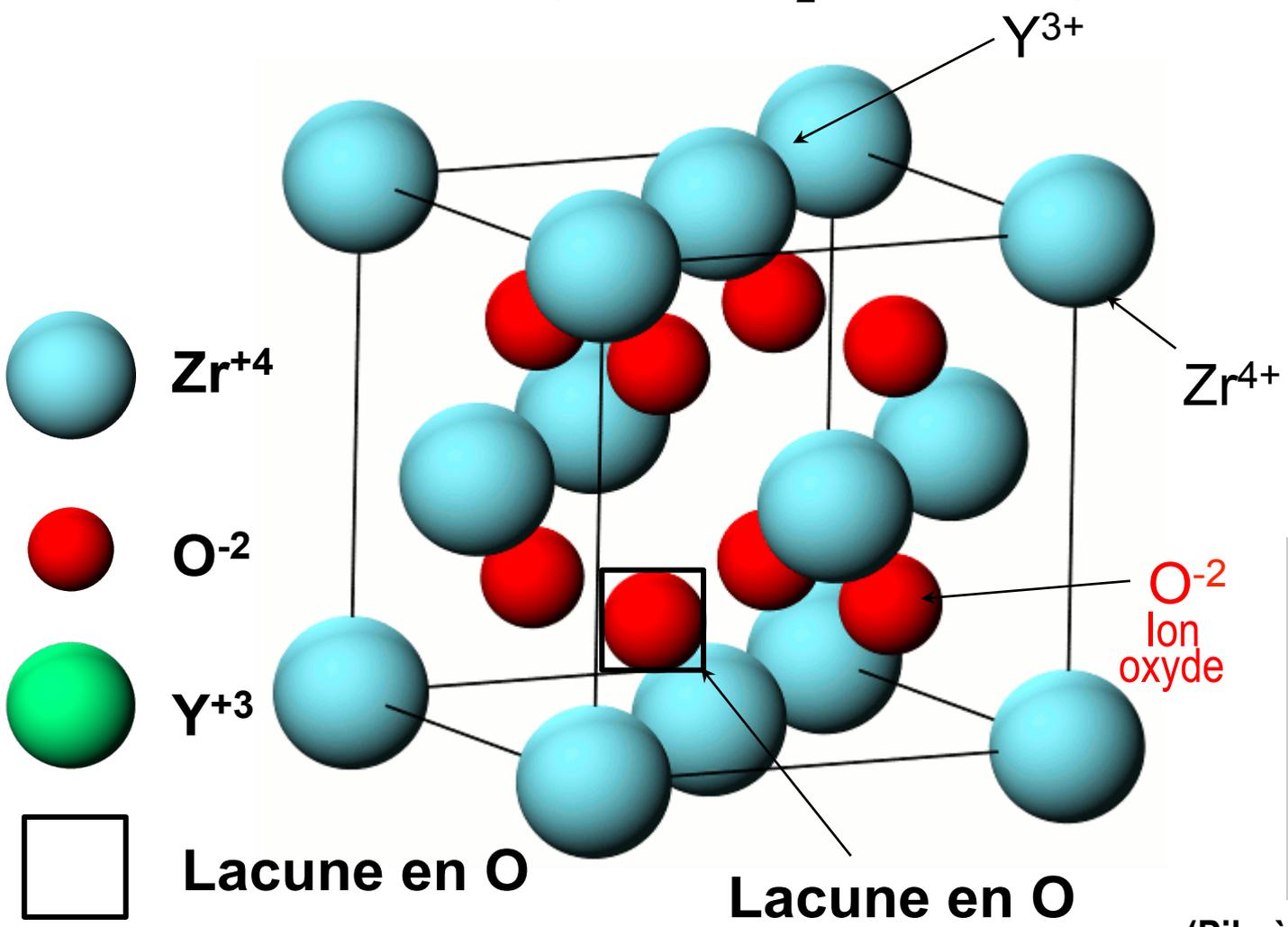
- ▶ Conducteurs ioniques à base d'Ag<sup>+</sup>
  - AgI & RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>
- ▶ Conducteurs ioniques à base de Na<sup>+</sup>
  - Sodium β-Alumina (i.e. NaAl<sub>11</sub>O<sub>17</sub>, Na<sub>2</sub>Al<sub>16</sub>O<sub>25</sub>)
  - NASICON (Na<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>PSi<sub>2</sub>O<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

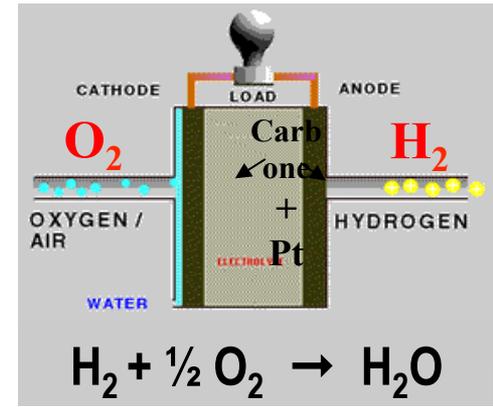


□ Conducteurs ioniques:  $ZrO_2$  stabilisé par  $Y^{3+}$  ( $Zr^{4+} \rightarrow Y^{3+}$ )



Conductivité  
en oxygène

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



(Pile à combustible tout solide)

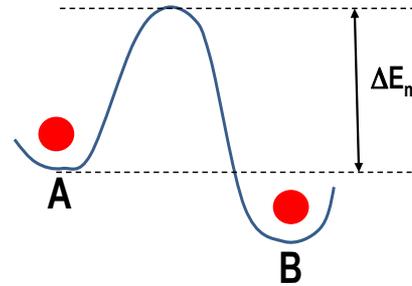
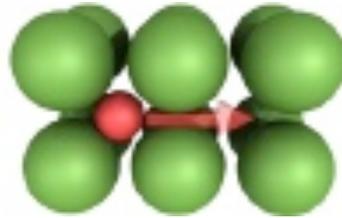
# Quelques fondamentaux au niveau de la conductivité ionique dans les solides

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

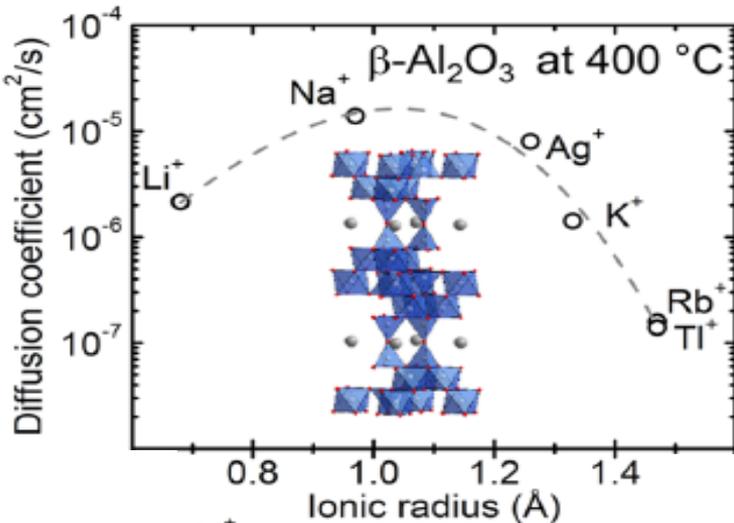
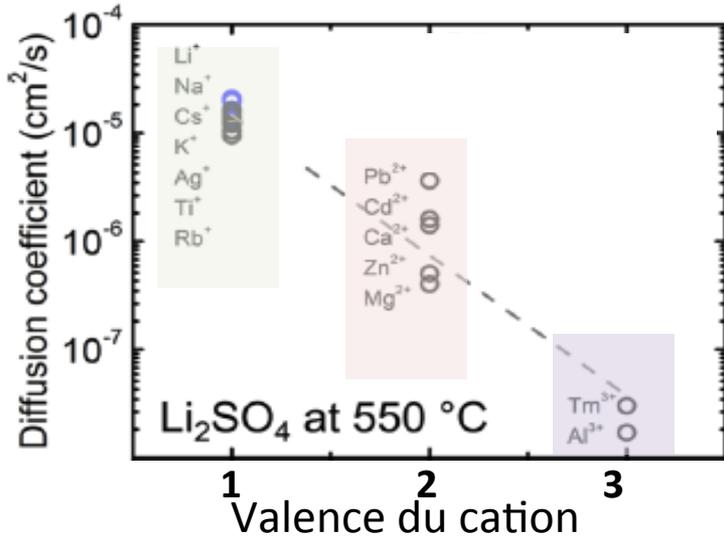
$$\sigma_{ion} = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{\Delta_{act}H}{kT}\right)$$

## Paramètres affectant la mobilité

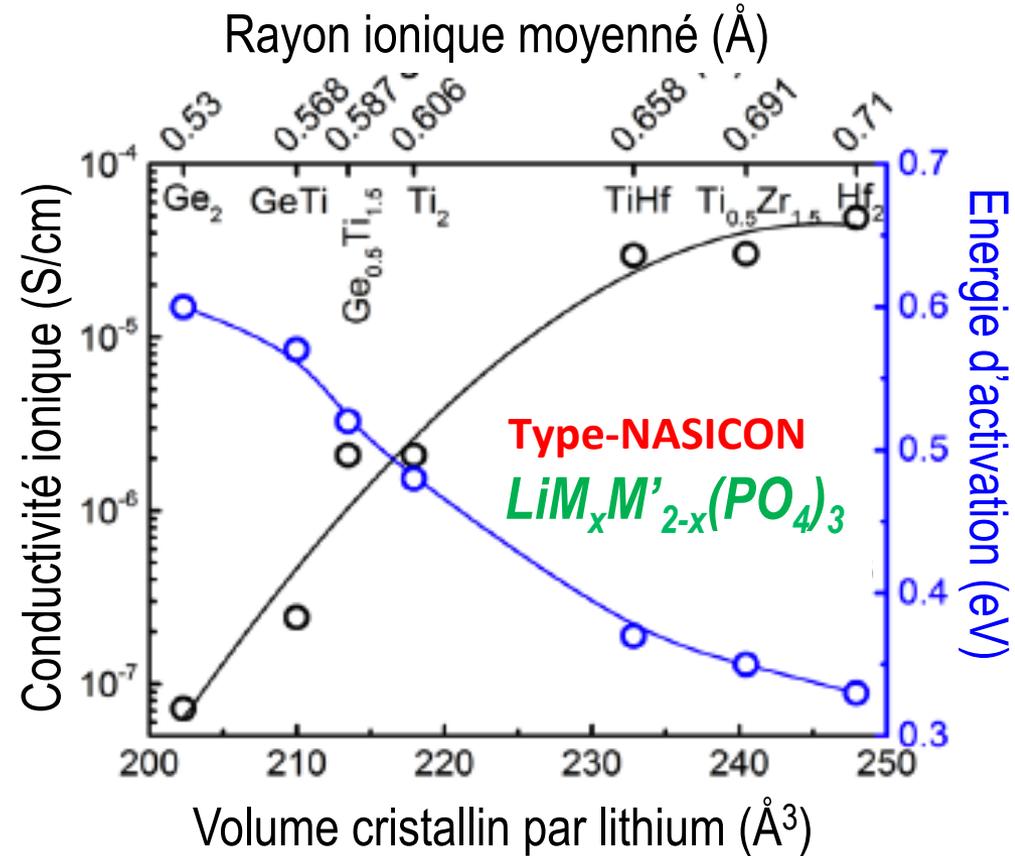
- ▶ Aspects structuraux (sites et autres)
- ▶ Valence de l'ion, sa taille et sa polarisabilité
- ▶ Polarisabilité du réseau
- ▶ Volume libre de l'ion au sein de la structure

# Paramètres clés pour ajuster la conductivité ionique des solides

## La valence et taille de l'ion



## Volume libre par Li



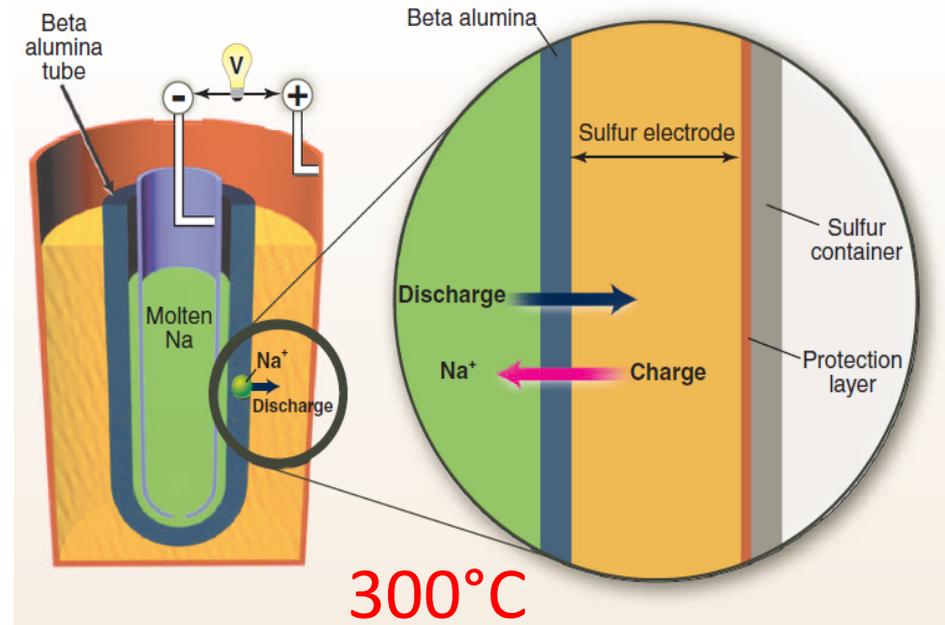
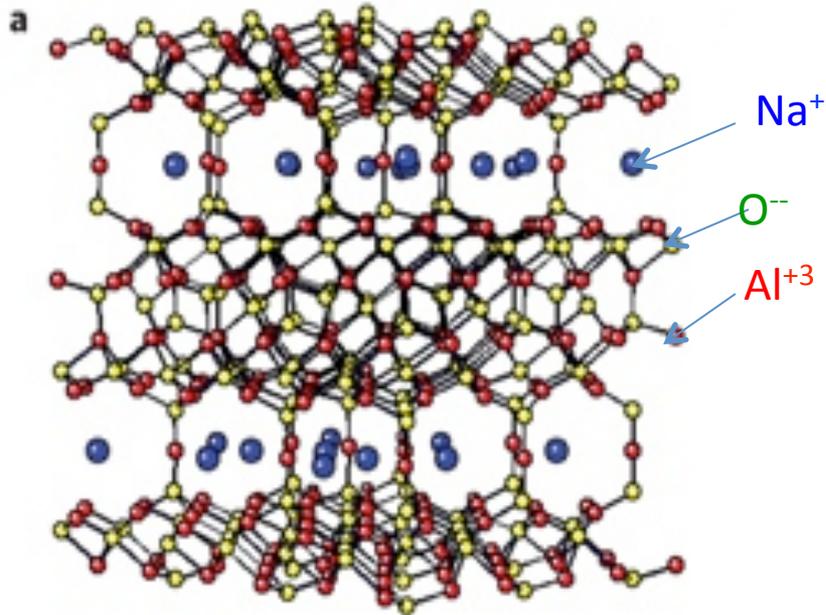
Identique pour la famille des Grenats et des Perovskites



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

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

➤ La Batterie Na/S



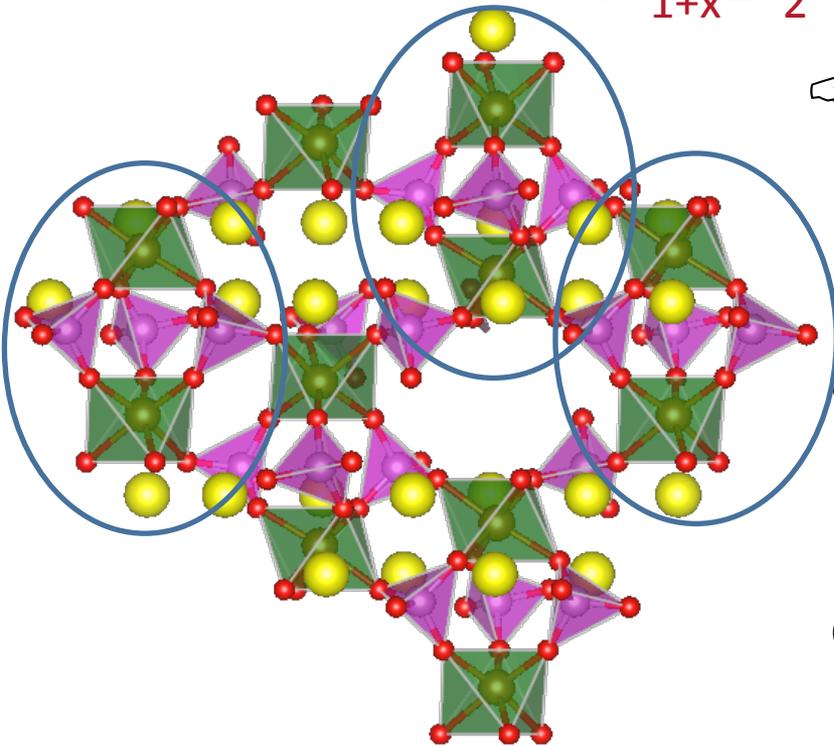
- ▶ Large quantité de lacunes en Na
- ▶  $\text{Na}^+$  occupent de larges cavités
- ▶ Conductivité à 300°C égale à celle de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\sigma = 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ )

→ La plus utilisée pour applications réseaux

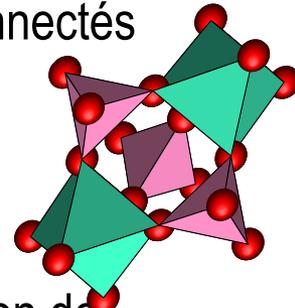




# Céramiques conductrices au $\text{Na}^+$ reposant sur des structures de type NASICON



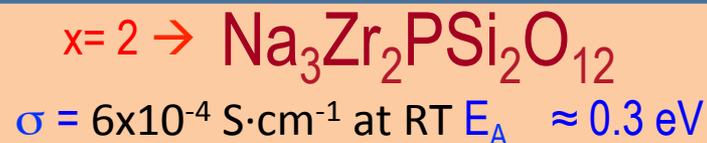
☞  $\text{MM}'(\text{XO}_4)_3$  unité de 3 tétraèdres connectés à 2 octaèdres "Unités lanternes".



☞ **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

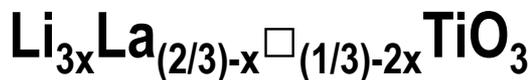
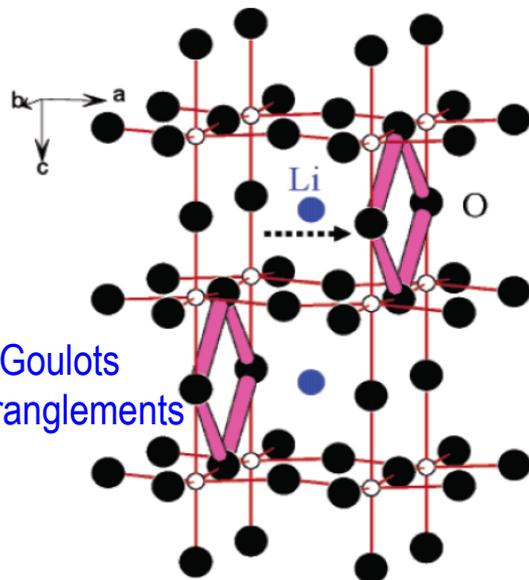




# Les grandes familles de conducteurs ioniques

## □ Les Perovskites

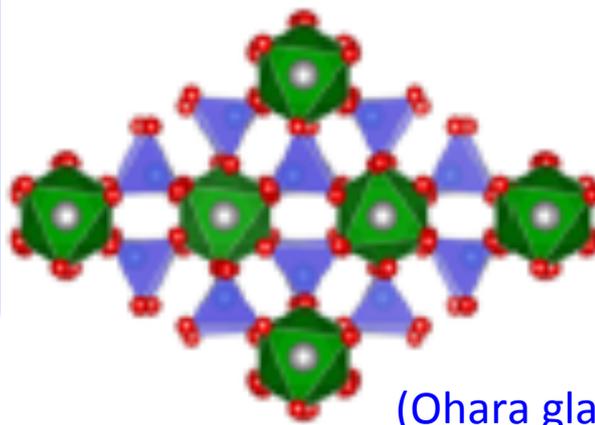
( $ABO_3$ ) : LLTO



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

## □ Type-Nasicon

$LiA_2(PO_4)_3$  : LATP

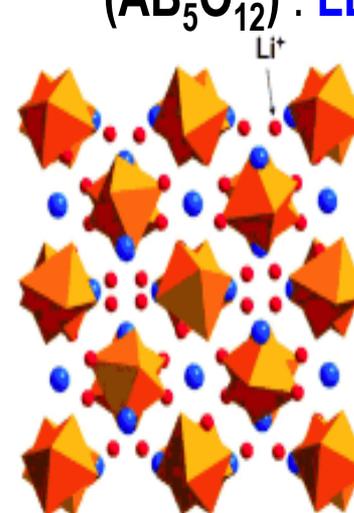


$\sigma = 3 \times 10^{-3} \text{ S/cm at RT}$

**LISICON**

## □ Les Grenats

( $AB_5O_{12}$ ) : LLZO

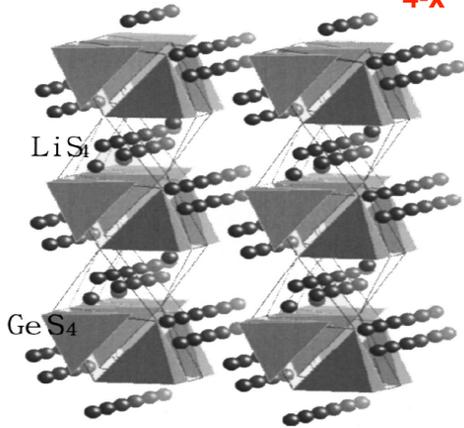


$\sigma = 1 \times 10^{-3} \text{ S/cm at RT}$



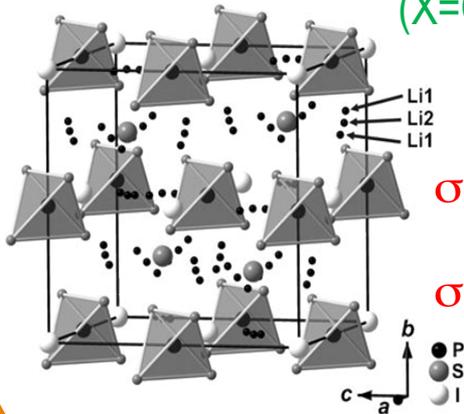
# Autres grandes familles de conducteurs ioniques: Les sulfures

## 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)



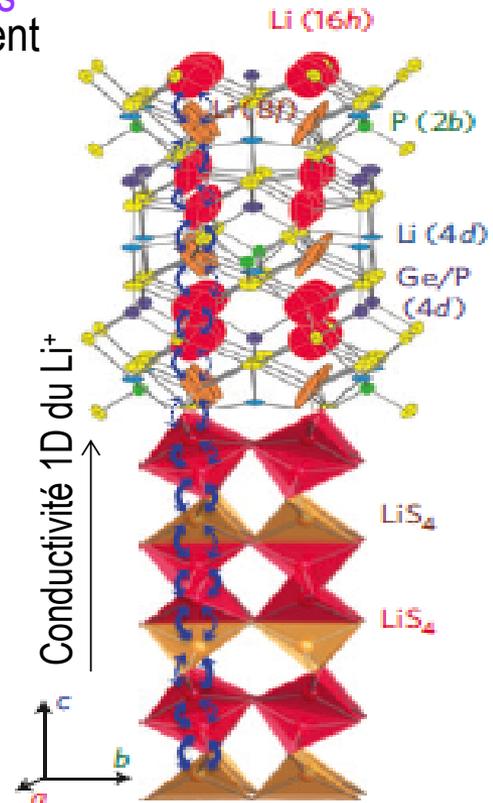
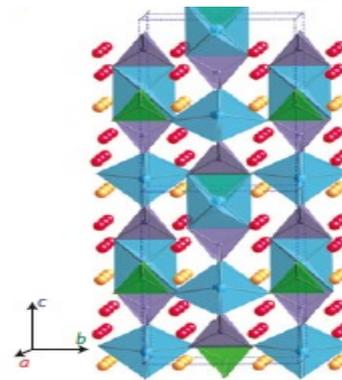
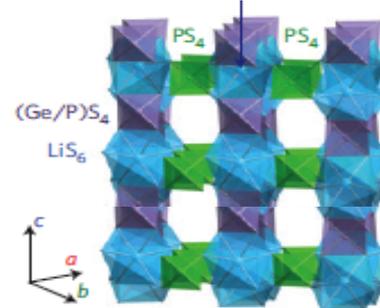
$\sigma = 1 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$



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

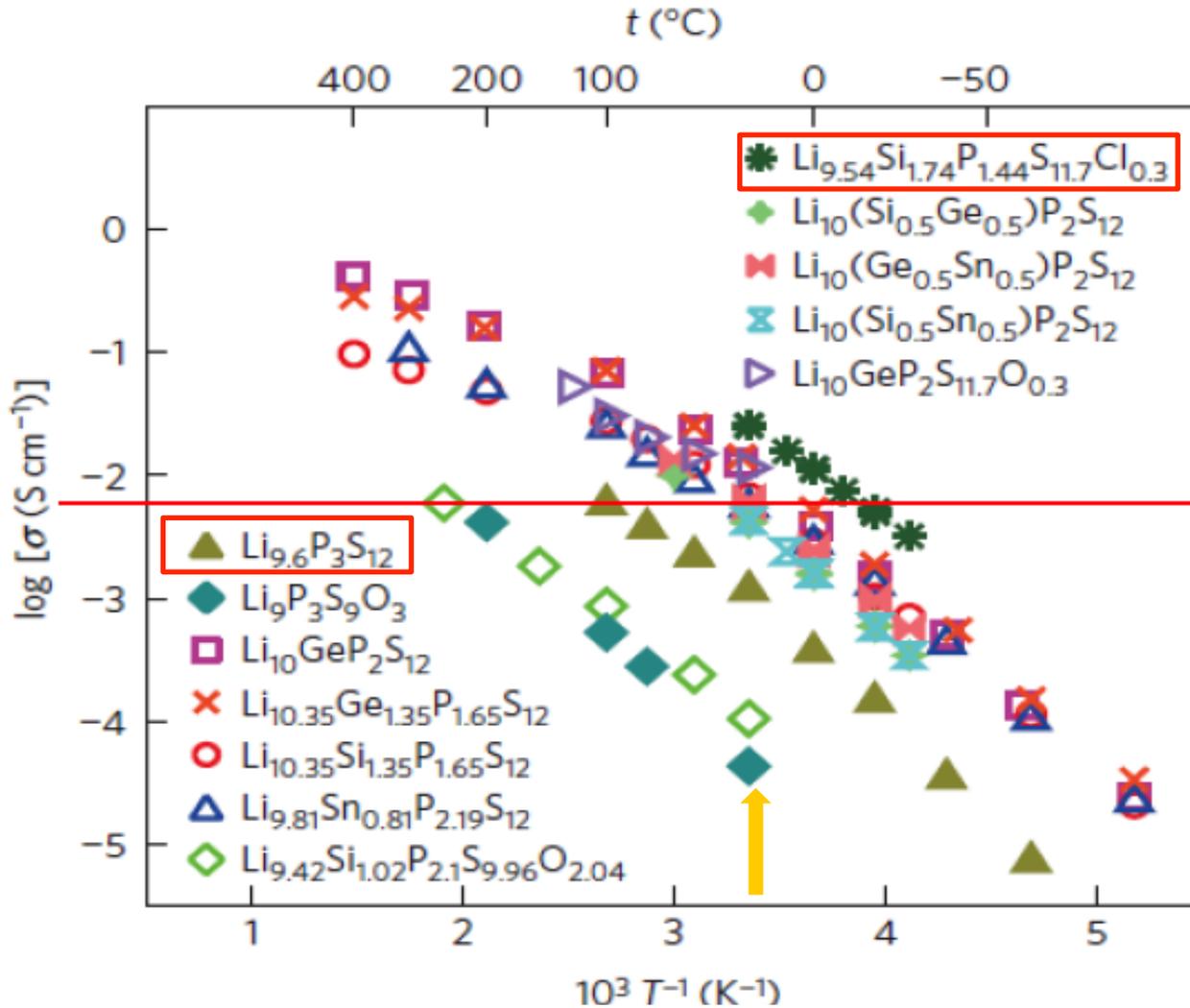
## $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (Etape clé)

$(\text{Ge}_{0.5}\text{P}_{0.5})\text{S}_4$  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

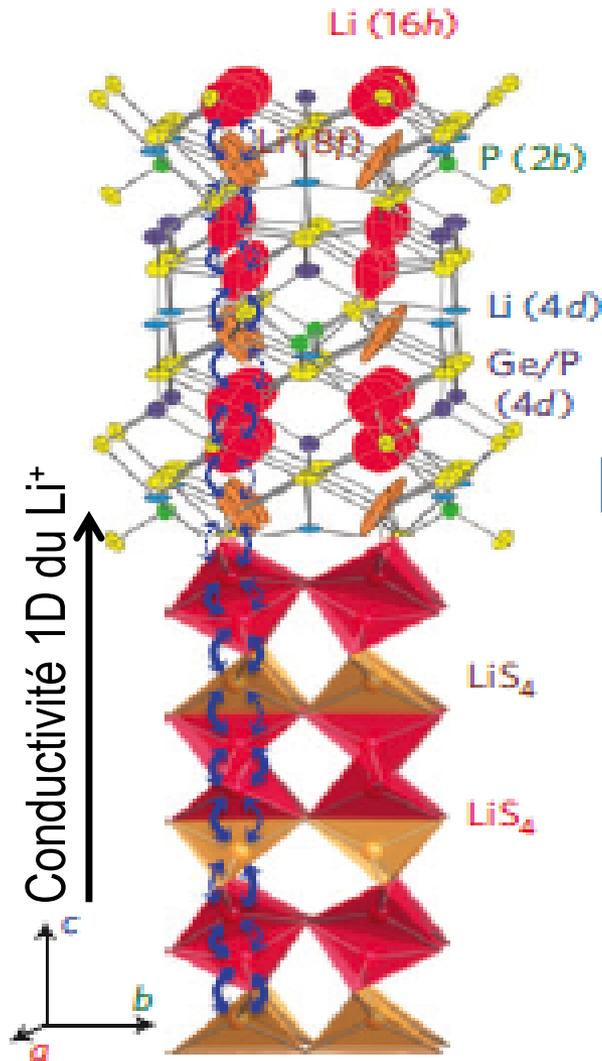
Electrolytes:  
 $\sigma$  varie de  
 $10^{-3}$ - $10^{-2}$  S.cm $^{-1}$   
a RT

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

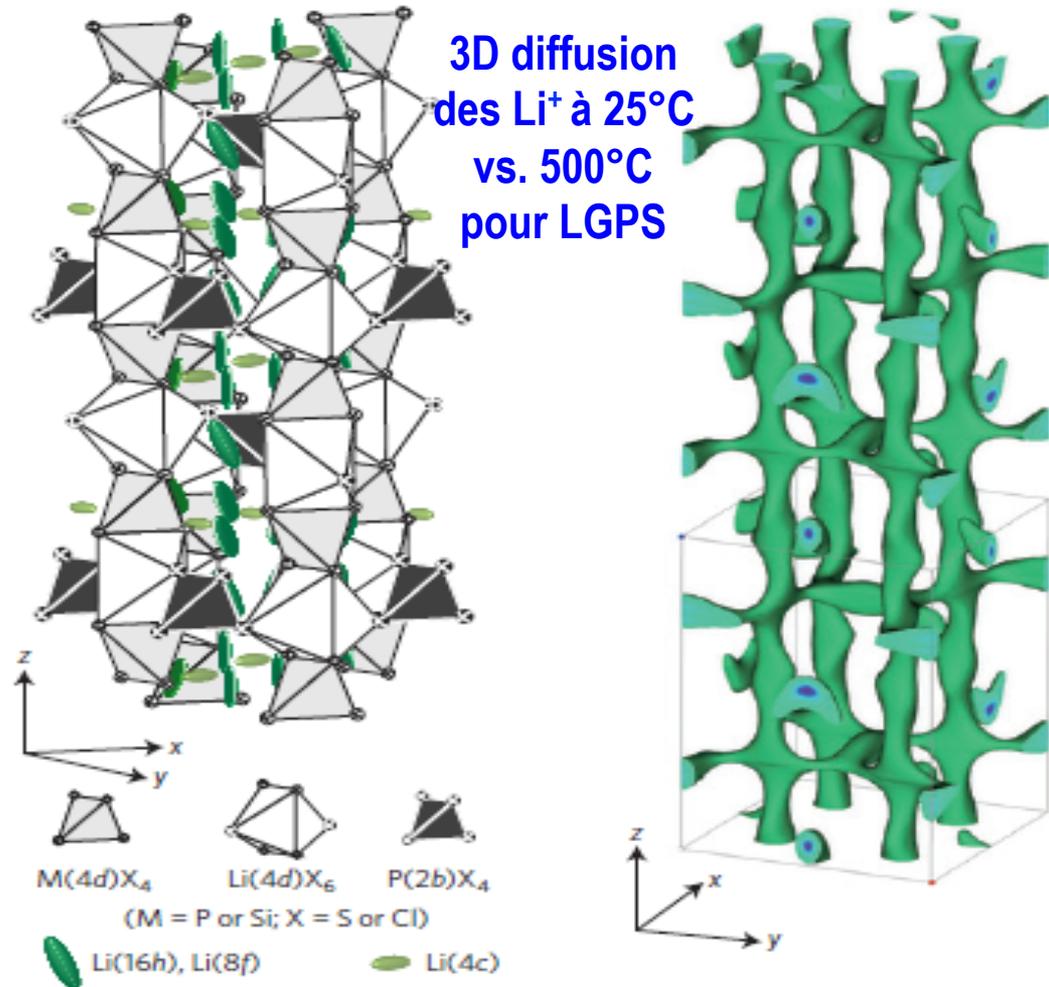


# Structure de $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ vs $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$

## □ Structure de LGPS



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

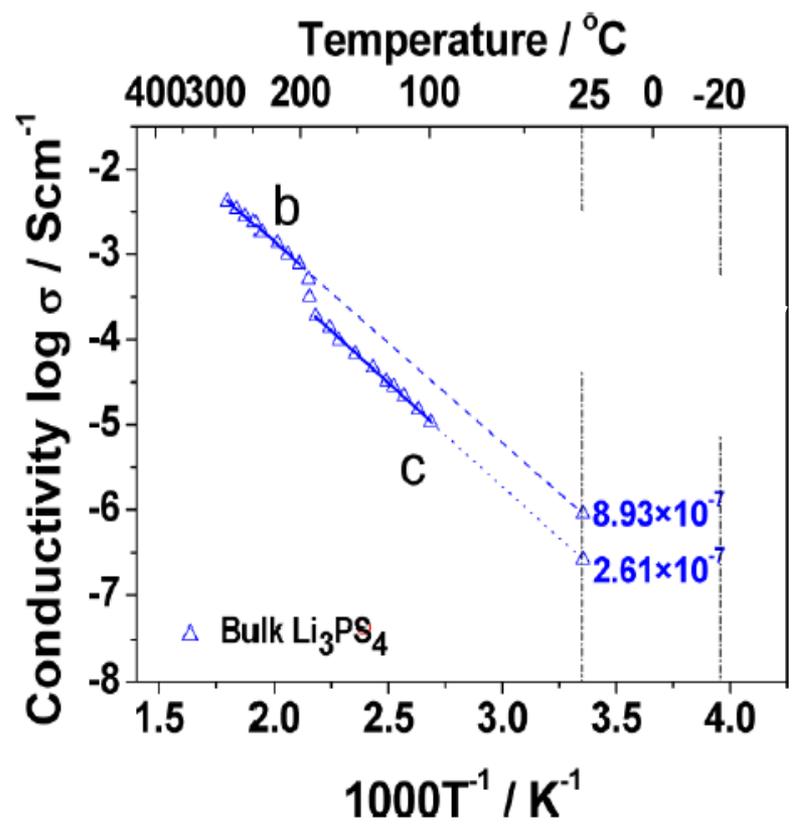
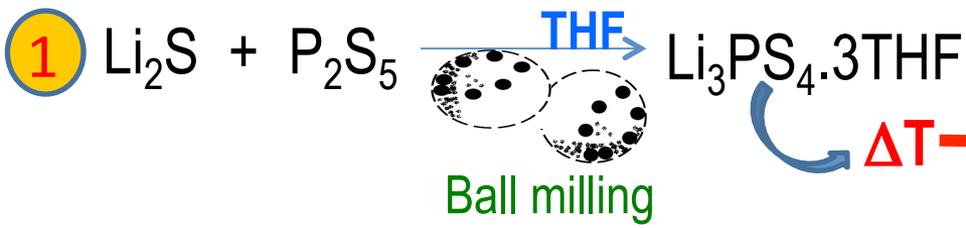


$\sigma = 25\text{mS.cm}^{-1}$  à 25°C: " le record "

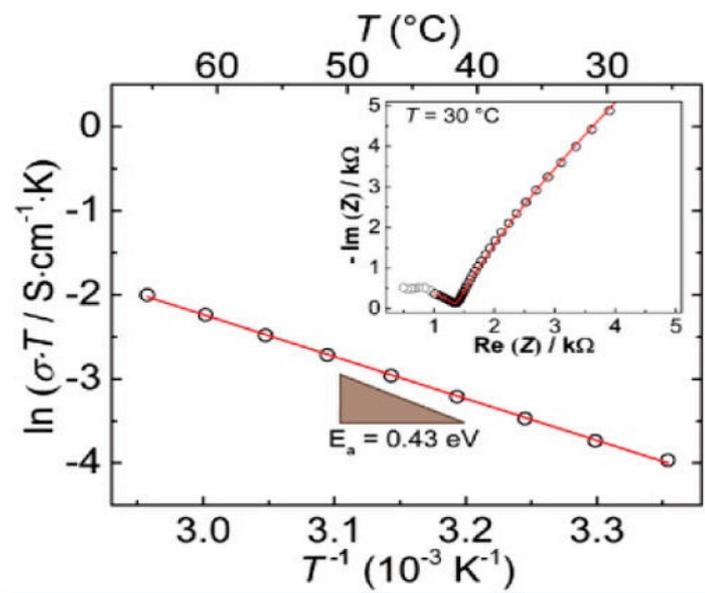
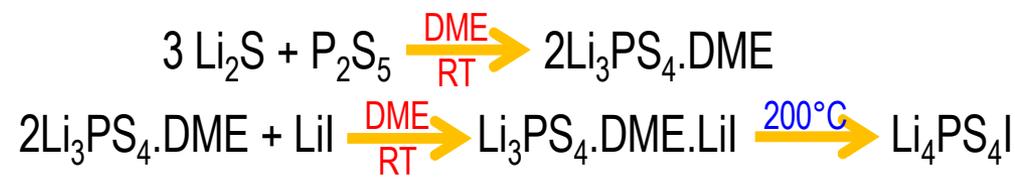


# Conductivité ionique élevée dans $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ : effet de la taille des particules voire de la composition

➤ Nouvelle direction de synthèse;



2 Injection d'élément polarisant (I)

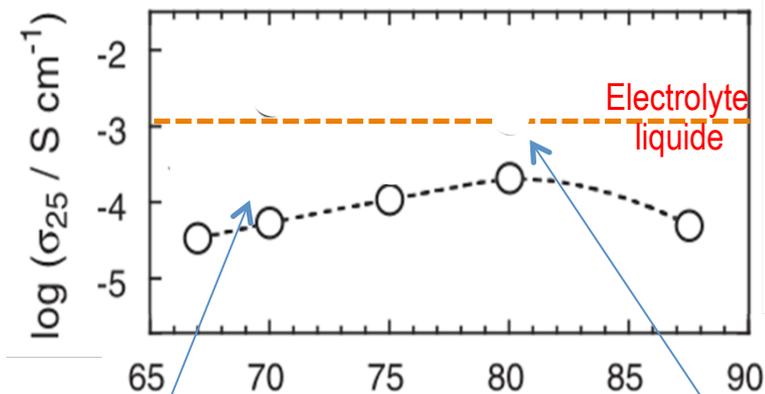


**Li<sub>4</sub>PS<sub>4</sub>I**

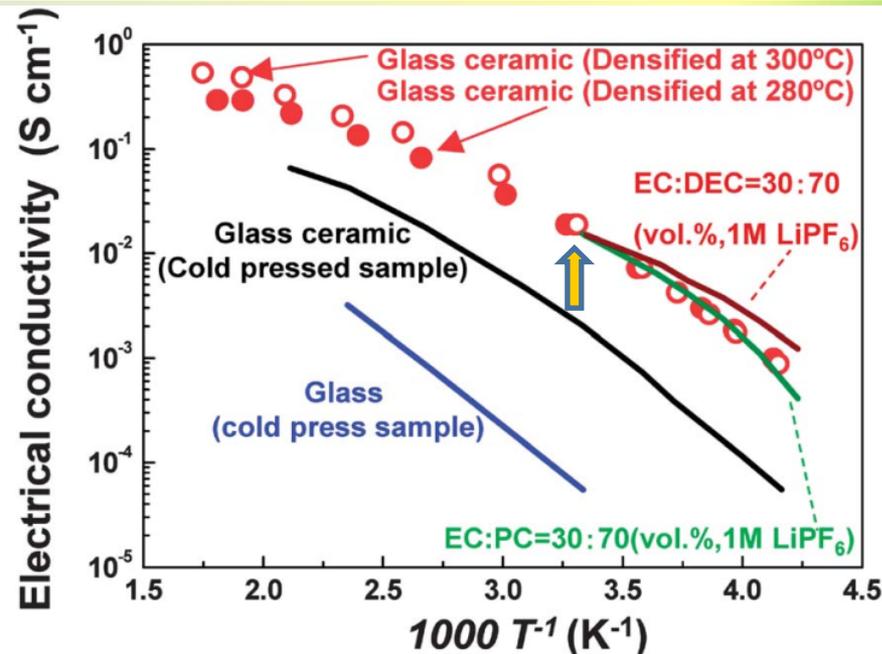
$\sigma = 1.2 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$

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

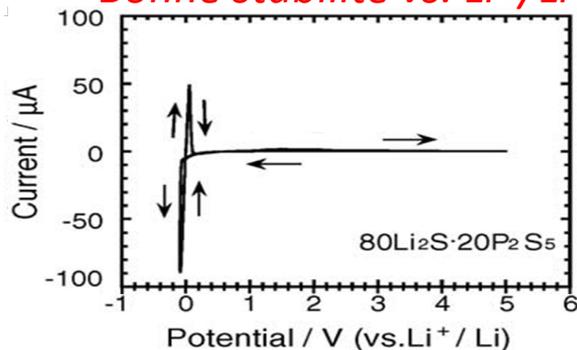


Mol%  $\text{Li}_2\text{S}$

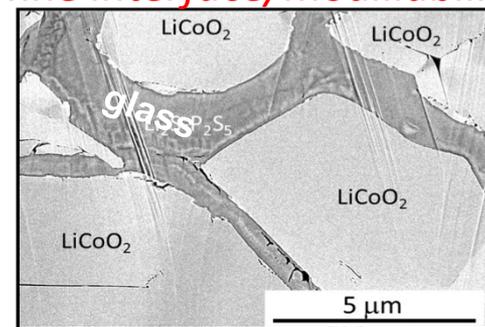


$\sigma_{\text{RT}} = 1.7 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1} \geq \text{LGPS}$

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



Bonne interface/mouillabilité



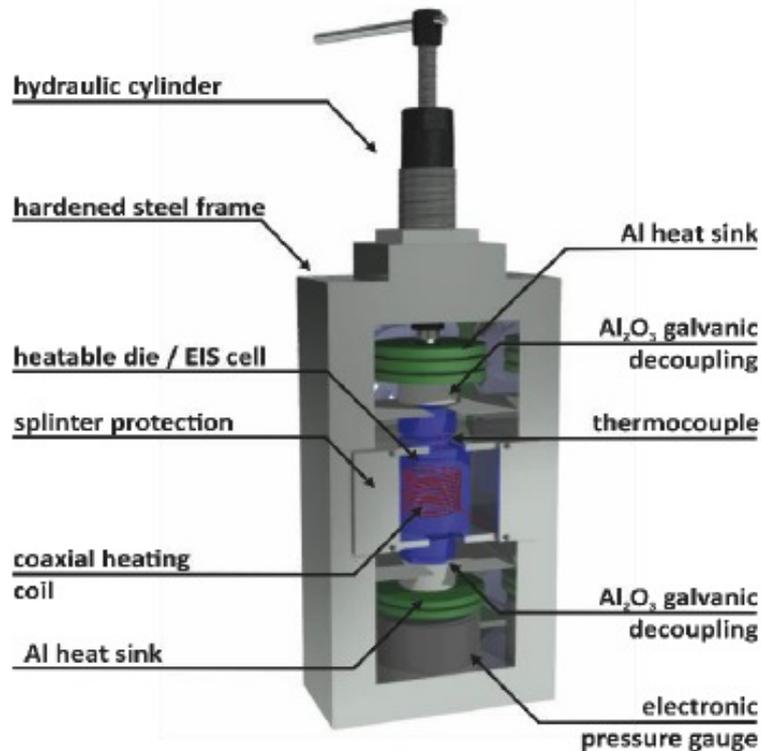
L'origine d'une telle conductivité est encore la source de nombreuses spéculations ...



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

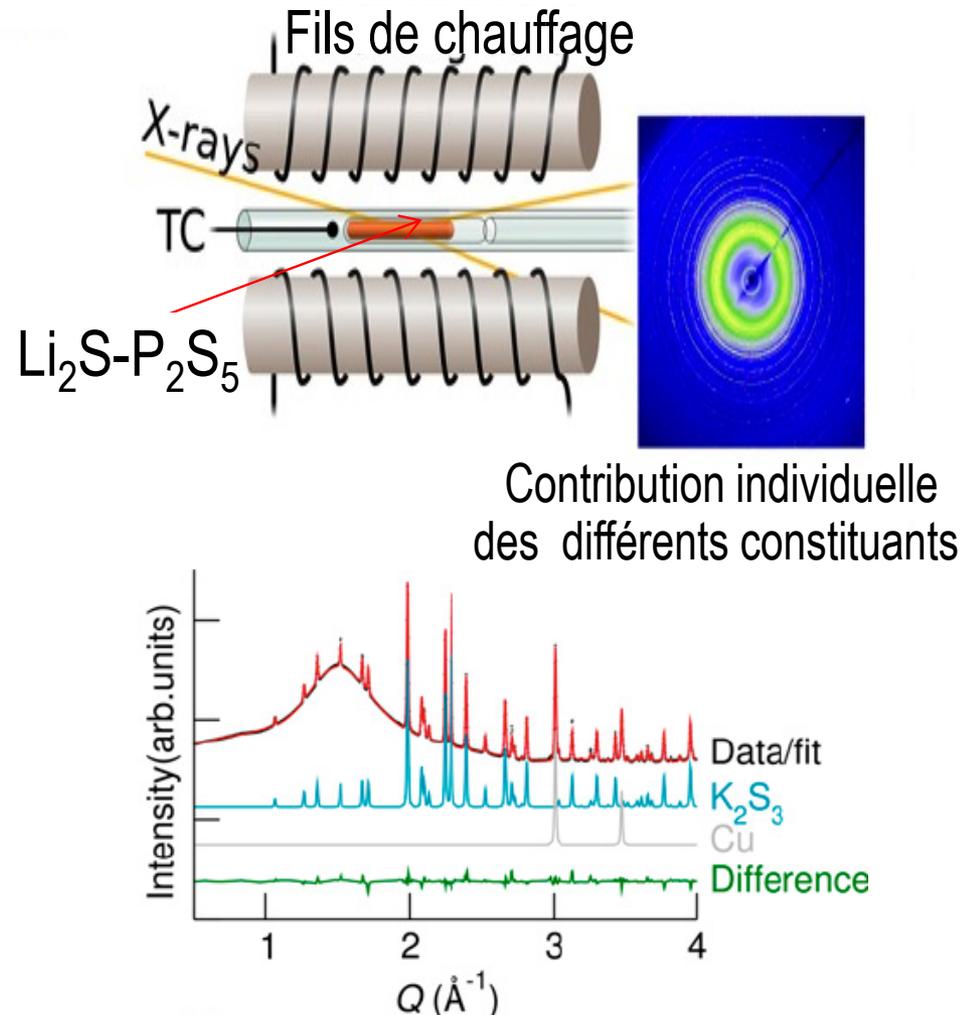


- Cellule permettant de faire des mesures *in situ* de température, pression et impédance



Etablissement de diagrammes  
(Température, Résistance, Pression)

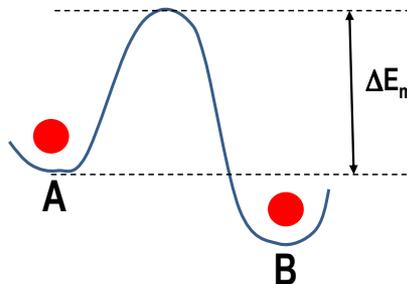
- Diffraction XRD au synchrotron pour suivre les mécanismes de formation de verres





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

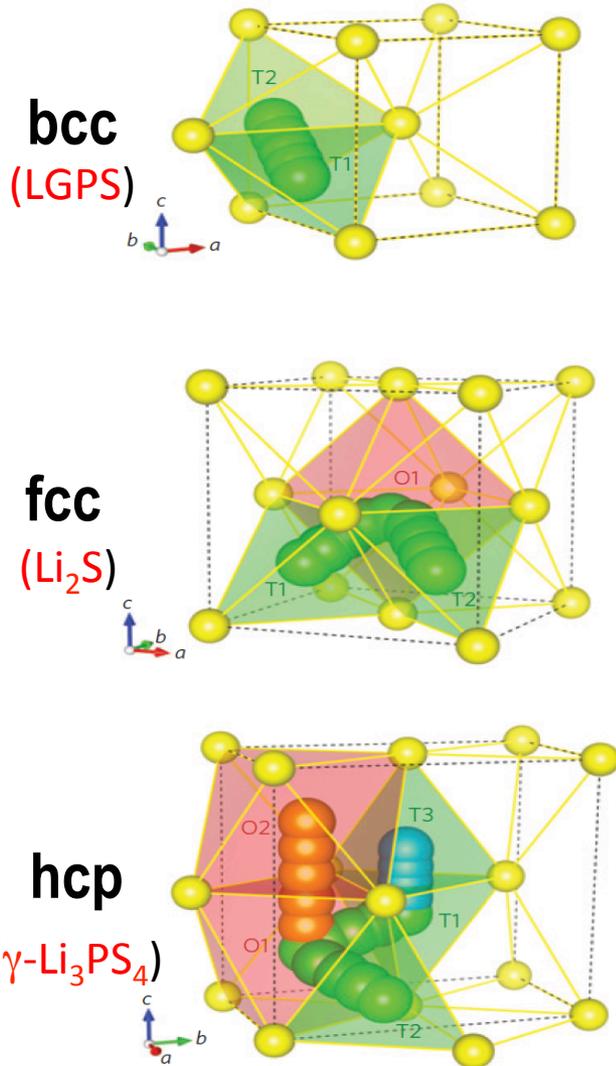
→ La diffusion ionique repose sur la migration d'un cation entre sites stables via une barrière énergétique



→ Topologie de ces sites dans les bons conducteurs ioniques

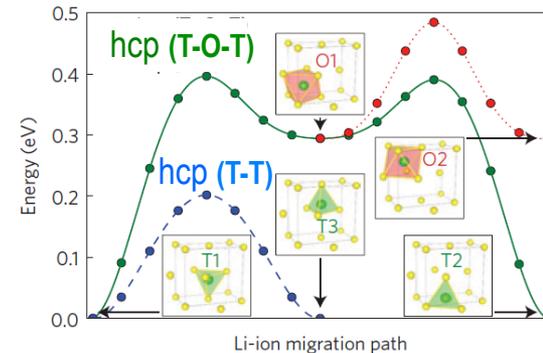
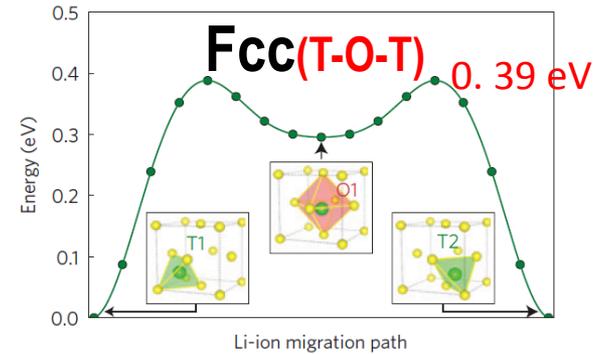
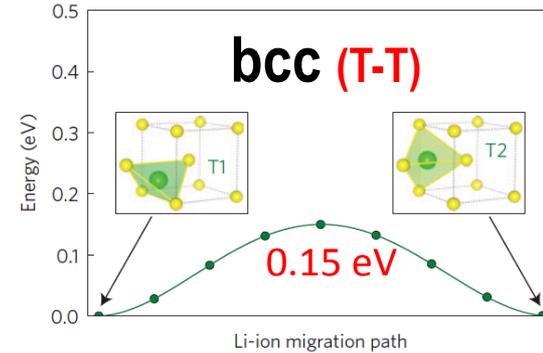
# Principe de conception de conducteurs ioniques à base de S

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



Topologie  
du réseau  
anionique

## ➤ Energies des différents chemins



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





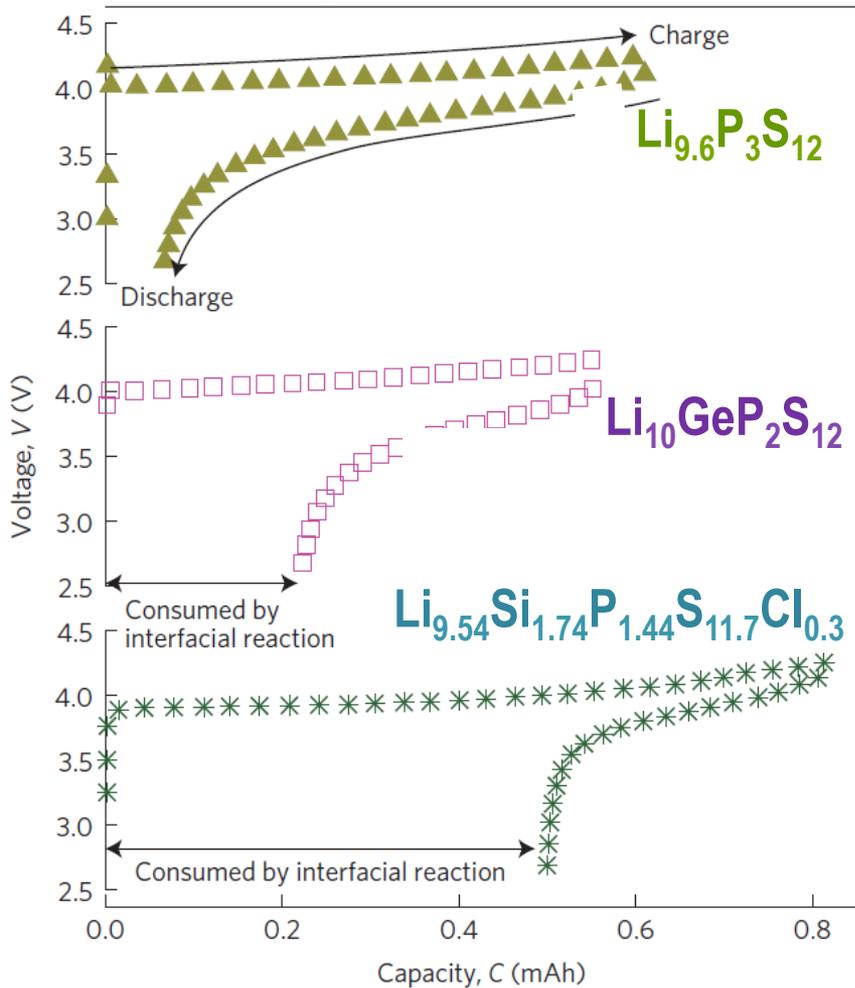
Les conducteurs ioniques et leurs  
stabilité chimique/électrochimique versus Li

***Les interfaces***

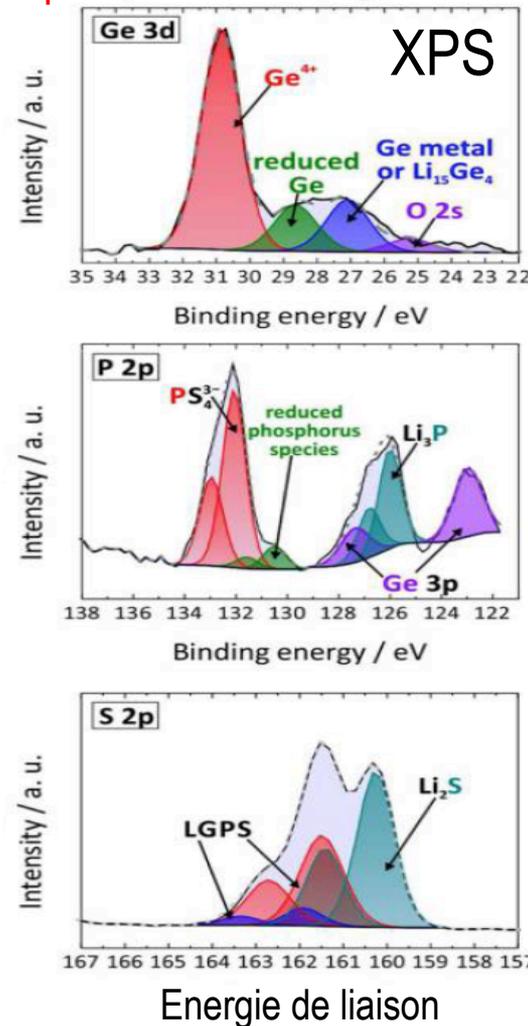


# Les batteries tout solide: réaction aux interfaces

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



## Après réaction vis-à-vis du Li



+

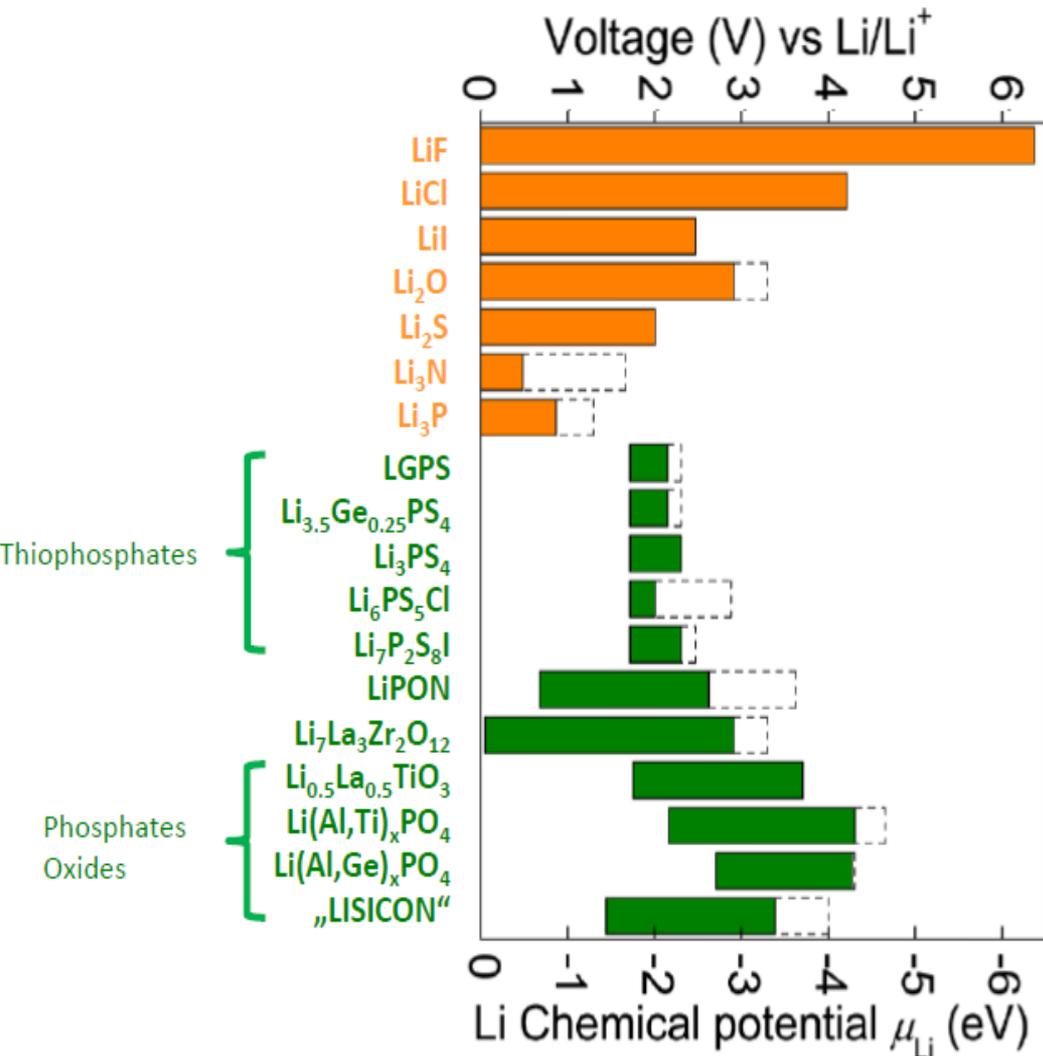


+



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>

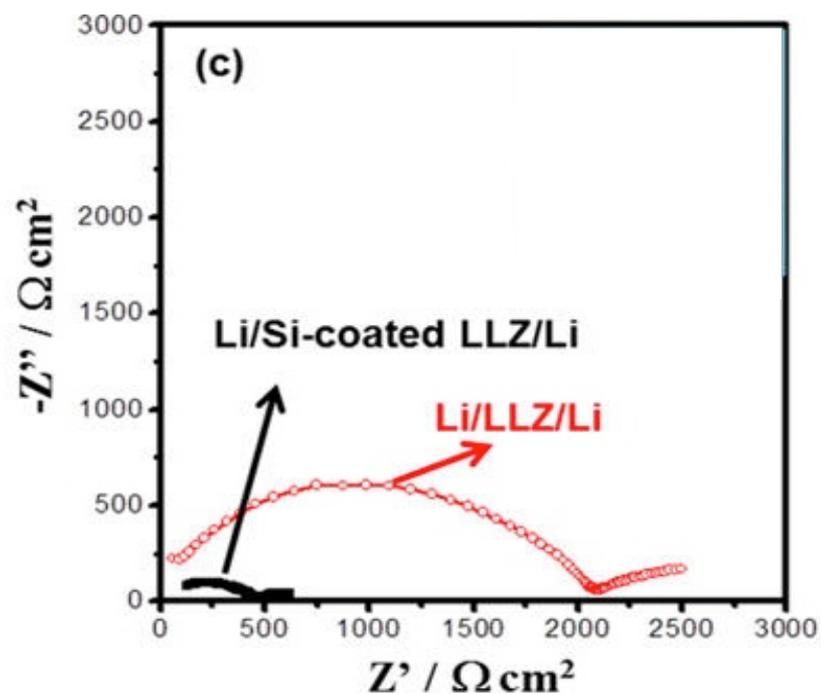
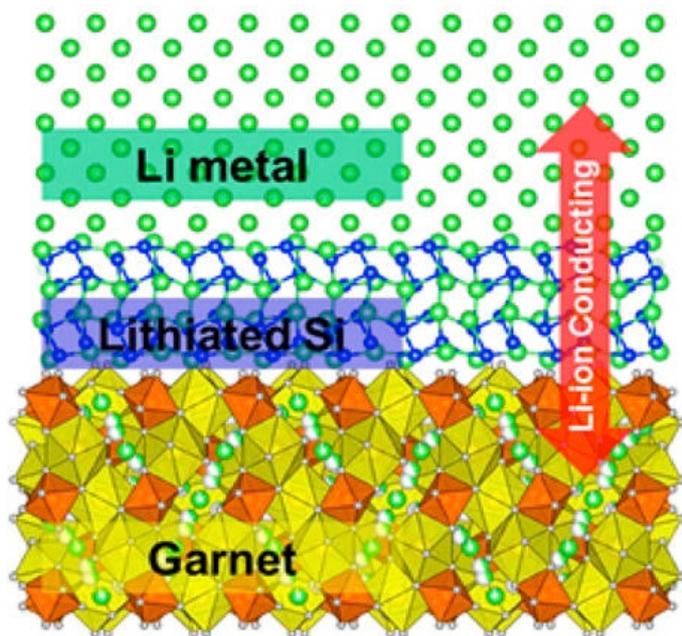
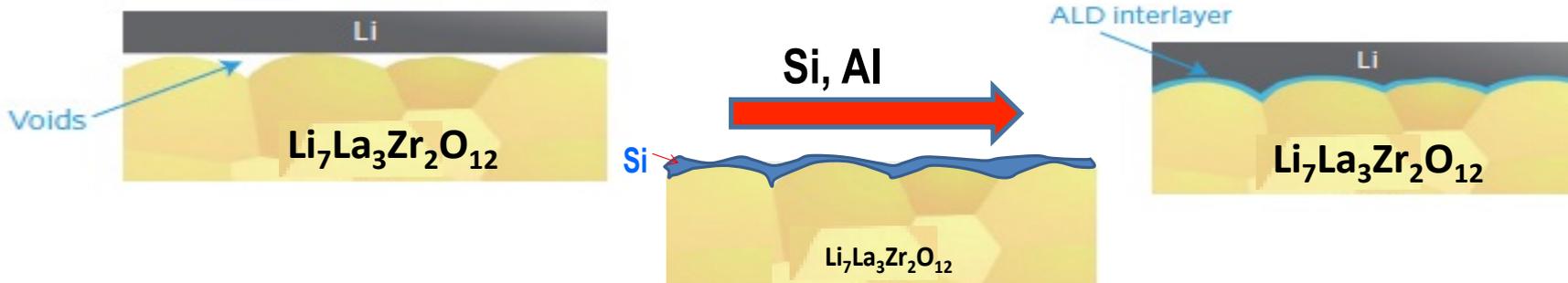
→ Si stabilité il y a, elle résulte de la cinétique lente des réactions de décomposition aux interfaces

→ 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**

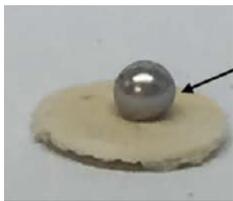
# Combattre l'interface Li / électrolyte à l'état solide



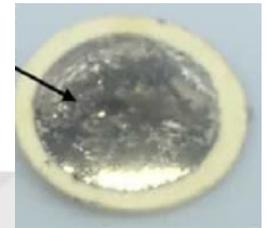
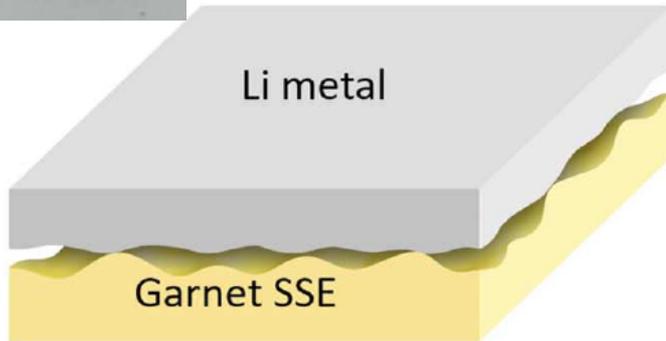
Transition d'une surface lithiophobe à une surface lithiophile conduit à une diminution drastique de la résistance d'interface



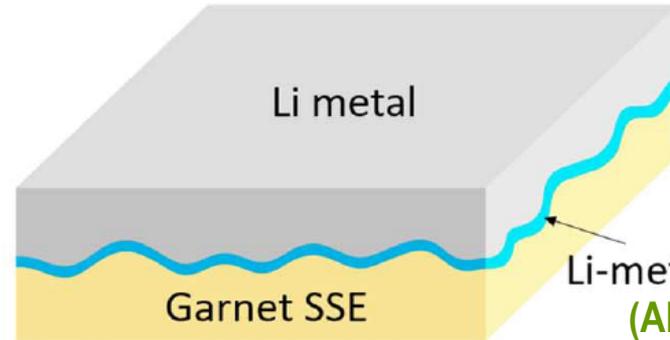
# Combattre l'interface Li / électrolyte à l'état solide



Mauvaise mouillabilité du lithium



Bonne mouillabilité du lithium



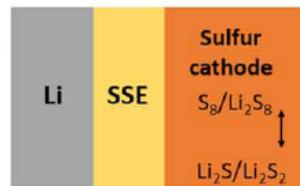
Hybrid solid-liquid Li-O<sub>2</sub> battery

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**

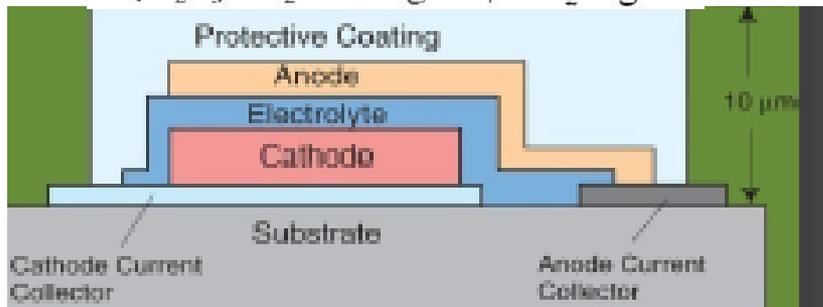


# Batteries tout solide: du micro au macro

## « 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

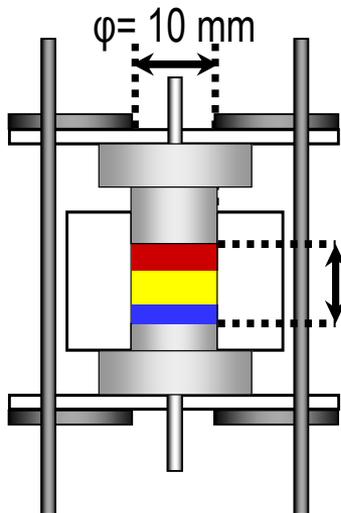


### Macro-batteries

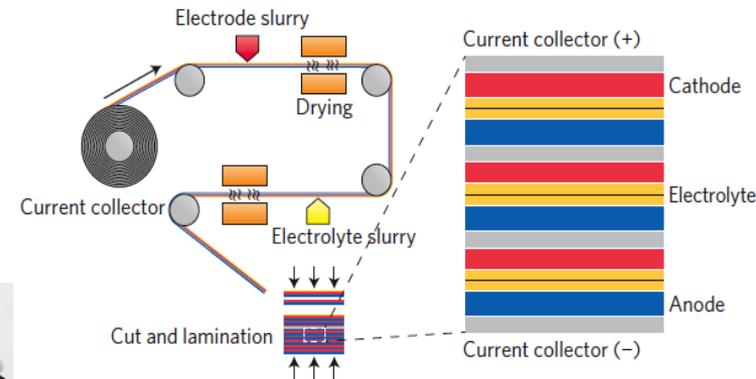
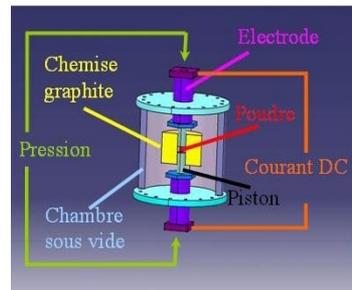
Haute densification  
(céramiques)

Autres  
(Déposition,  
pressage à chaud),

### Spark Plasma Sintering (SPS)



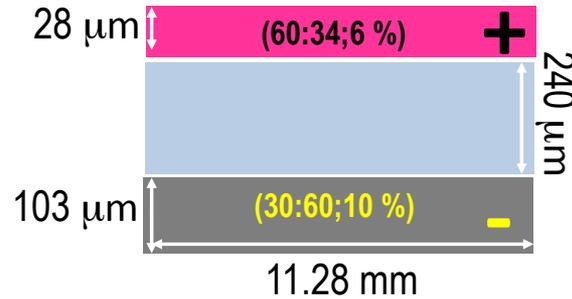
Echelle du  
laboratoire



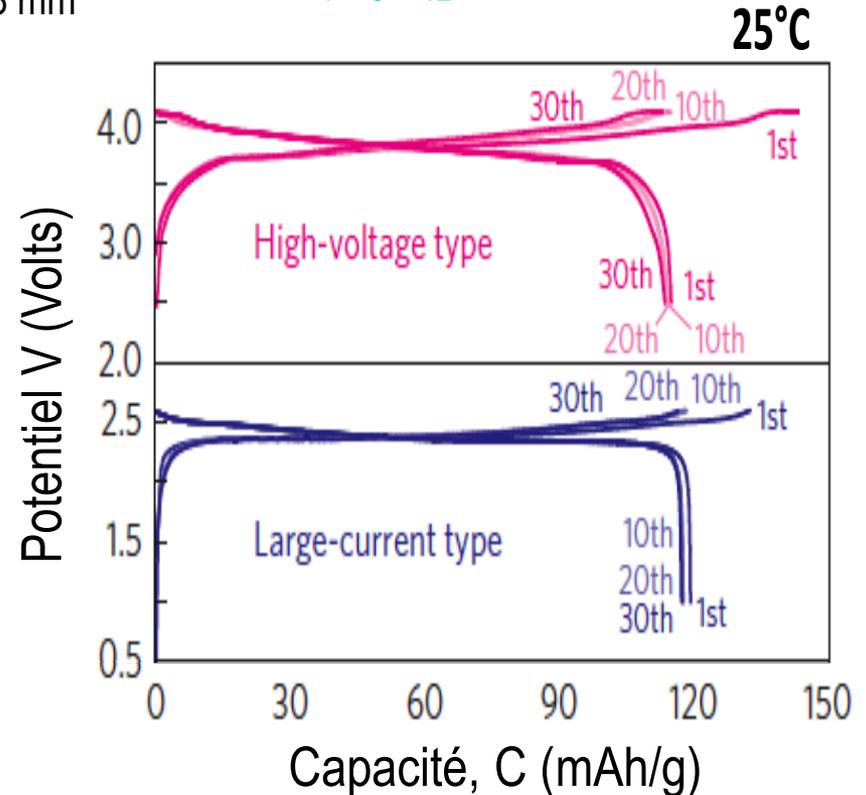
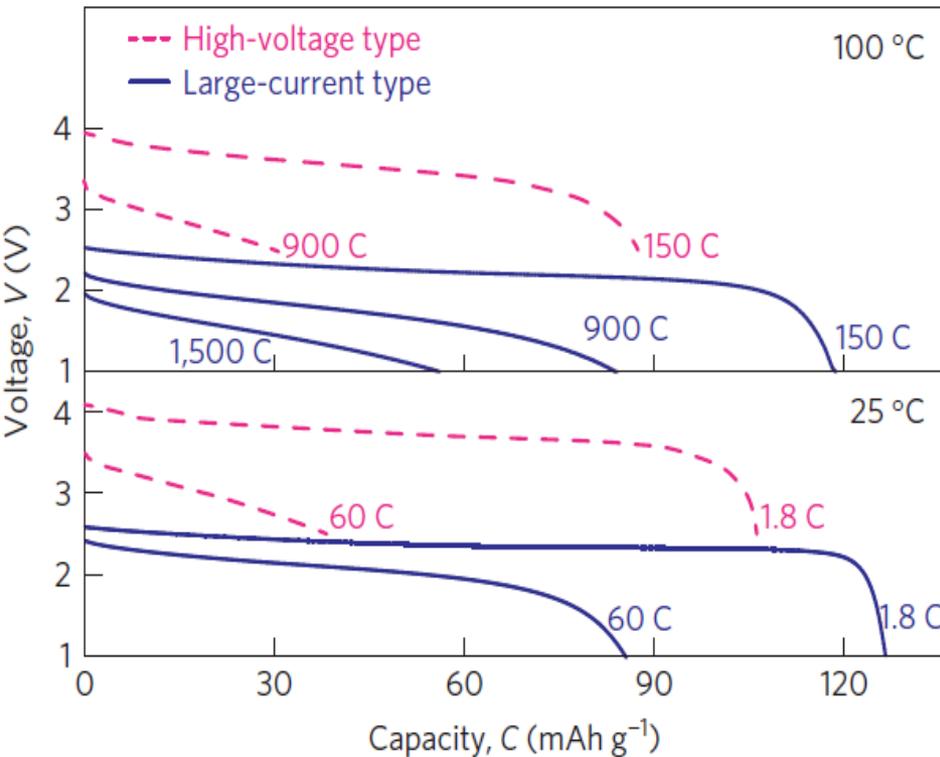
# Performances des batteries tout solide : état de l'art

## 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  $\text{LiCoO}_2$ /  
 $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ /  
 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$



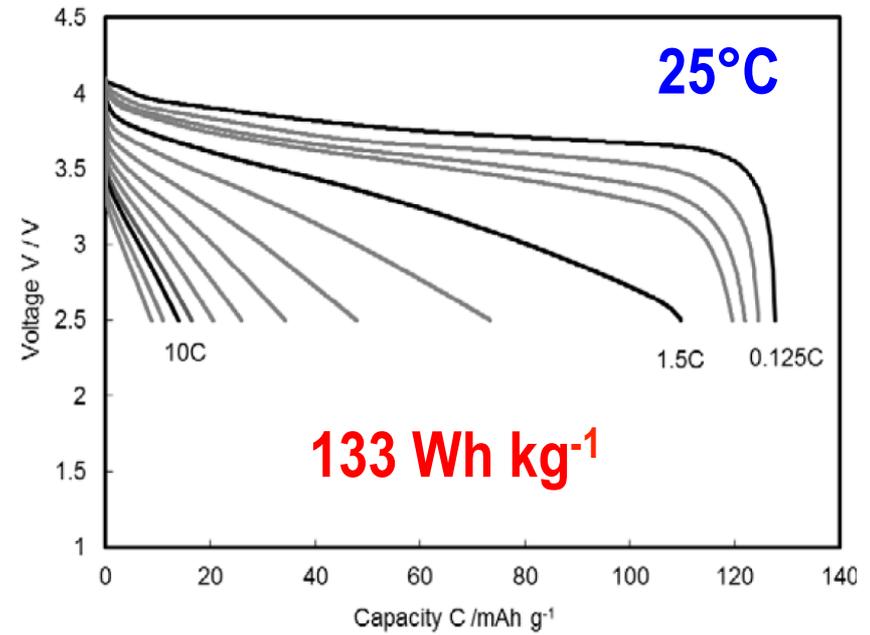
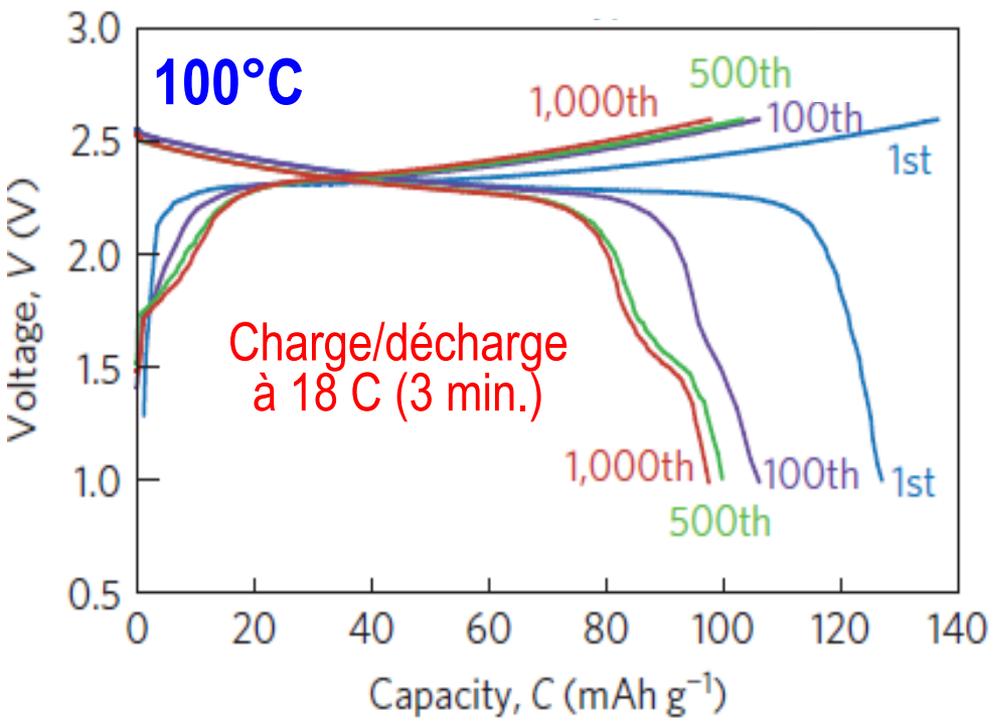


# Performances des batteries tout solide : état de l'art



## Electrodes épaisses :

$\text{LiCoO}_2(\text{LGPS})\text{C}$	308 $\mu\text{m}$	(61/36/3)%
LGPS-LPS	240 $\mu\text{m}$	
C(LPS)	320 $\mu\text{m}$	(60/40)%

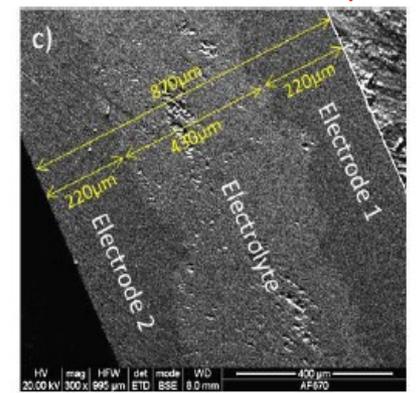
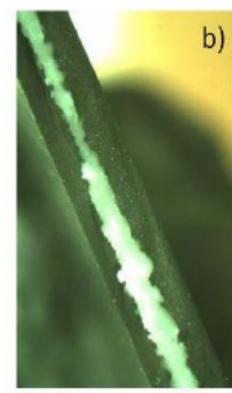
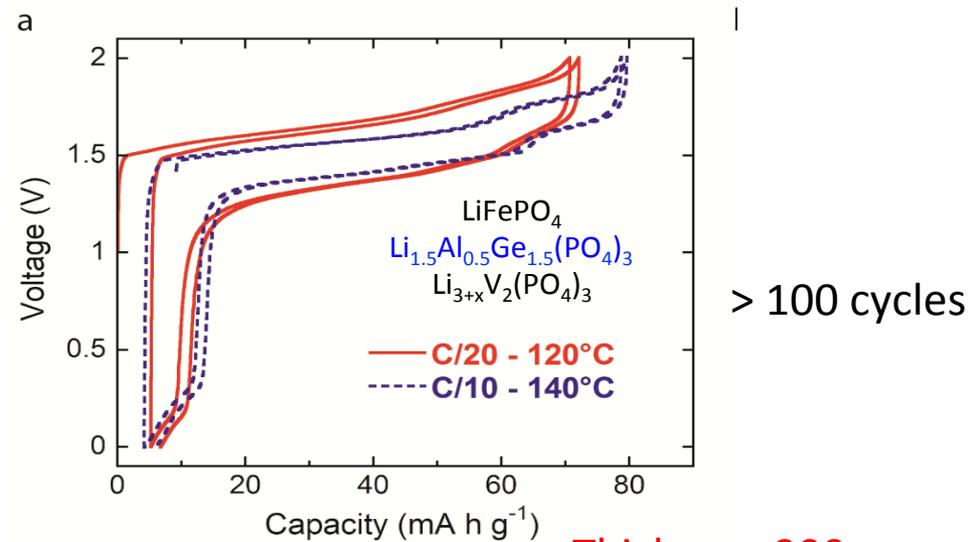
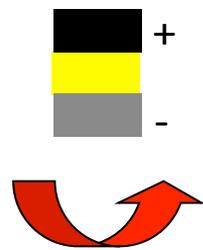
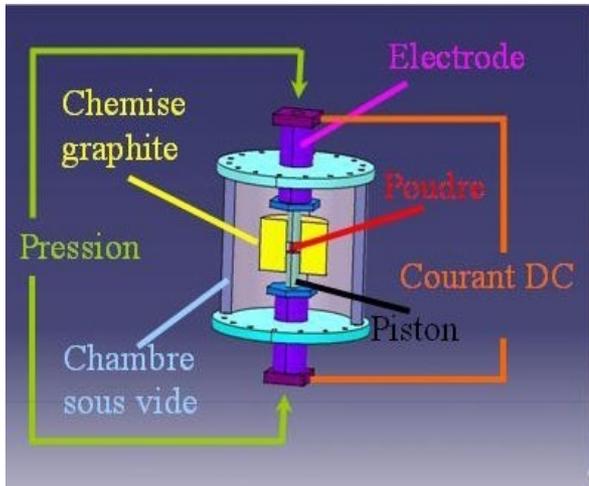


Résultats encourageants: Bien que des verrous technologies restent à lever, les batteries tout solides restent prometteuses

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



## ➤ Spark Plasma (SPS) synthesis

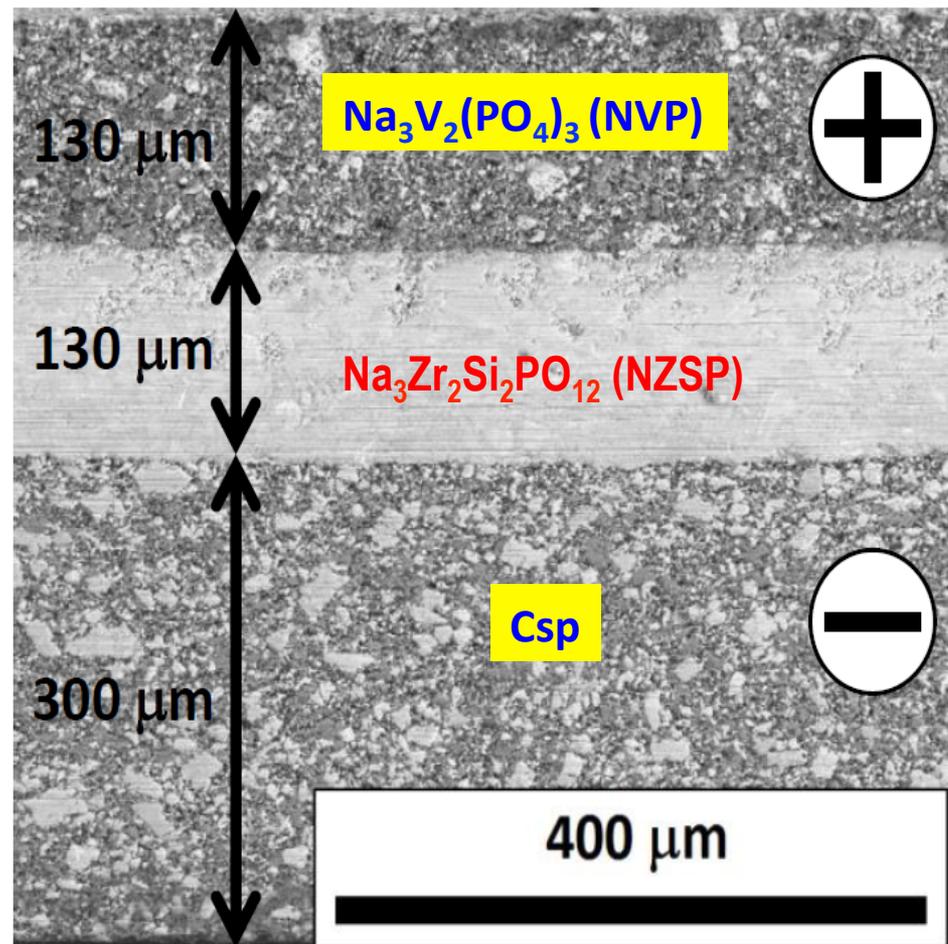
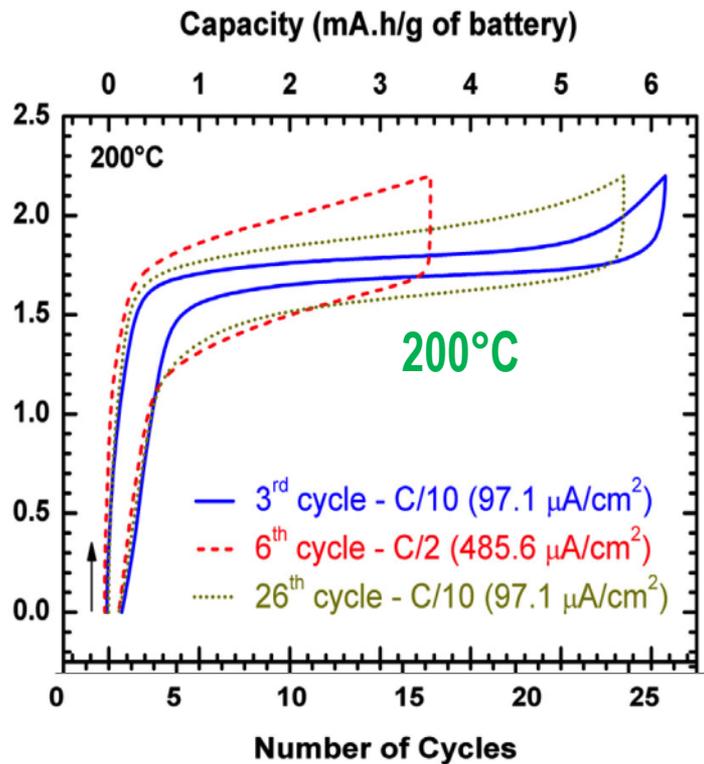


TEM cross-section

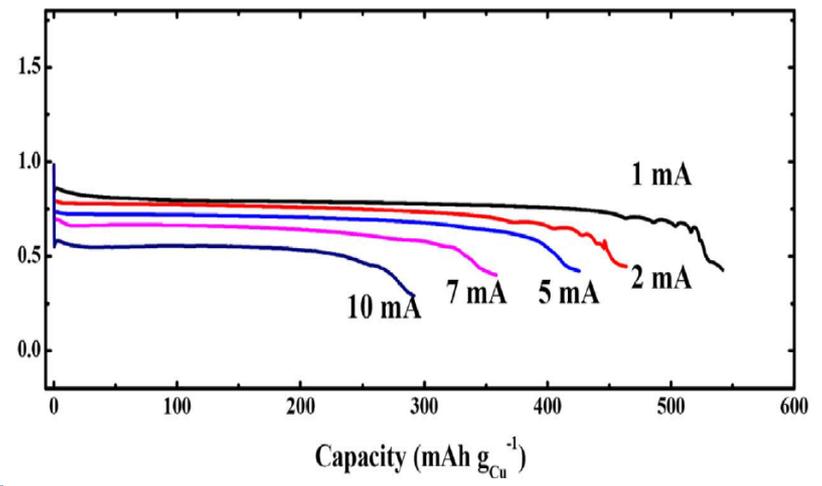
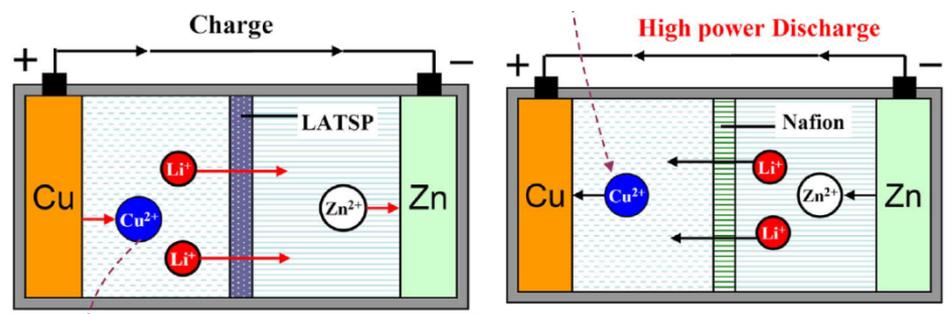
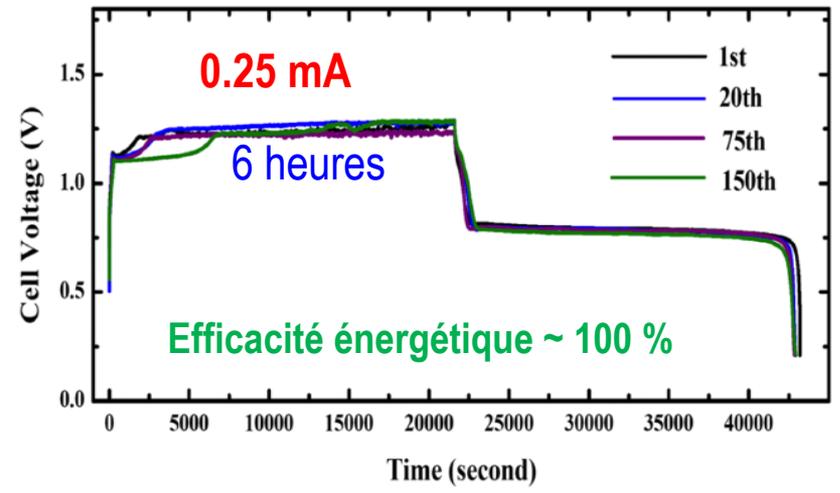
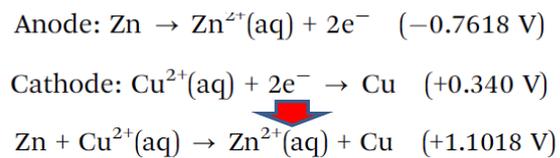
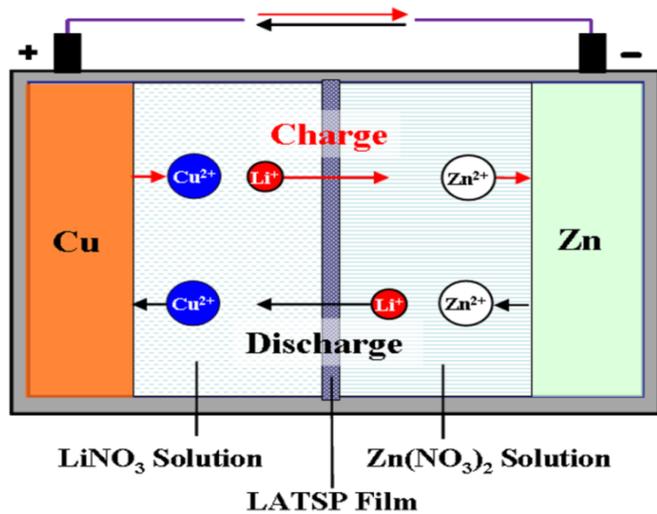


# Fabrication de batteries tout solide. Du Li au Na

## Assembly by Spark Plasma Sintering (SPS)



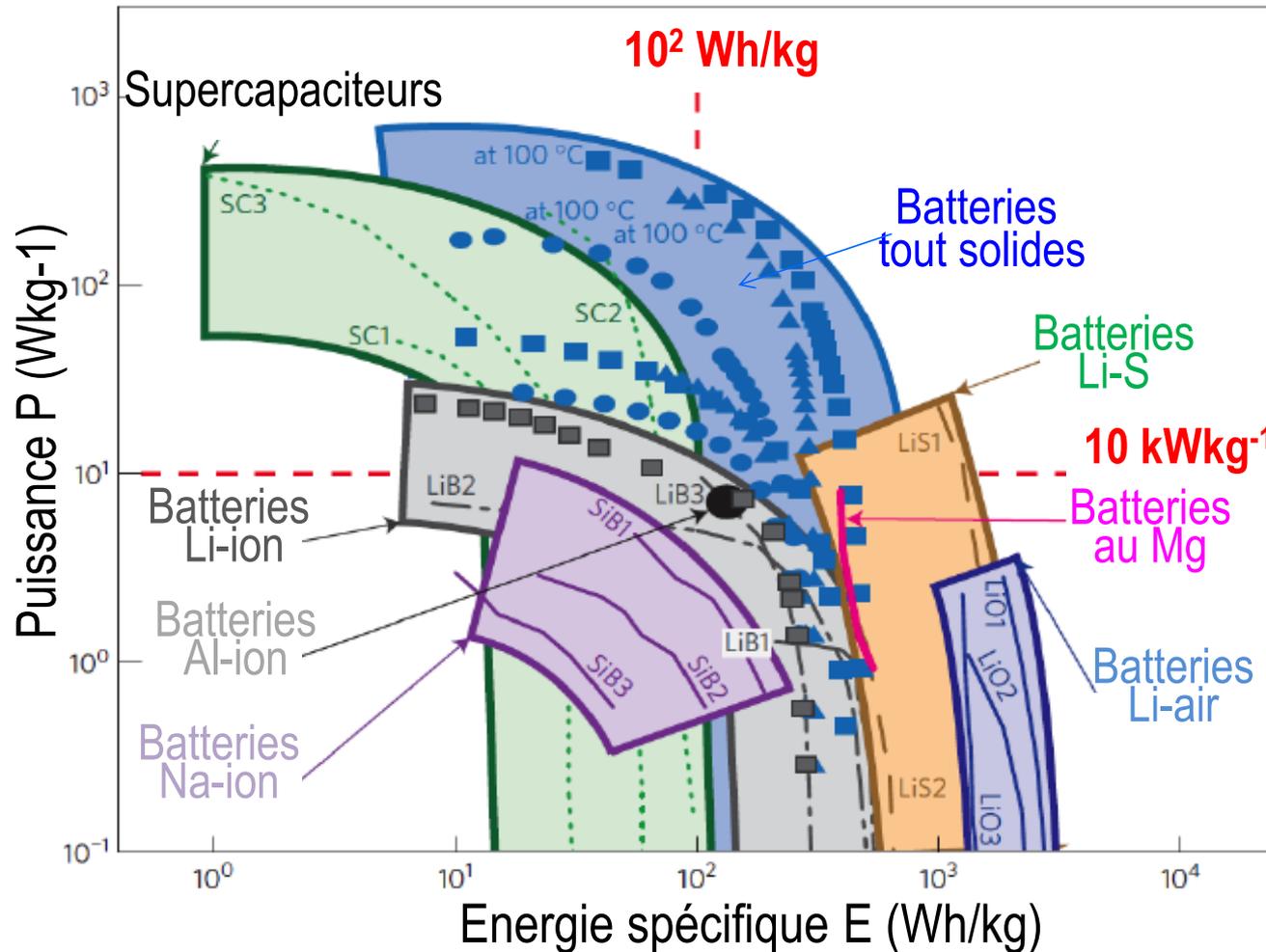
# Utilisation de membranes céramiques pour une pile Daniell Zn-Cu rechargeable



**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 ...

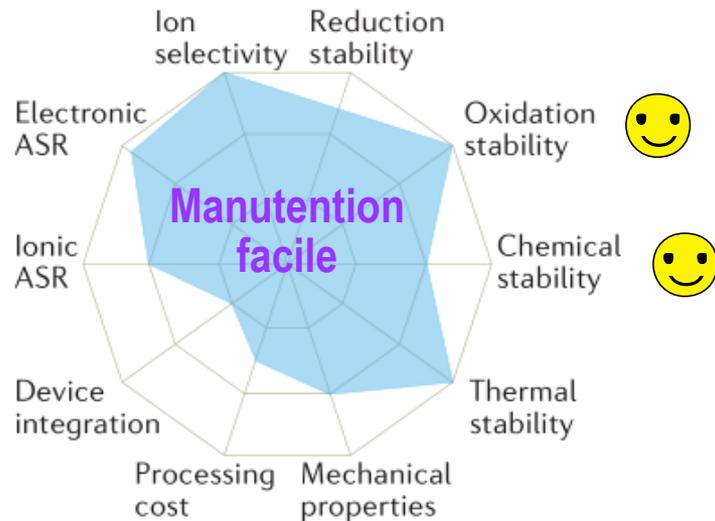
**Est-ce que les conducteurs ioniques au soufre sont le meilleur choix ?**



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

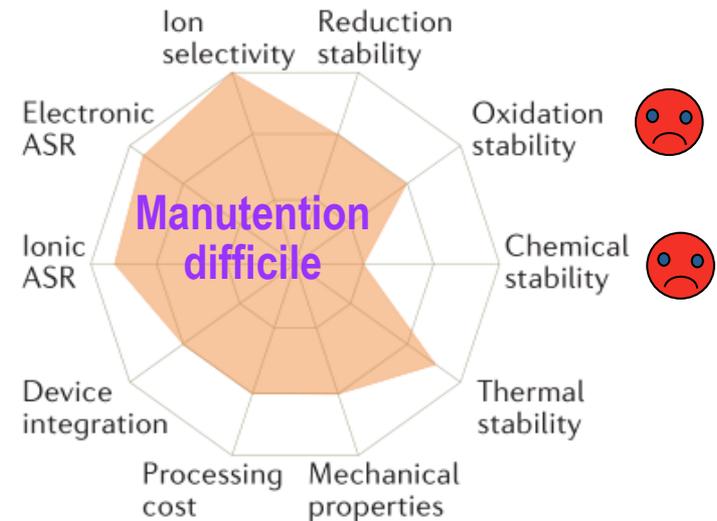
## OXYDES

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



## SULFURES

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



Mécaniquement "dur"

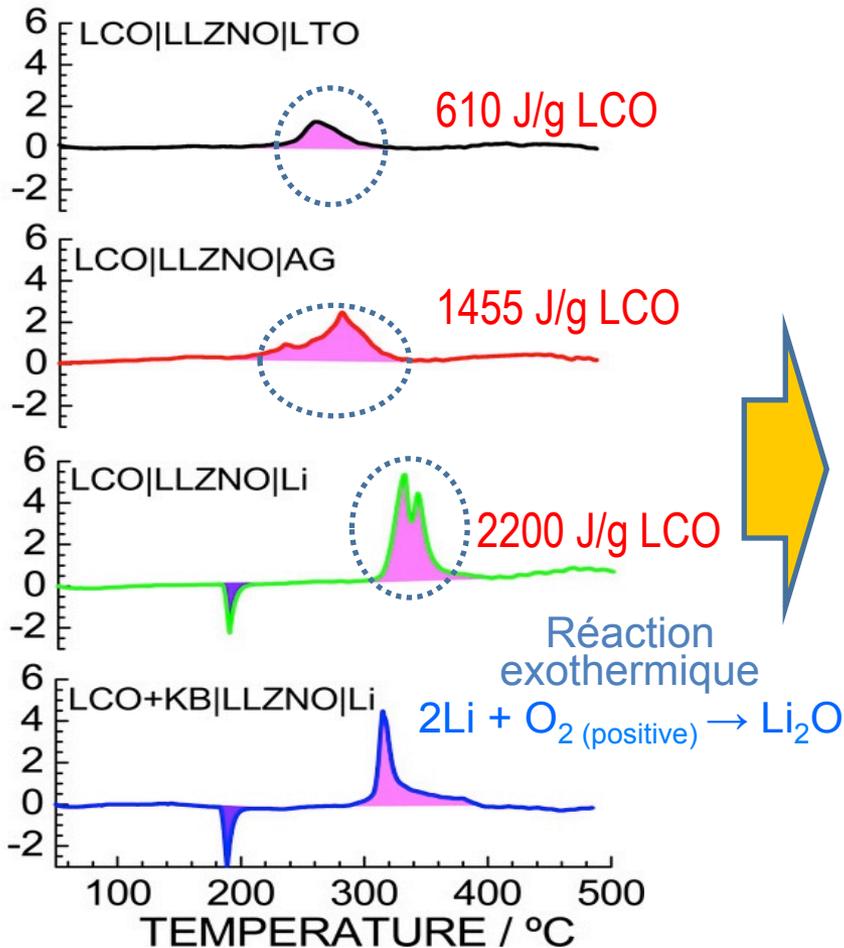
Faible module de "Young

Quelle place pour les oxysulfures malgré leur difficulté de stabilisation ?

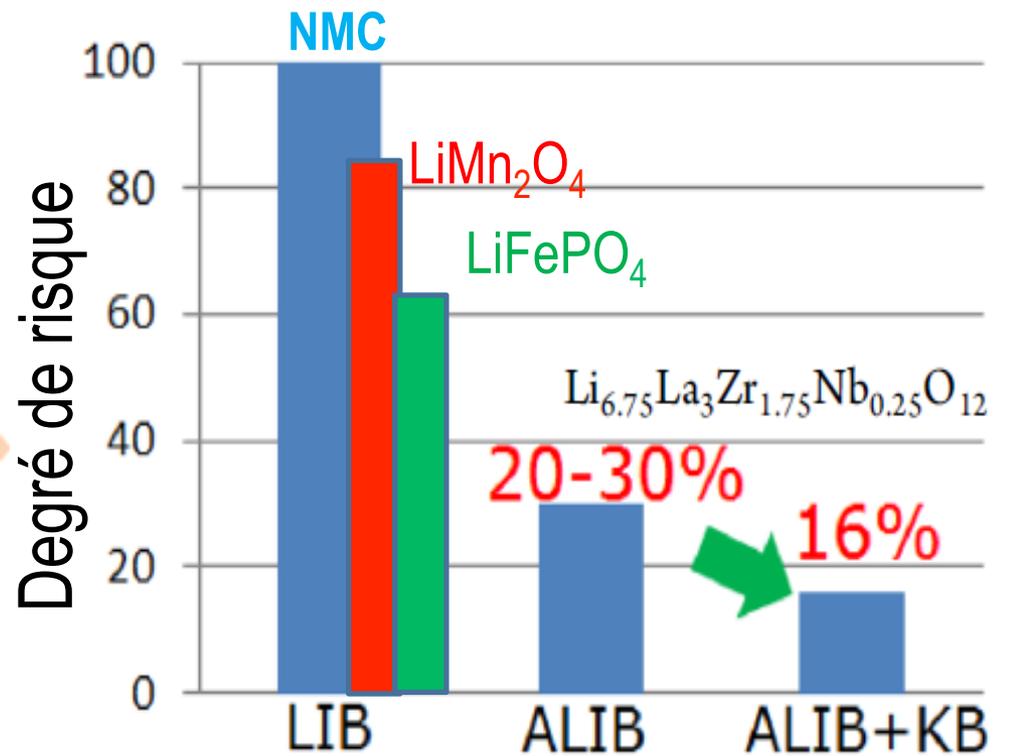
Les sulfures sont une niche d'opportunités, qui durera tant que l'on n'aura pas développé une chimie d'interface efficace pour les oxydes

# 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

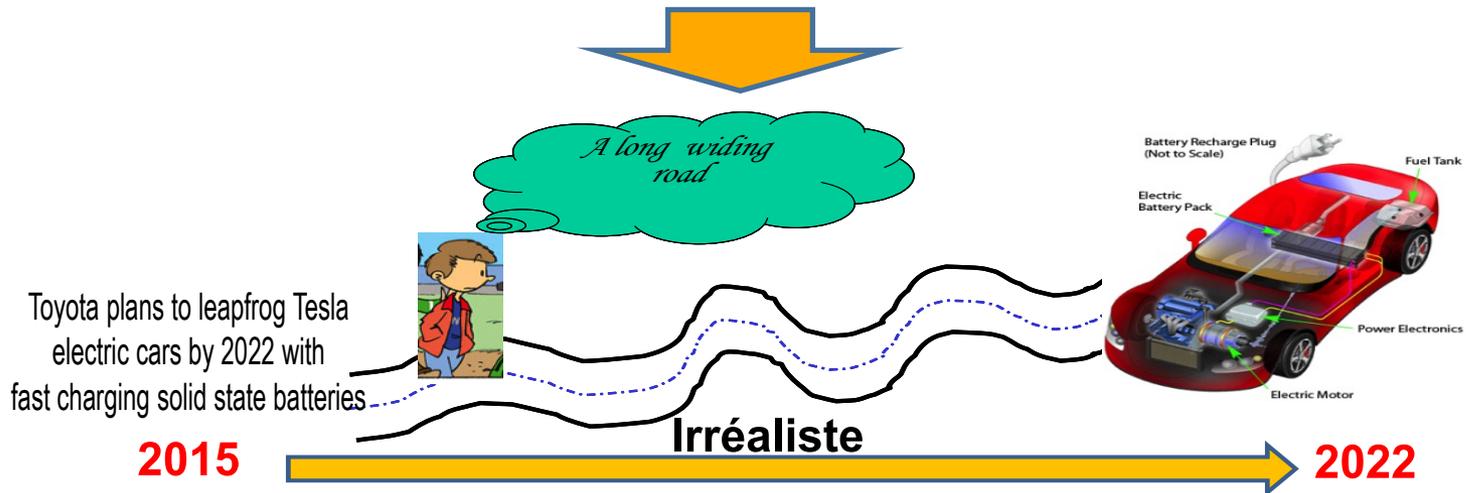
L'avantage réel en termes de sécurité devra être évalué sur des cellules complètes et en présence de conducteurs ioniques à base de soufre.



# 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

