



COLLÈGE
DE FRANCE
— 1530 —

Chaire Chimie du Solide - Energie

Electrolytes/interfaces

19 février 2018



*Formation et croissance des interfaces
électrodes/électrolytes au sein
des batteries : leurs rôles et complexités avec
quelques possibilités de les contrôler*

J.M. Tarascon



UPMC
1800 PARIS UNIVERSITAS

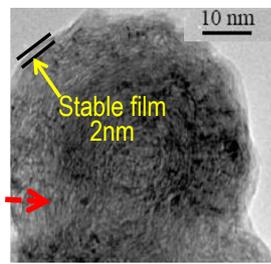
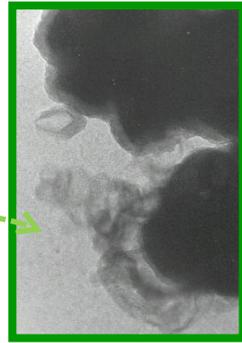
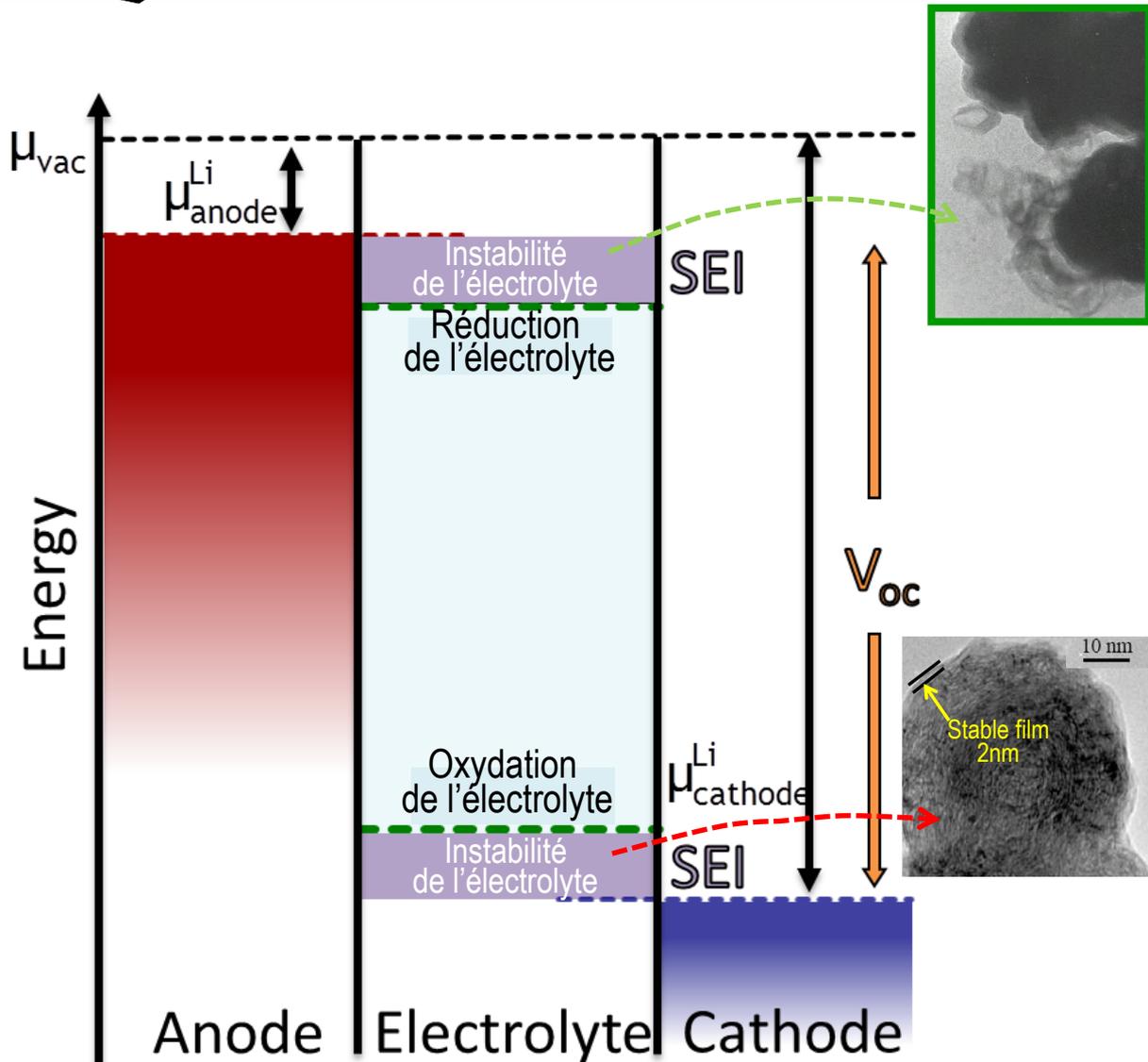
<http://www.college-de-france.fr/site/en-college/index.htm>



ENERGIE
RS₂E

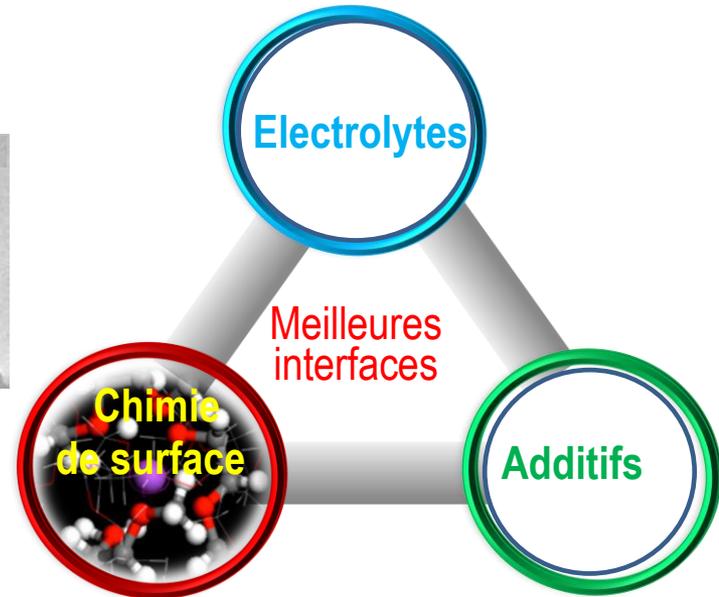


Aspect thermodynamique des batteries à ions Li



Comment contrôler, maîtriser ces "Solid Electrolyte Interfaces" (SEI)

Plus de 25 ans de recherche

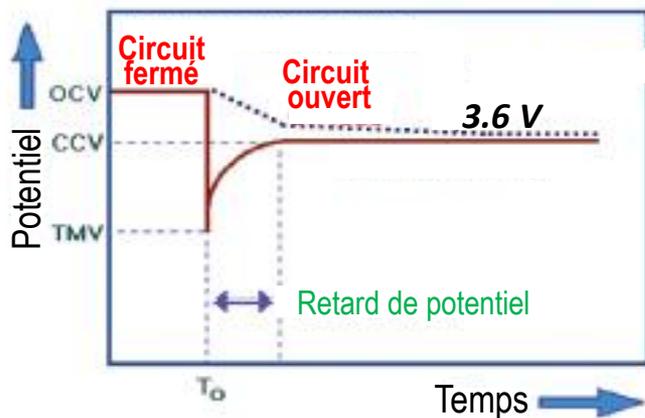
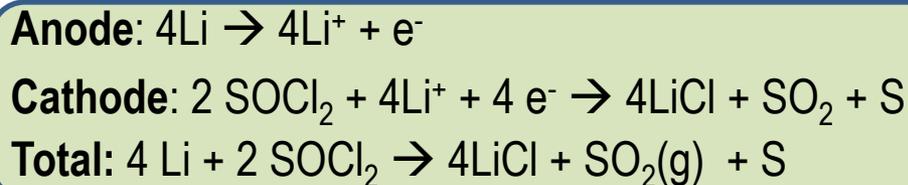
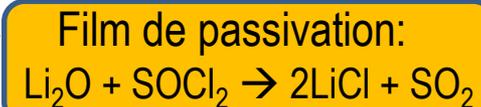
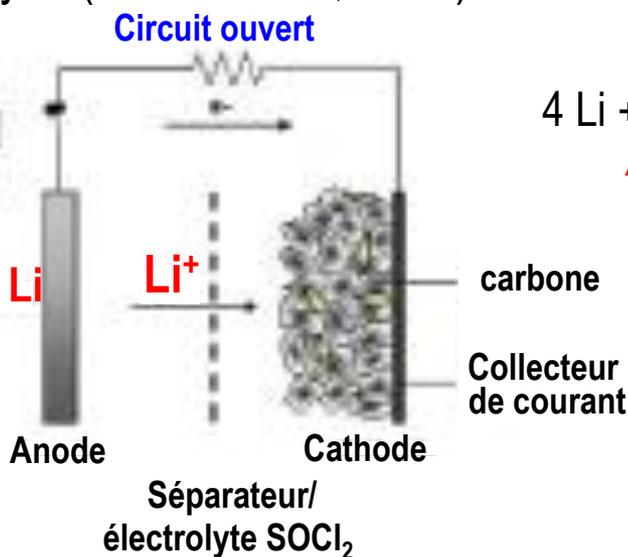
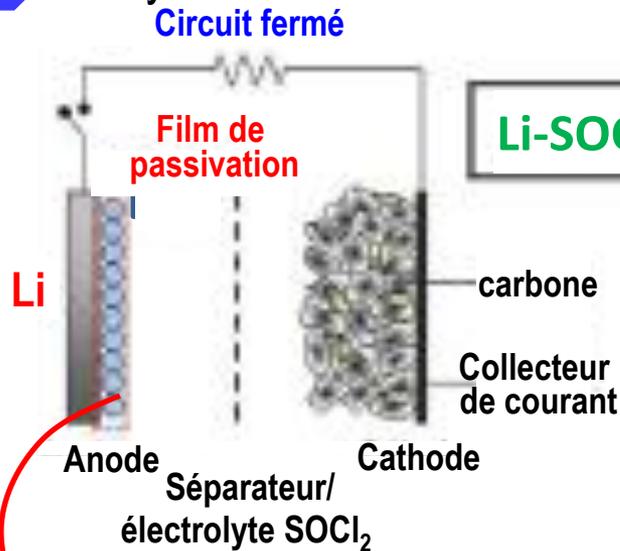


Bien qu'on tire parti de cette interface, sa compréhension est encore limitée ..



La batterie primaire Li-SOCl₂: l'utilité de la SEI

➤ Le Système Li - Chlorure de thionyle (J.P. Gabano, 1969)



- ▶ Très faible autodécharge (15 ans)
 - ▶ Vaste domaine de température
- Stimulateurs cardiaques, ...*

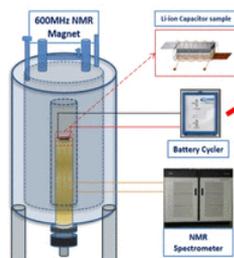


Les difficultés à maîtriser la SEI

- La SEI est une interface dynamique, dont nature, composition et densité changent en fonction de l'électrolyte (solvant + sel) + matériau d'électrode
- Techniques analytiques insitu sont, bien que puissantes, encore limitées: Nécessité de recouper plusieurs techniques.



Spectroscopie d'impédance



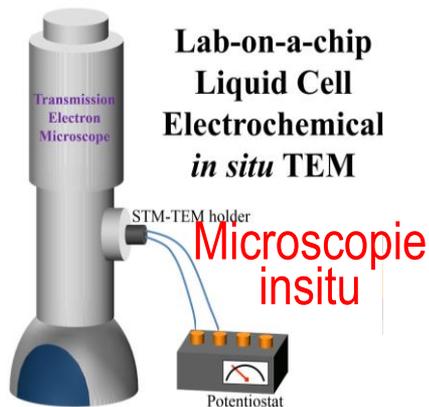
RMN insitu



GC/FTIR/MS



Spectroscopie XPS



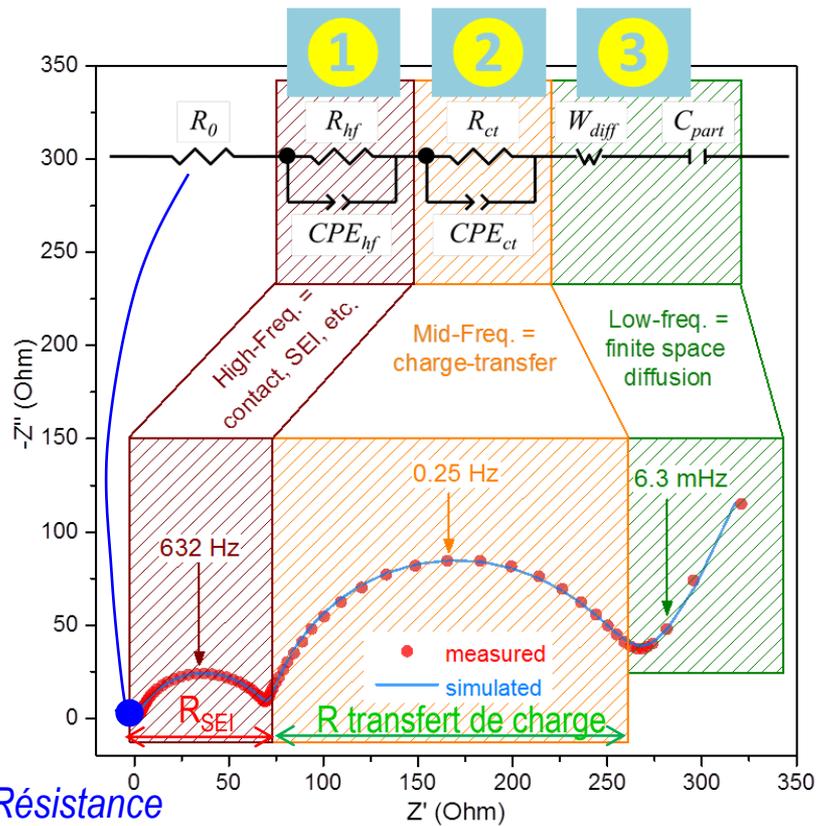
Lab-on-a-chip
Liquid Cell
Electrochemical
in situ TEM

Microscopie insitu



ESI-HRMS

La spectrométrie d'impédance pour détecter la formation d'une interface



Résistance de l'électrolyte

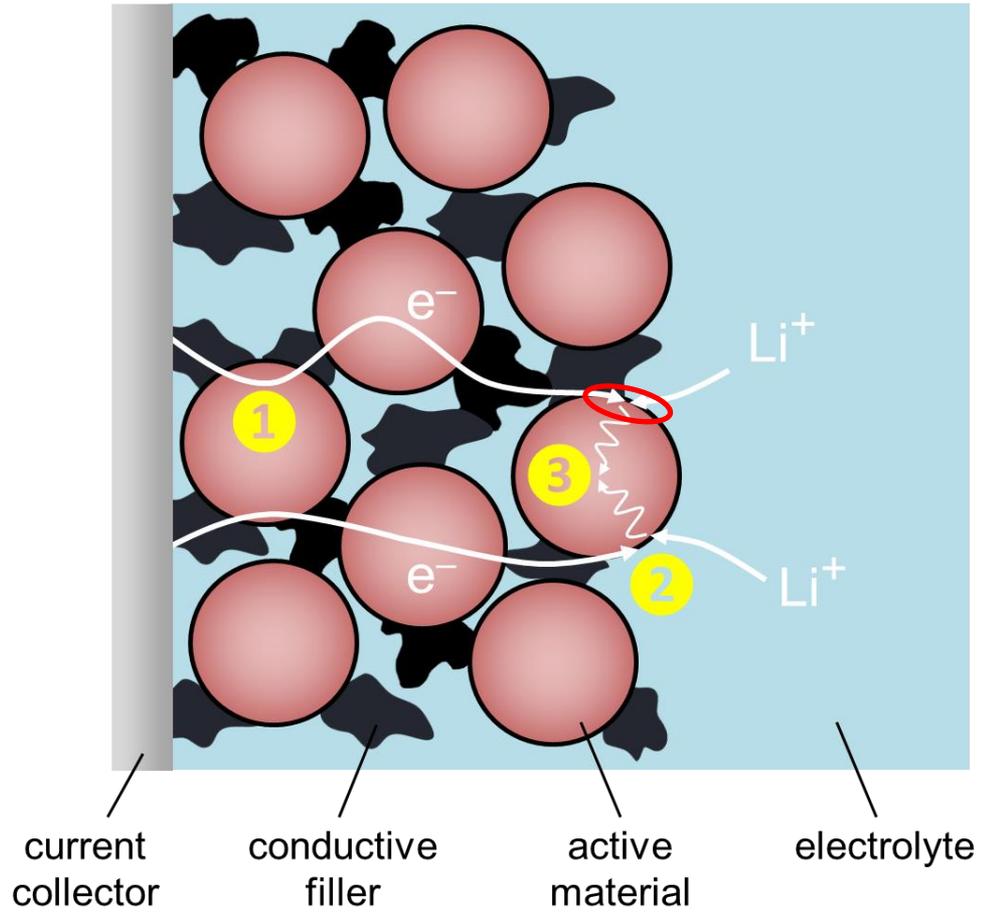
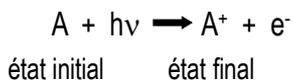
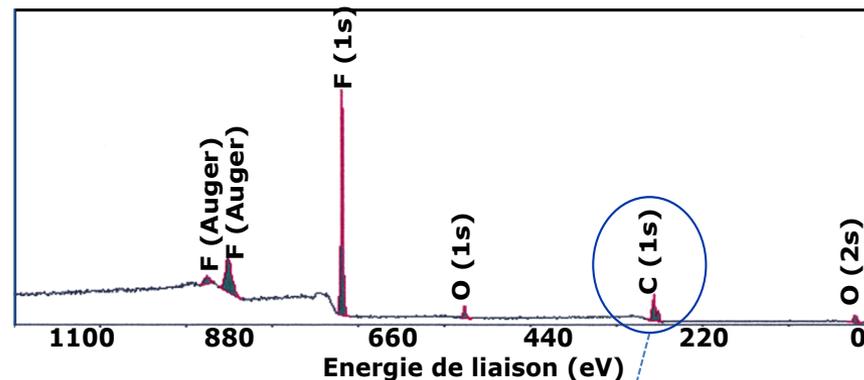
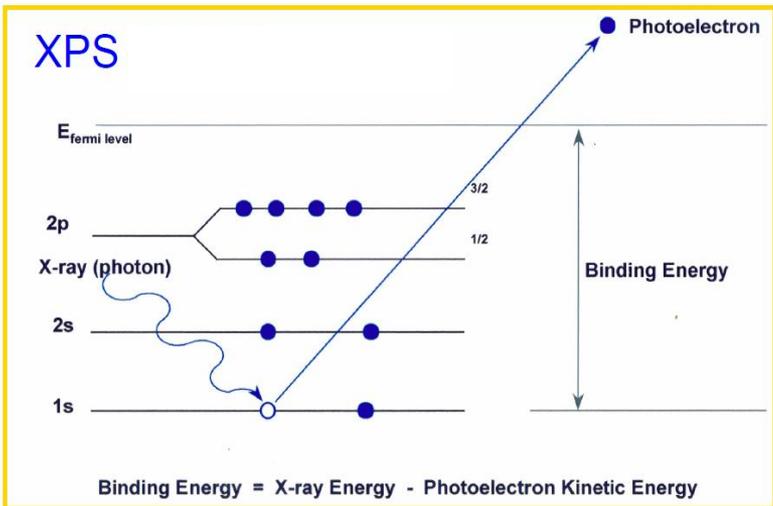


Diagramme d'impédance idéalisé, la réalité est toujours plus compliquée

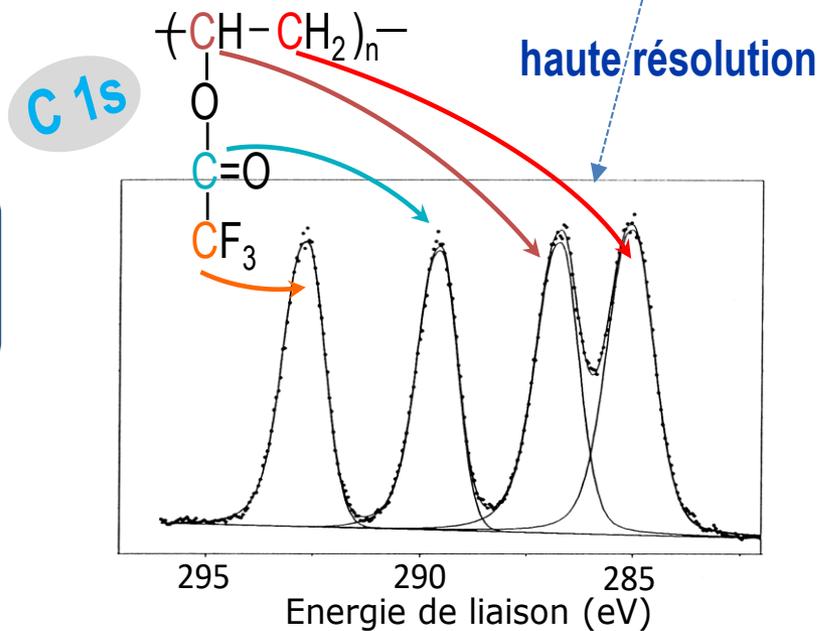


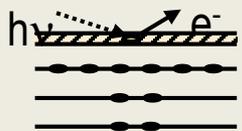
La spectroscopie photoélectronique à rayonnement (XPS)

Spectres de Coeur



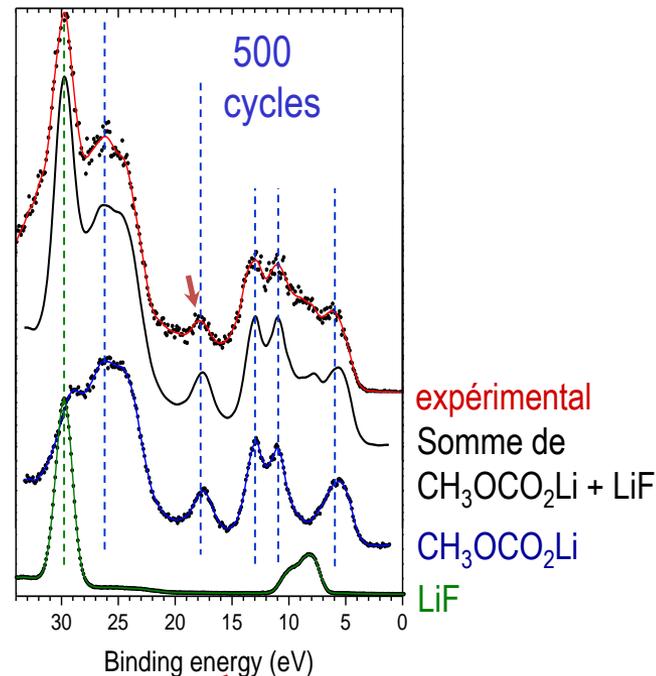
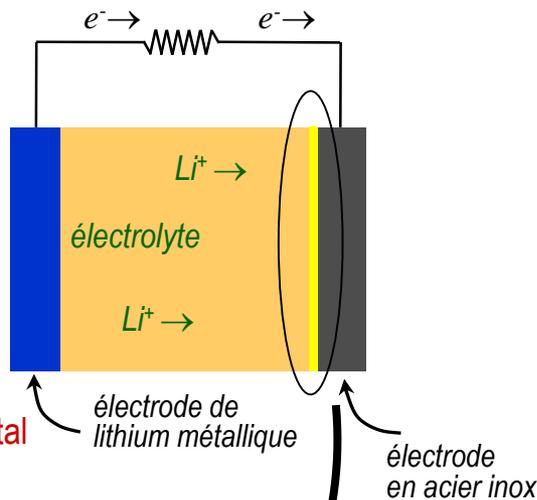
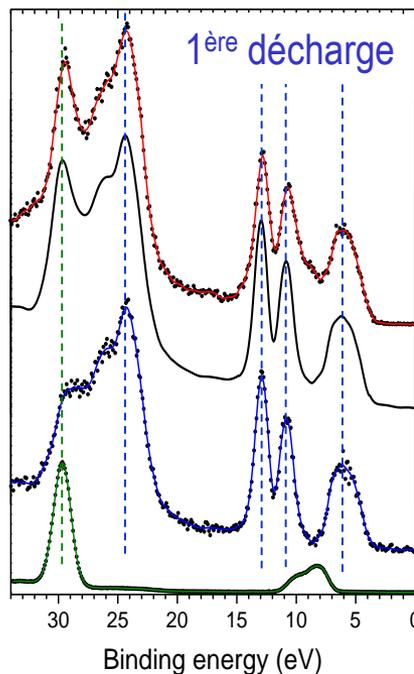
Environnement chimique,
degrés d'oxydation,
transferts électroniques



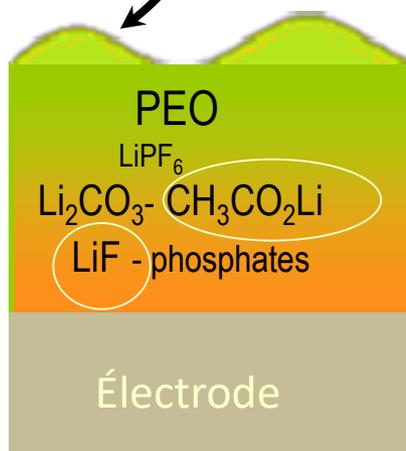


Couches interfaciales: un système modèle

Spectres de valence



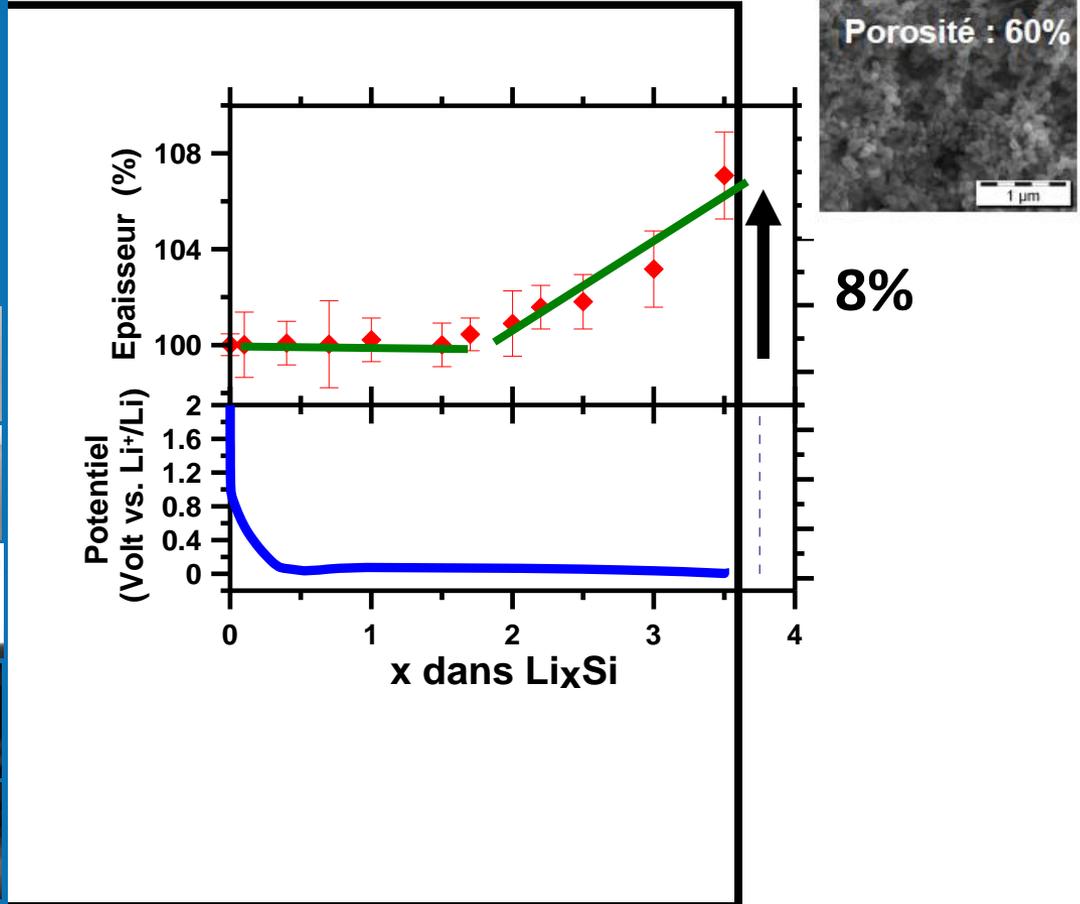
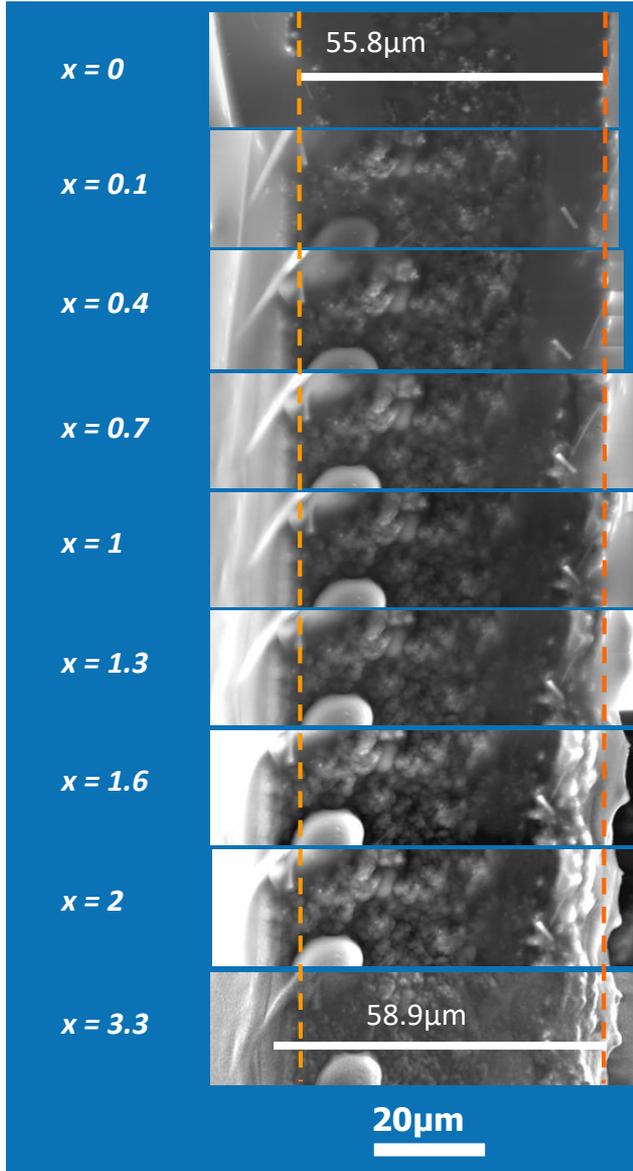
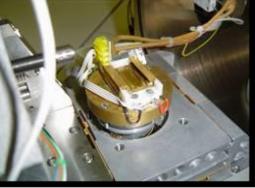
Couche interfaciale:
espèces organiques et inorganiques –
un ensemble complexe!



Accumulation progressive de
 $\text{CH}_3\text{OCO}_2\text{Li}$ et LiF
au cours du cyclage

Permet d'identifier les composés organiques/inorganiques constituant la SEI

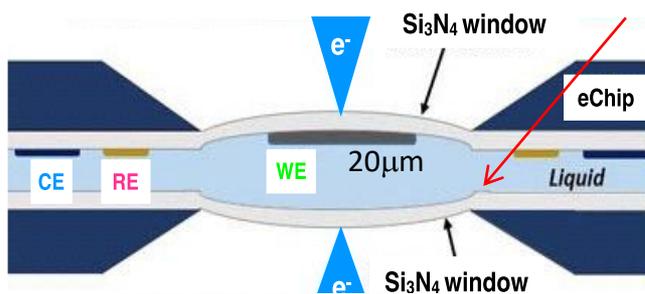
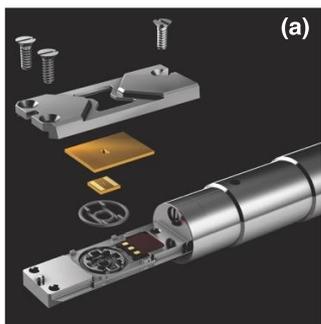
Observation In-Situ d'évolution de surface via MEB environnemental



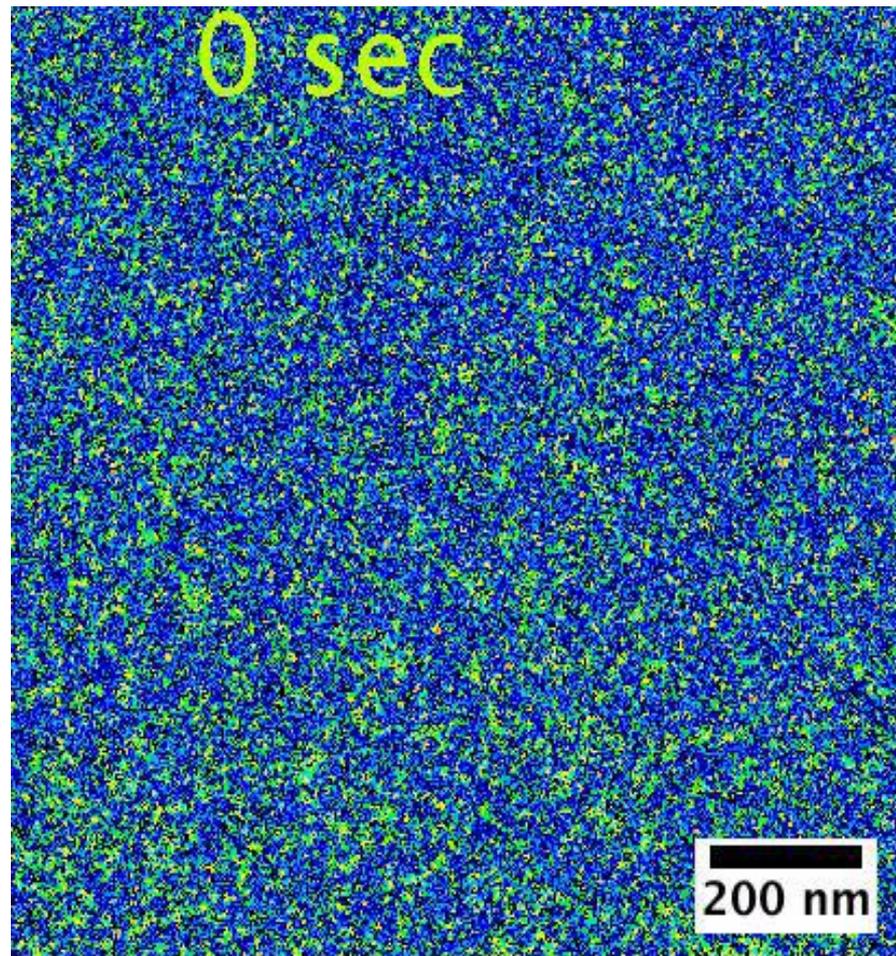
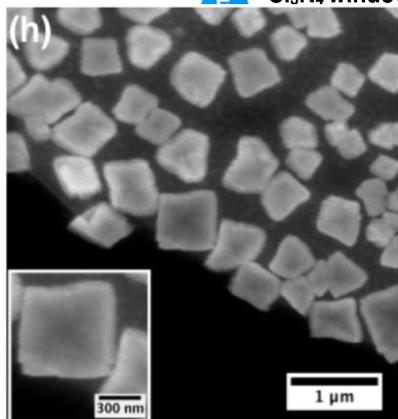


Mécanisme de croissance de Na-O_2 dans les batteries Na-O_2 via des mesures TEM insitu

Cellule électrochimique pour insitu TEM

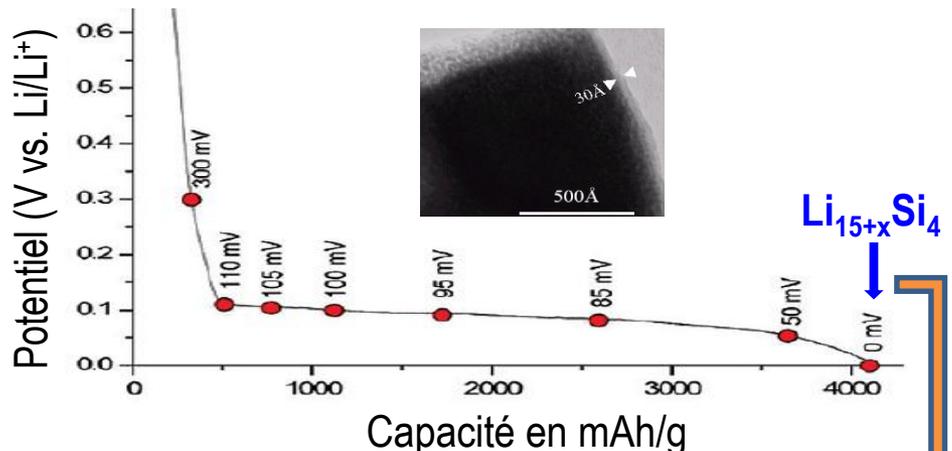
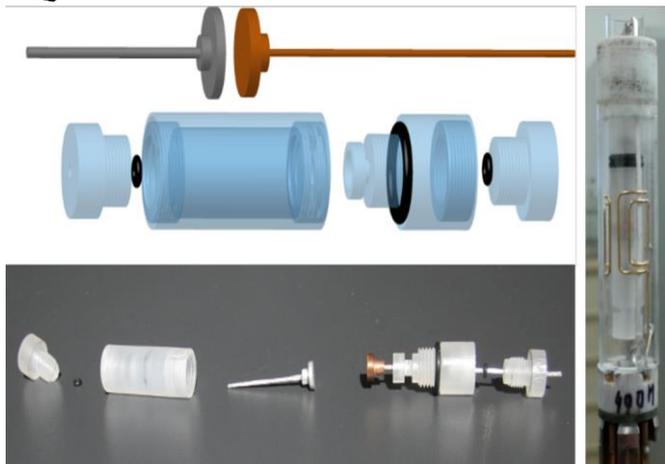


DME +
0.5 M
NaPF₆





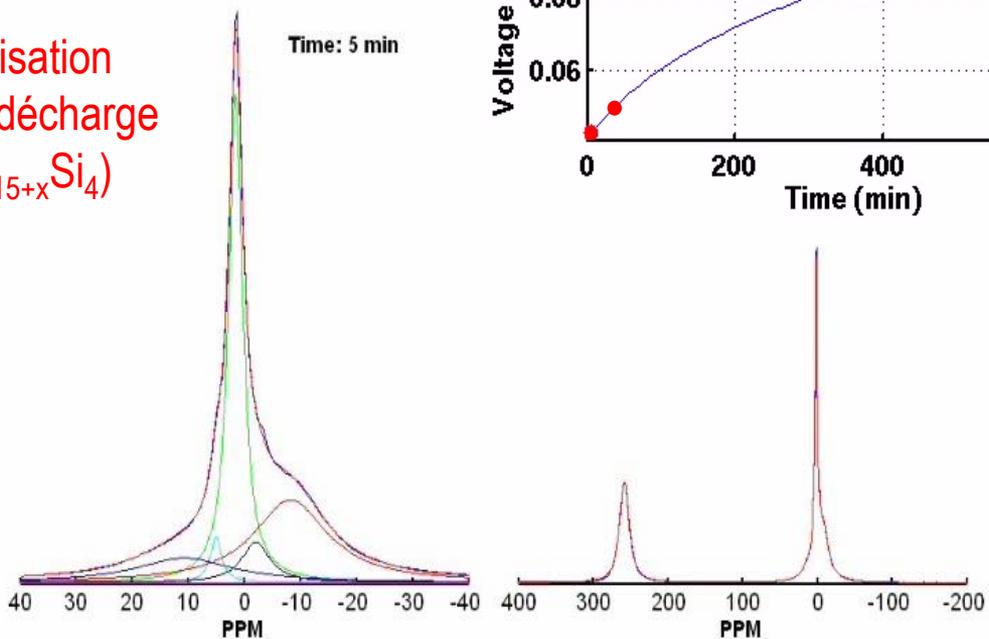
Etudes RMN de la couche de passivation sur des électrodes de Si



⁷Li NMR

Visualisation de l'autodécharge (de $\text{Li}_{15+x}\text{Si}_4$)

Time: 5 min





La compréhension de la SEI : Un long chemin complexe

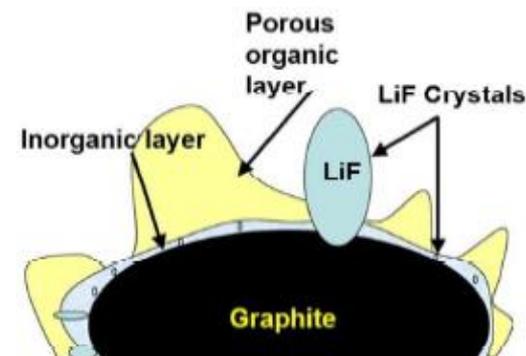
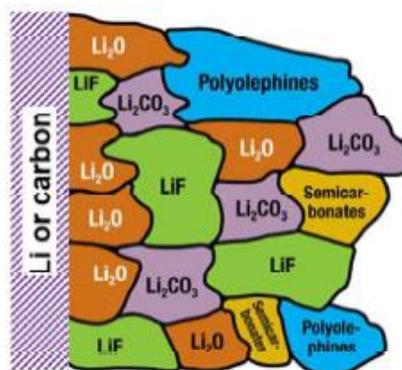
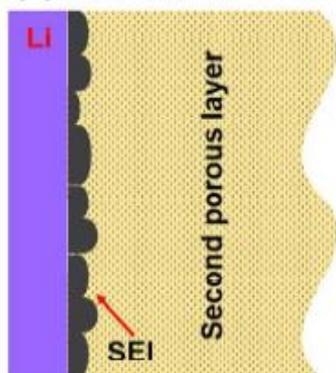
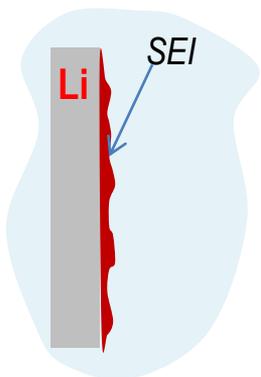
1976

Peled et al

1983

1997

2006



Formation instantanée d'une couche par contact de Li avec électrolyte. (SEI)
ioniquement conductrice et électroniquement isolante

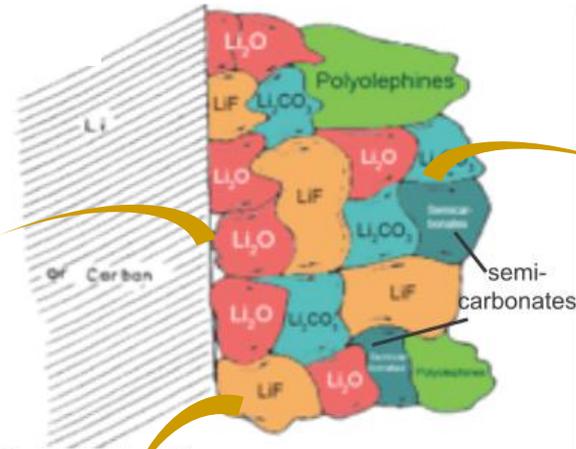
SEI structure à double couche avec une compacte près de l'électrode et une autre épaisse mais poreuse près de l'électrolyte

Structure mosaïque de la SEI avec multi-domaines. Ceux près du Li ont une composition Inorganique, à l'opposé d'une composition organique pour ceux de la surface

Structure Inorganique/organique de la SEI confirmée par de nombreuses techniques (IR, XPS, synchrotron et autres)

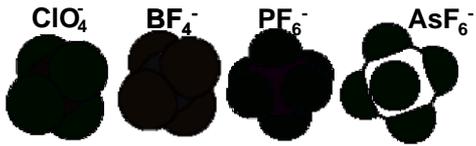
SEI est fortement dépendante de la nature de la négative, du solvant et du sel

Composition de la SEI en fonction de l'électrolyte



Sels

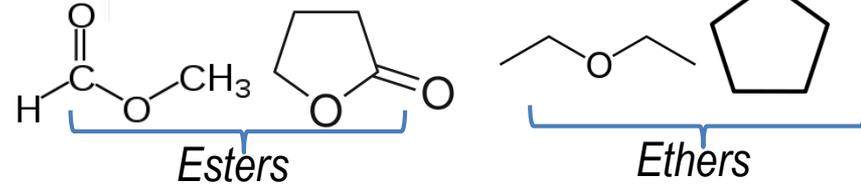
(Li₂O, Li₂CO₃, LiF, ;;)



Variation de la proportion de LiF
 PF₆⁻ > SO₃CF₃⁻ BF₄⁻ > AsF₆⁻ > ClO₄⁻
LiCl

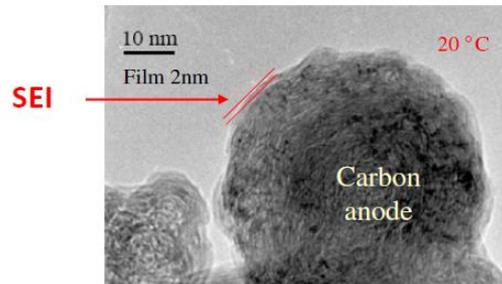
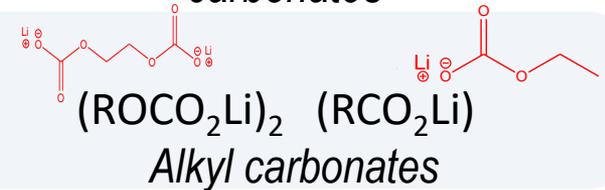
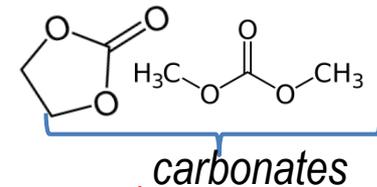
Nature de l'électrode négative
 (Li, carbone, Alliage(Si))

Solvants

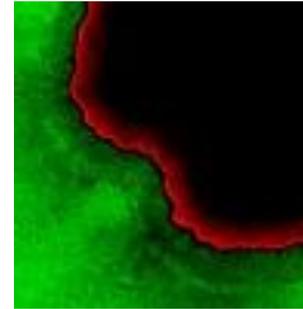


(RCO₂Li)
 Carboxylates de Li

(ROLi)
 Alcoxydes de Li



La SEI, un don de la nature mais aussi un cauchemar



► Critères pour une SEI idéale

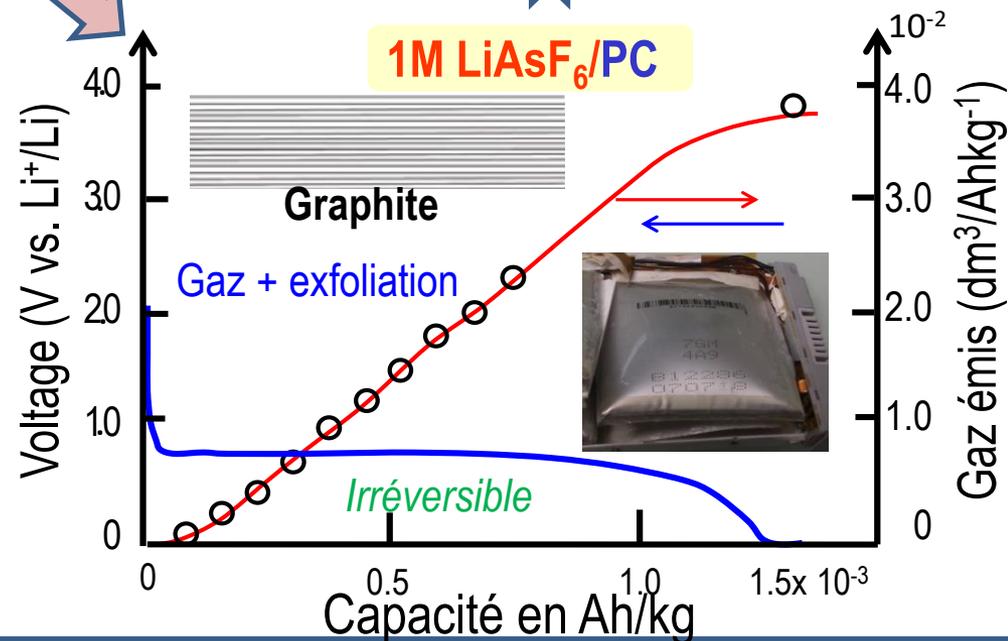
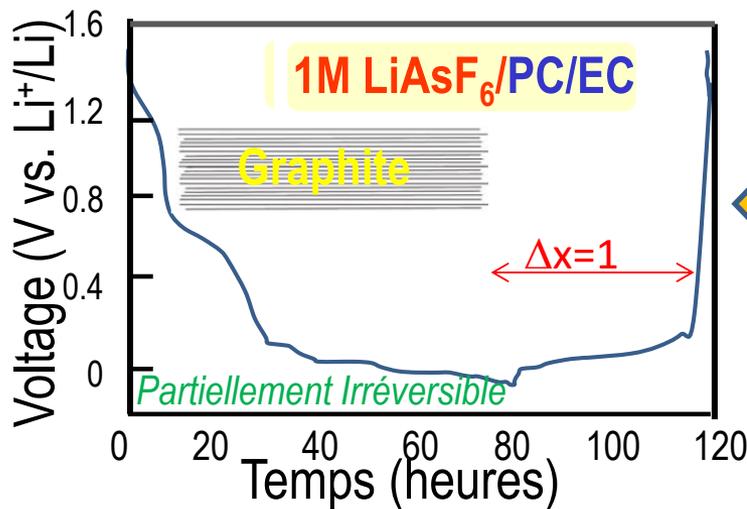
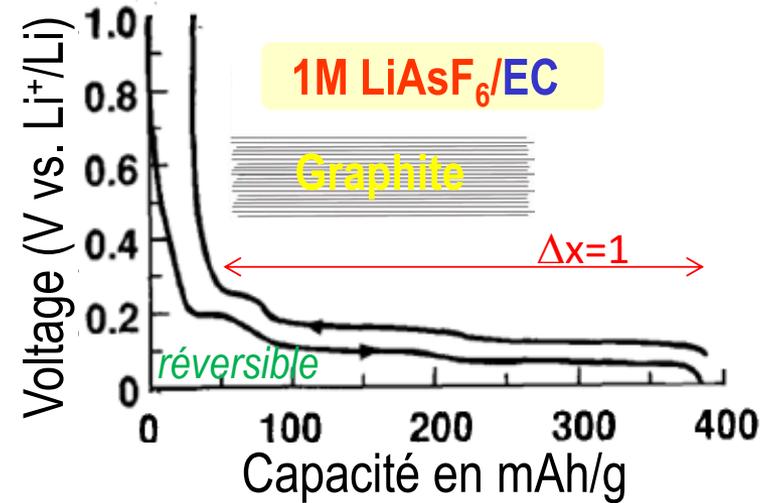
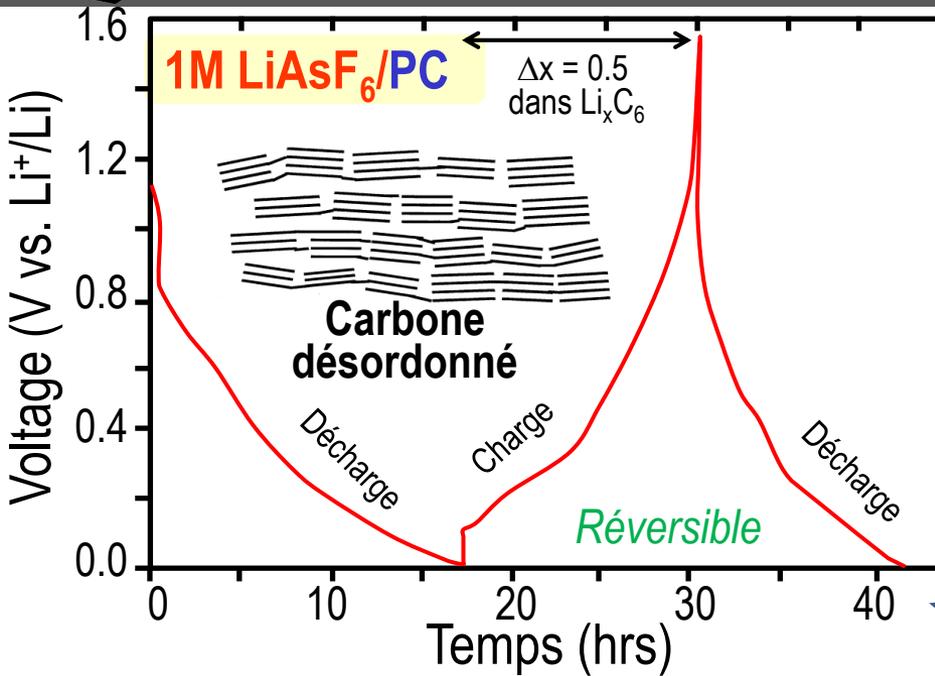
- Nombre de transfert d'électrons $t_e=0$
- Conductivité ionique élevée de sorte que les ions Li puissent migrer
- Morphologie uniforme et composition chimique homogène
- Bonne adhérence à la surface de l'anode carbonée,
- Bonne résistance mécanique et flexibilité de sorte qu'elle permette l'expansion et la contraction du matériau d'électrode
- Faible solubilité dans les électrolytes de sorte que la dissolution continue de la SEI n'ait lieu

Calculs DFT montrent que (ΔH_f) d'un anion est très positive par contraste avec celle de l'ion Li^+ solvaté (ΔH_f de $-0.01 \text{ kcal mol}^{-1}$)



La SEI à l'électrode négative serait a priori composée des produits de décomposition des solvants entourant le Li lors de son insertion

La SEI sur les électrodes de carbone: une source de complexité



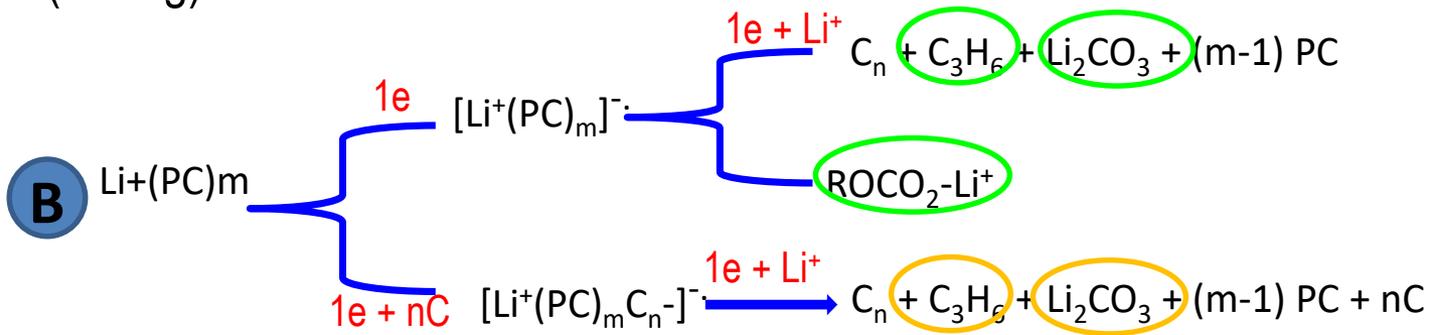
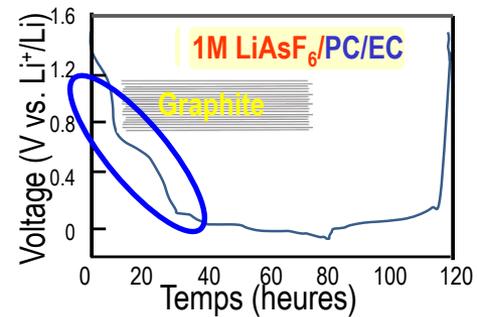
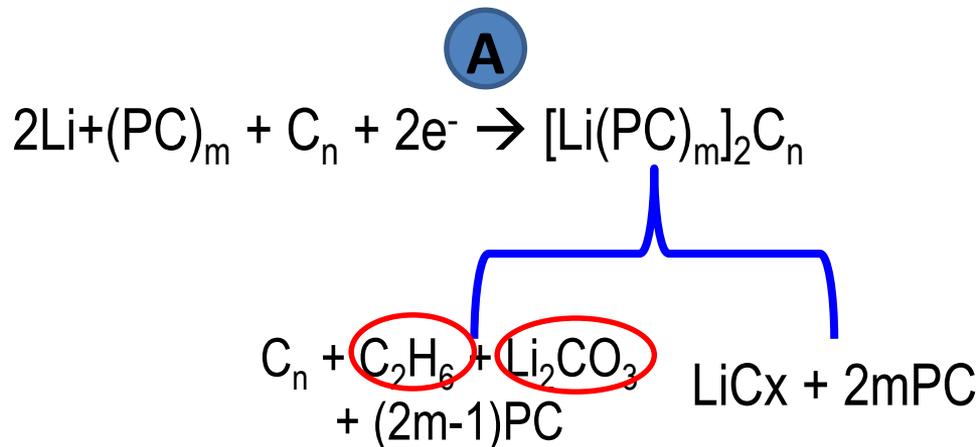
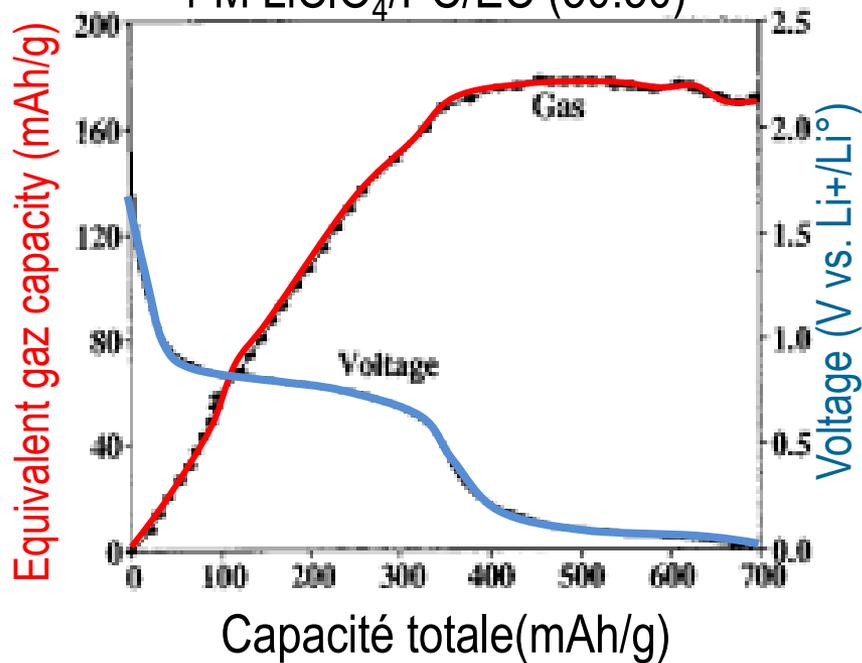


Irréversibilité des réactions d'insertion dans le carbone

Insertion du Li dans le graphite

► Volume de gaz libéré n'est pas en accord avec la quantité de coulombs utilisée

1 M LiClO₄/PC/EC (50:50)

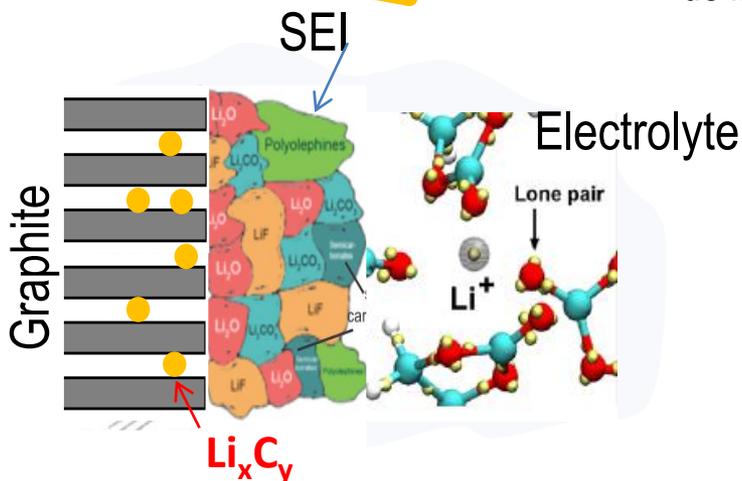




La formation de la SEI vs. La co-intercalation et l'exfoliation lors de la réduction du graphite Li_xC_6

Deux évolutions possibles lors de la réduction du graphite

☐ Modèle de Pelled



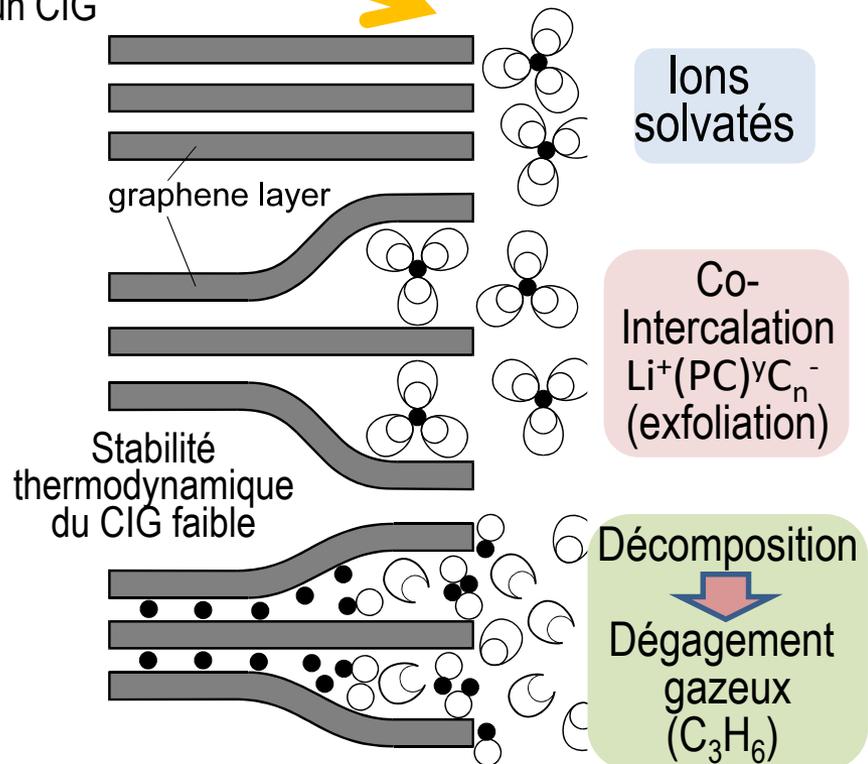
- ▶ SEI produite par une réaction de surface (k_e) à un potentiel $>$ à celui de l'intercalation
- ▶ SEI formée avant que des réactions de co-intercalation puissent avoir lieu

k_1

Compétition entre le temps de formation de la SEI ou d'un CIG

k_2

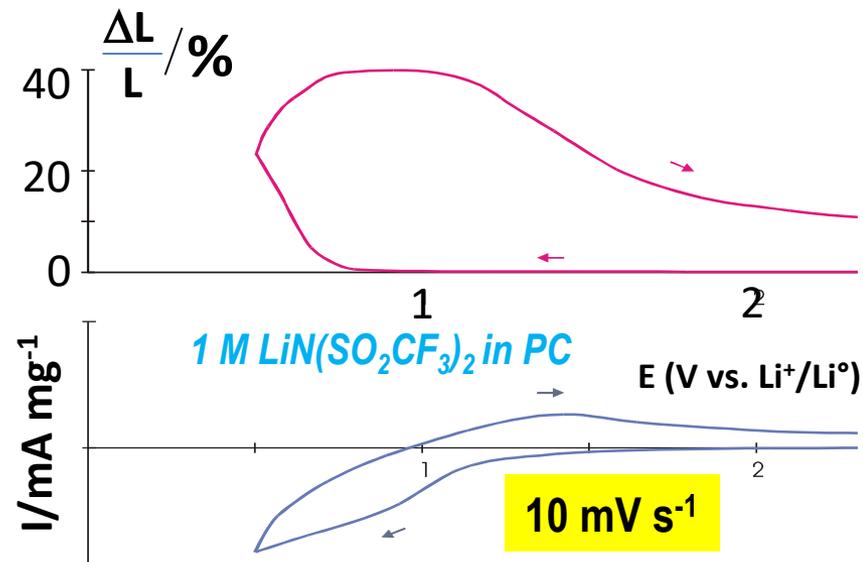
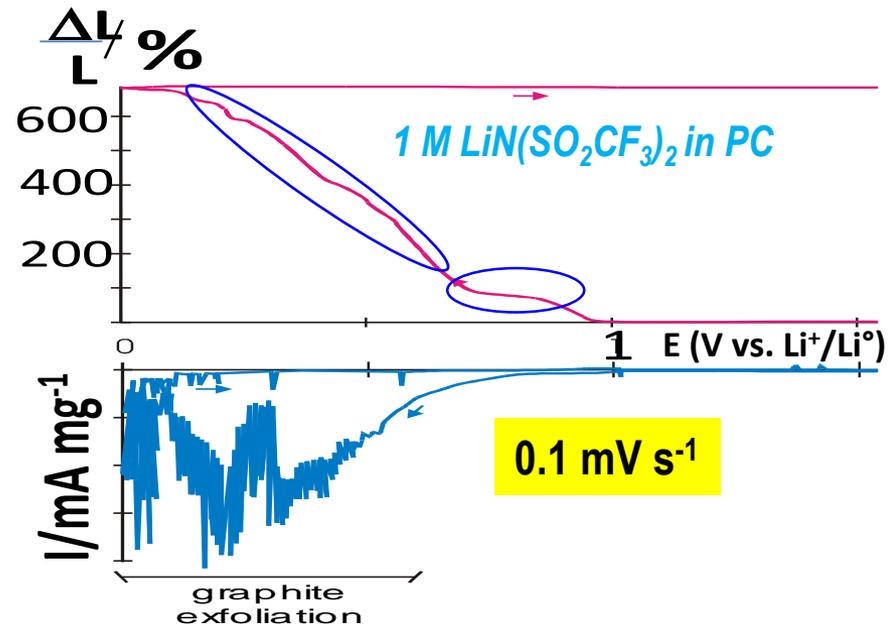
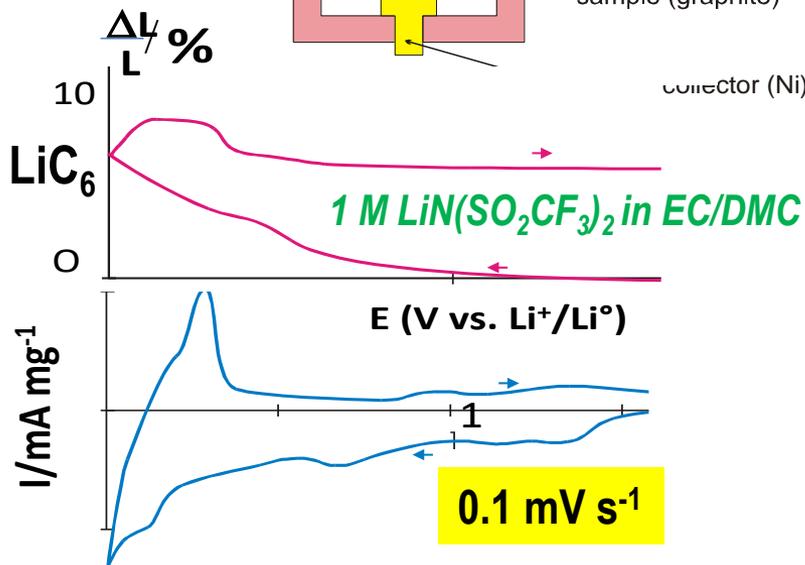
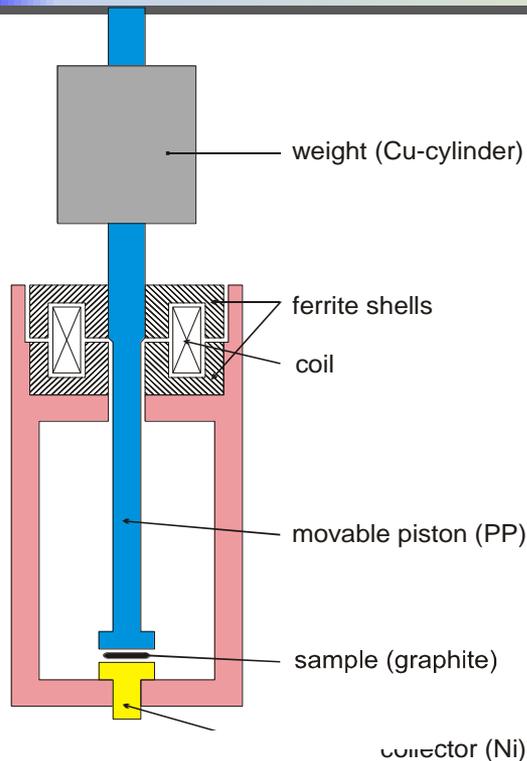
☐ Modèle de Besenhart



Interactions solvants- Li^+ supérieures aux forces de van der Waals: Ouverture plus facile que désolvatation

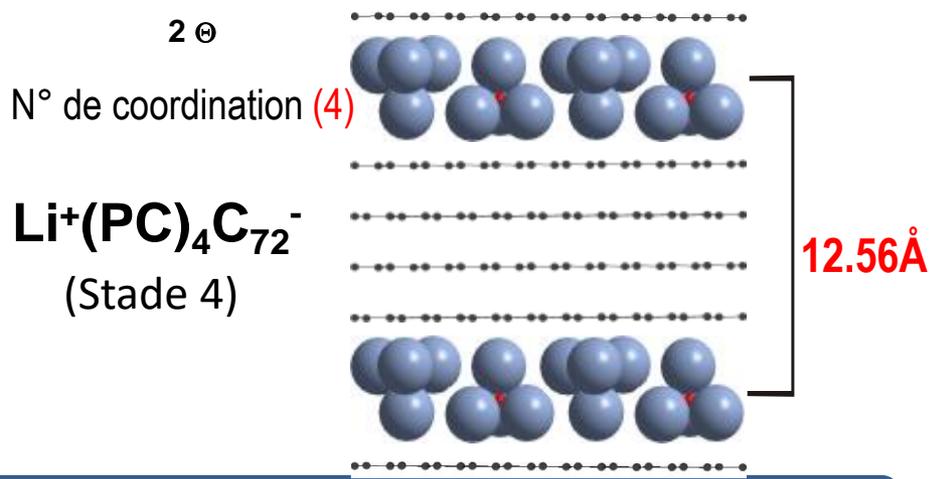
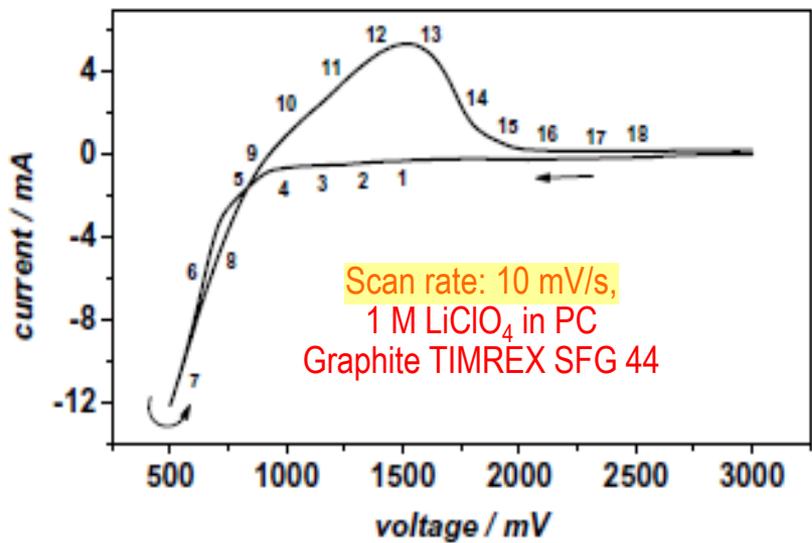
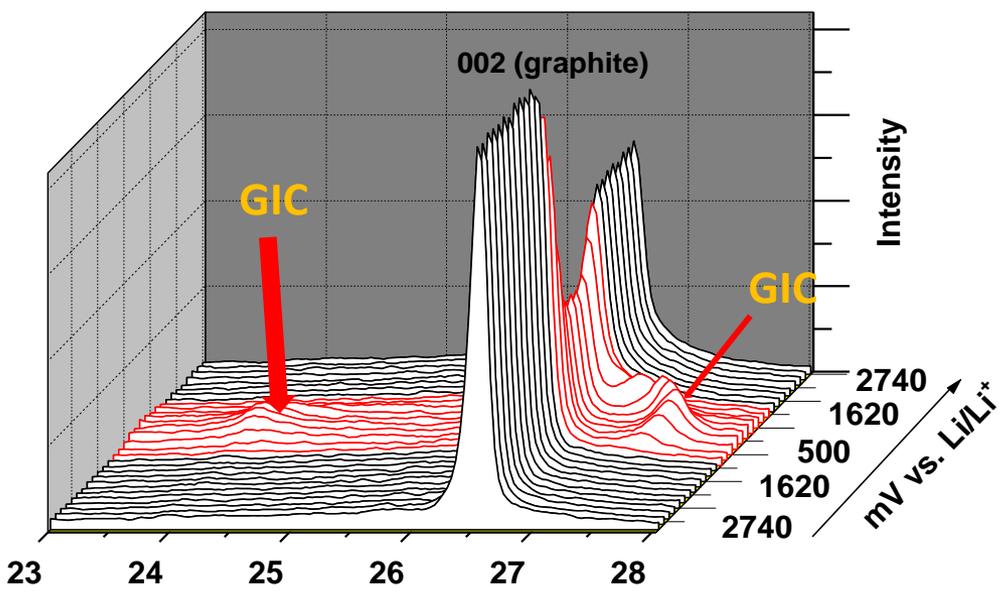
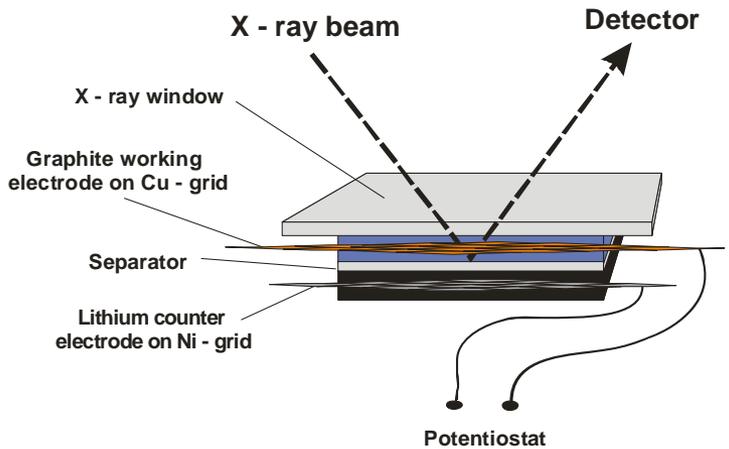
Pour le bien de la technologie à ions Li, la route 1 a pu être privilégiée

Expansion/contraction du graphite en cyclage par dilatométrie





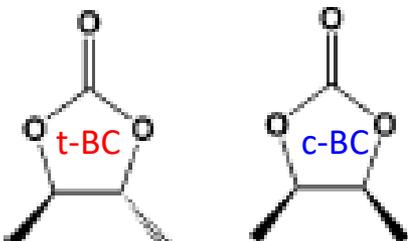
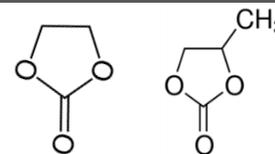
Preuve de la formation de $\text{Li}^+(\text{PC})_4\text{C}_n^-$ par diffraction des rayons X insitu



Preuve directe de l'existence d'un ClG mais le temps de survie est limité

Le mystère de l'exfoliation du graphite

Etude de la stéréochimie des molécules de solvant sur l'exfoliation

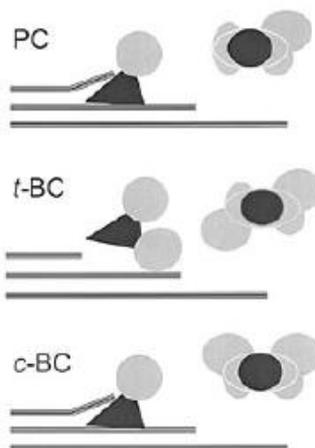
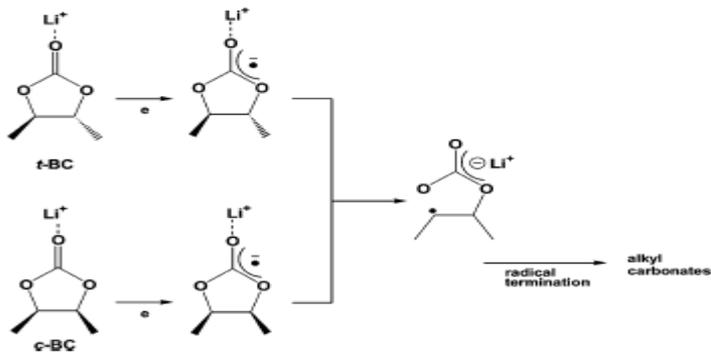
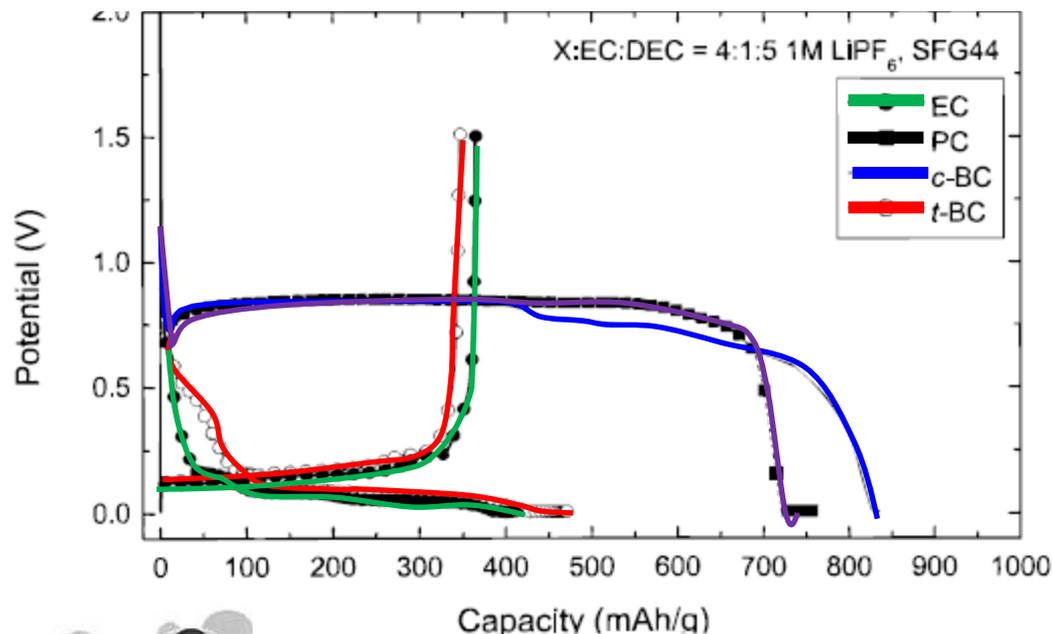


Trans-butylene carbonate

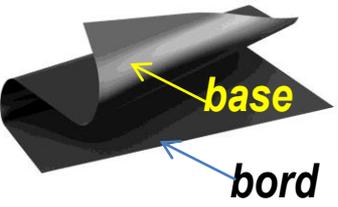
Cis-butylene carbonate

► Réplique du comportement observé entre EC/PC

► Différence non-attendue selon les modèles de Pelled, Ein-Elli et Aurbach car la chiralité du C serait éliminée dès l'ouverture du cycle

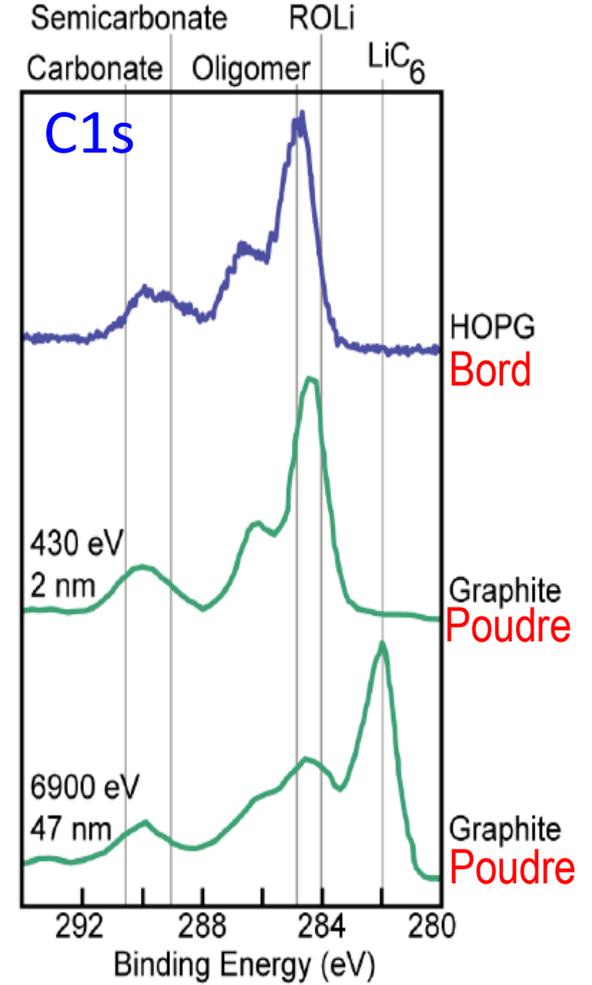
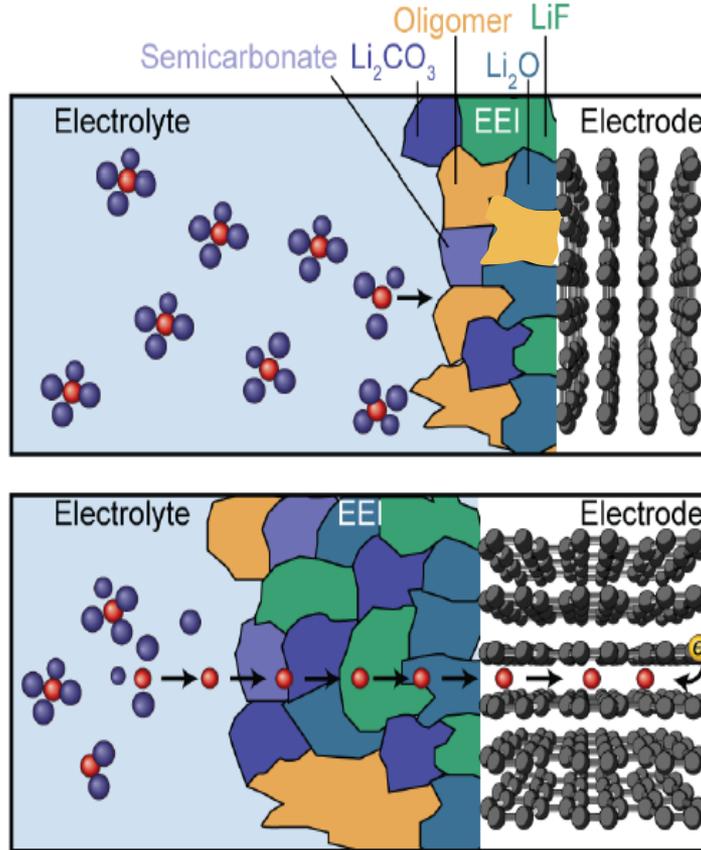
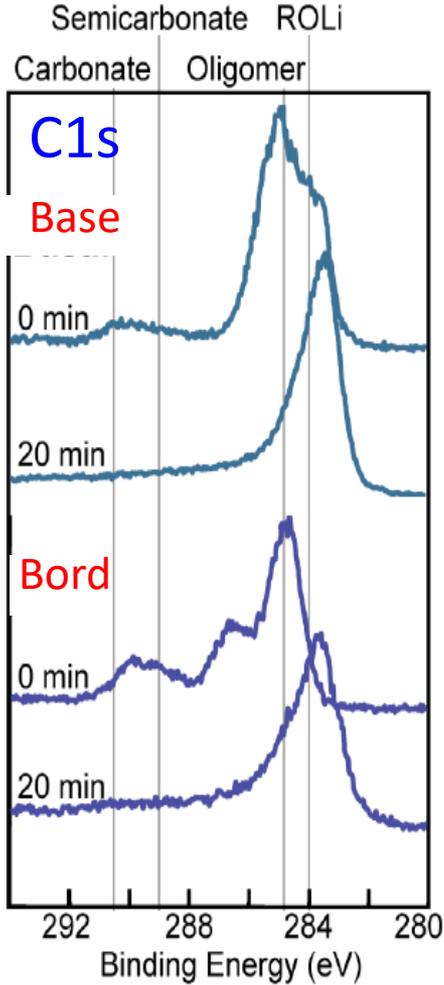


La co-intercalation du solvant est un phénomène complexe dont l'existence dépend de sa nature, mais aussi de la nature du graphite, voire de la taille de l'ion



Composition de la SEI pour des électrodes HOPG

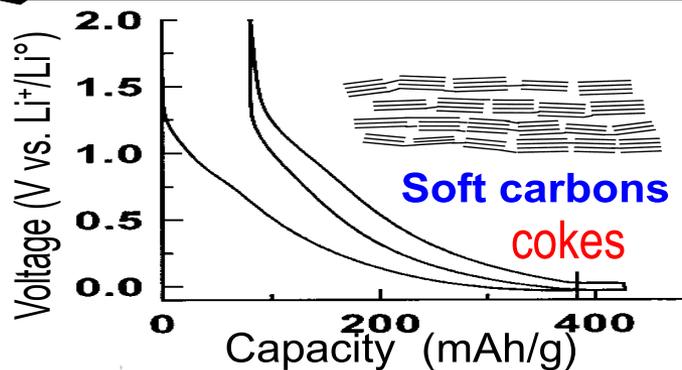
Electrodes cyclées dans
1M LiAsF₆ in 1:2 EC-DEC



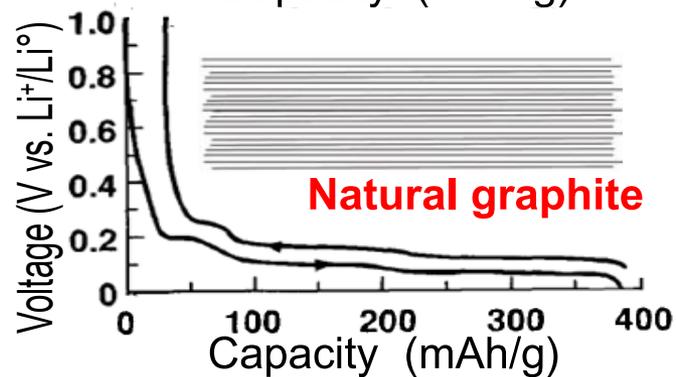
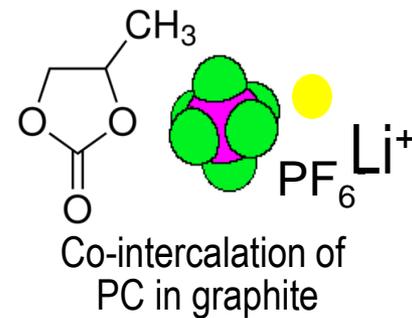
SEI organique à la surface des feuillets par rapport à une SEI inorganique sur les bords , avec cependant migration de la partie inorganique vers l'interface en fonction du cyclage



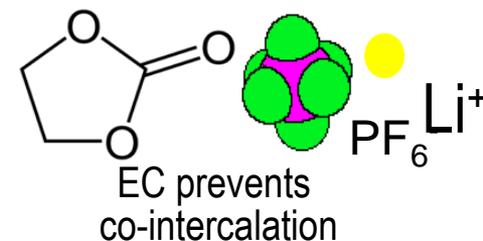
Compréhension au niveau de la SEI a permis une utilisation maîtrisée au cours des années



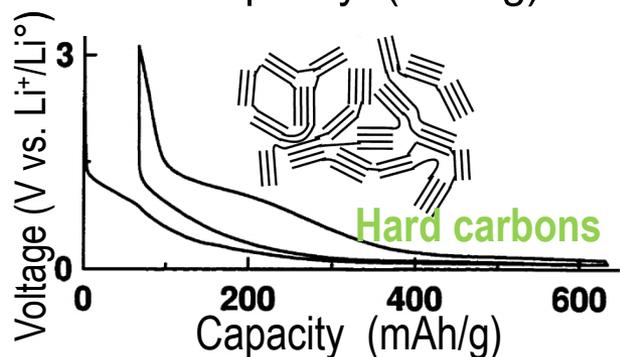
1980



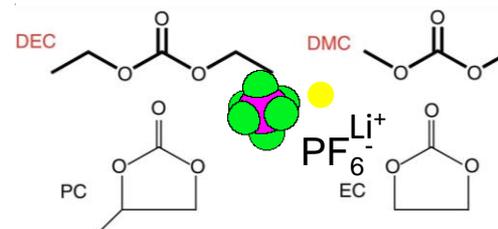
1995



2005



2015



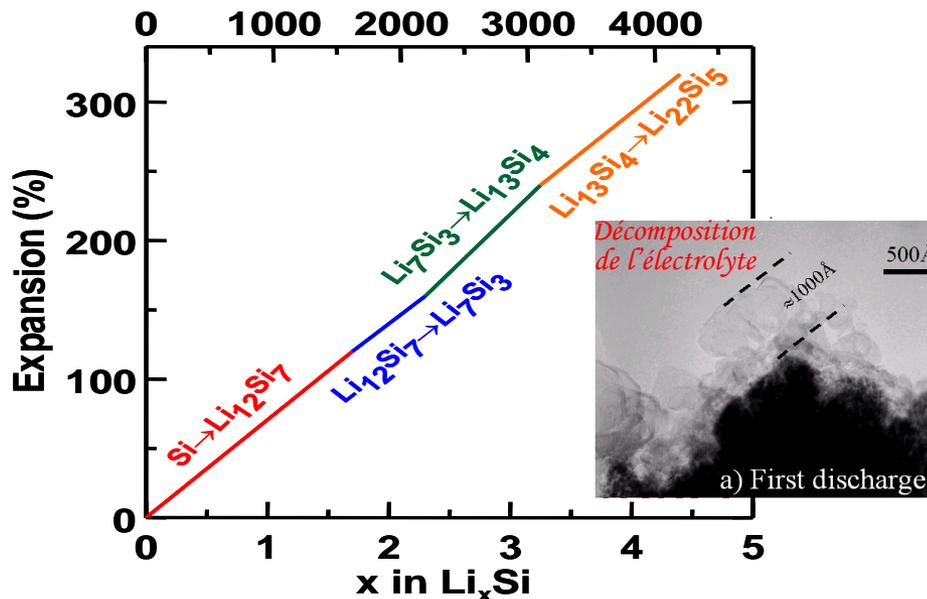
Matériaux carbonés obtenus par pyrolyse de composants de la biomasse ou sous-produits



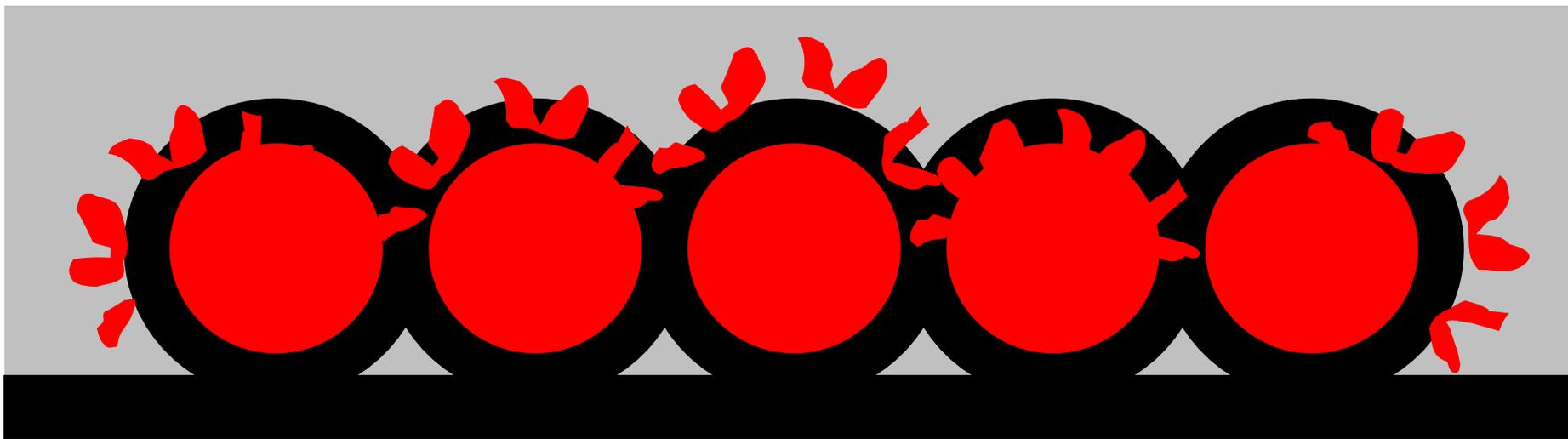
La SEI sur des négatives basées sur les réactions d'alliage Li_xSi_y

➤ Electrode de Silicium

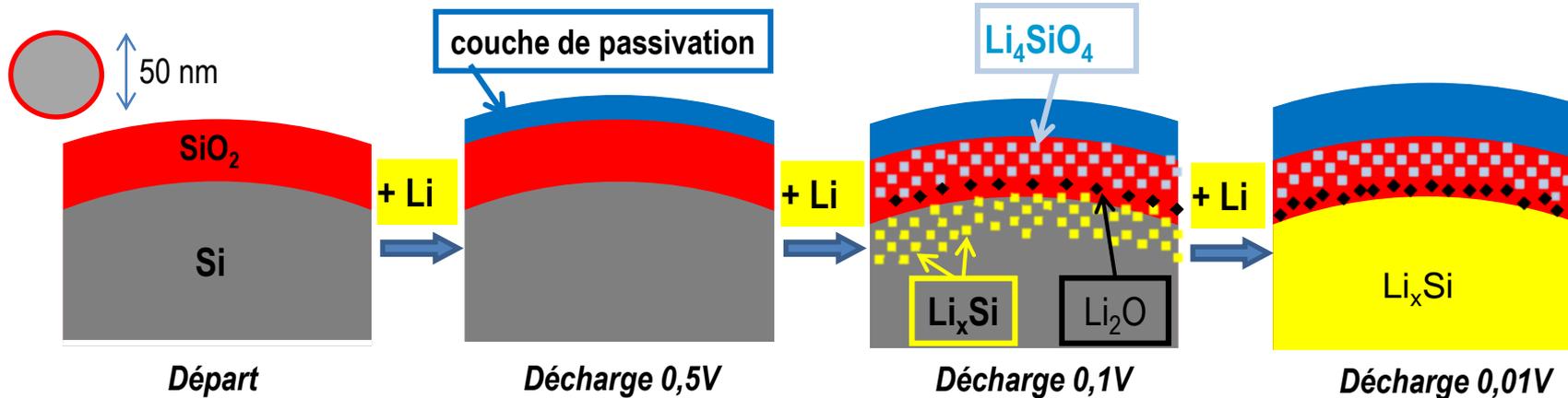
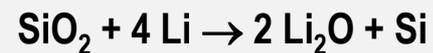
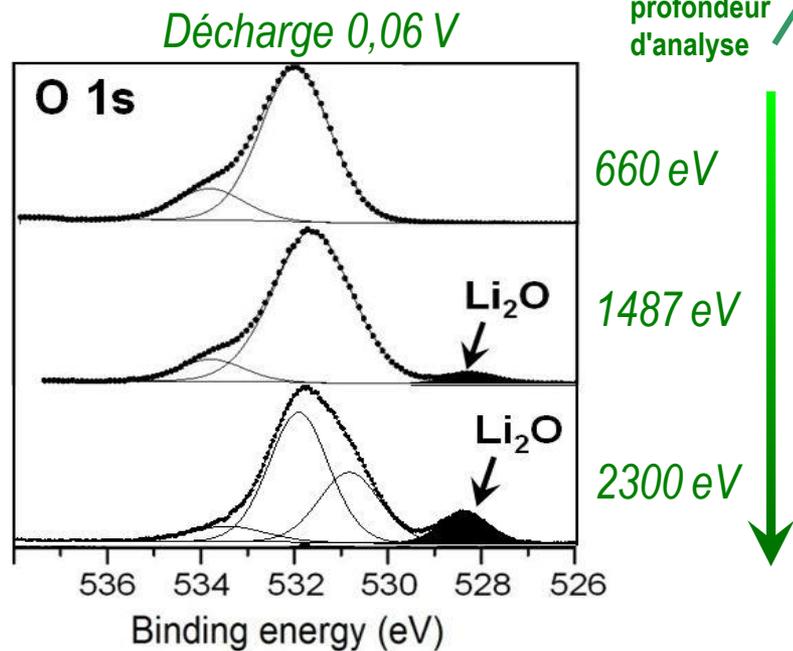
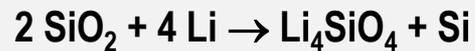
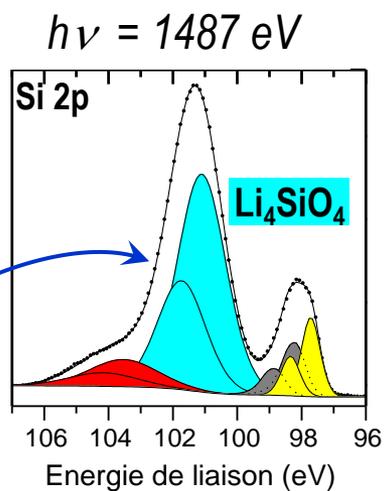
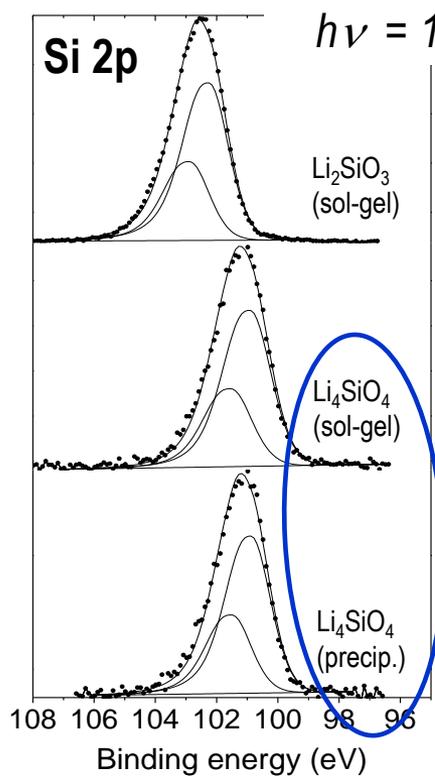
- SEI analogues à celles du C plus espèce spécifique à l'électrode Siloxane, SiOxF , ..
- **Différence majeure**: une SEI continuellement évolutive en raison d'une expansion volumique de **300%**



Comportement dynamique de la SEI



Silicium / insertion de Lithium - différentes profondeurs



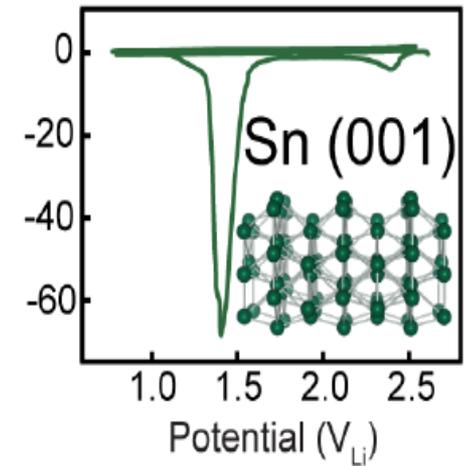
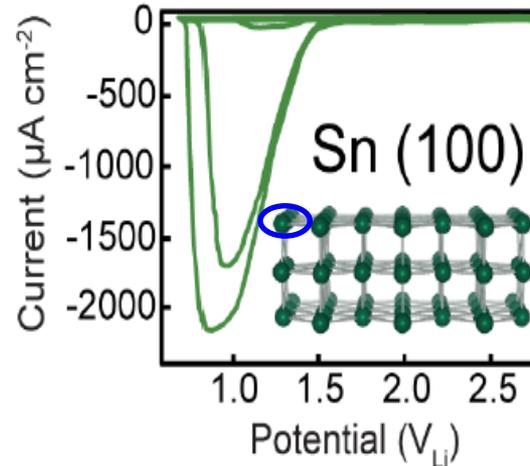
La SEI sur des négatives basées sur les réactions d'alliage Li_xSn_y



Electrode d'étain (Sn)

Sn présente deux surfaces différentes liées à la coordination de Sn

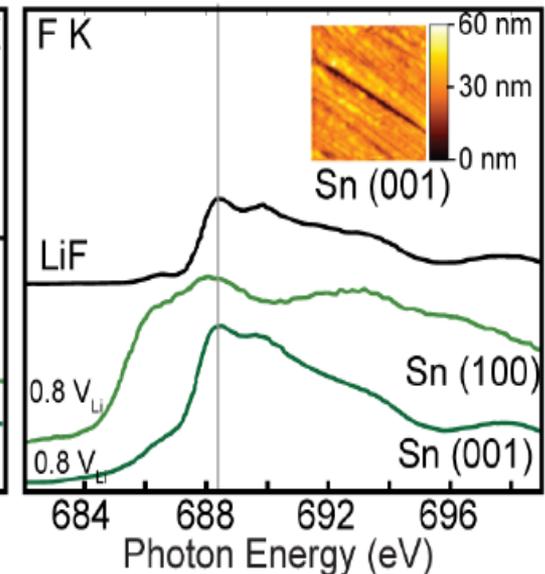
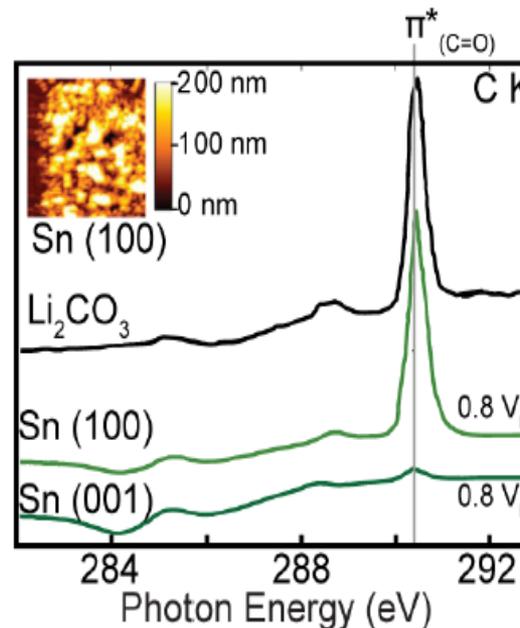
Entraîne des activités catalytiques différentes
 $\beta\text{-Sn} (001) > \beta\text{-Sn} (100)$



Différences au niveau de la SEI

Couche de préférence inorganique sur la direction (001) et organique sur (100)

Spectres d'absorption X



Conséquence de cette SEI ...

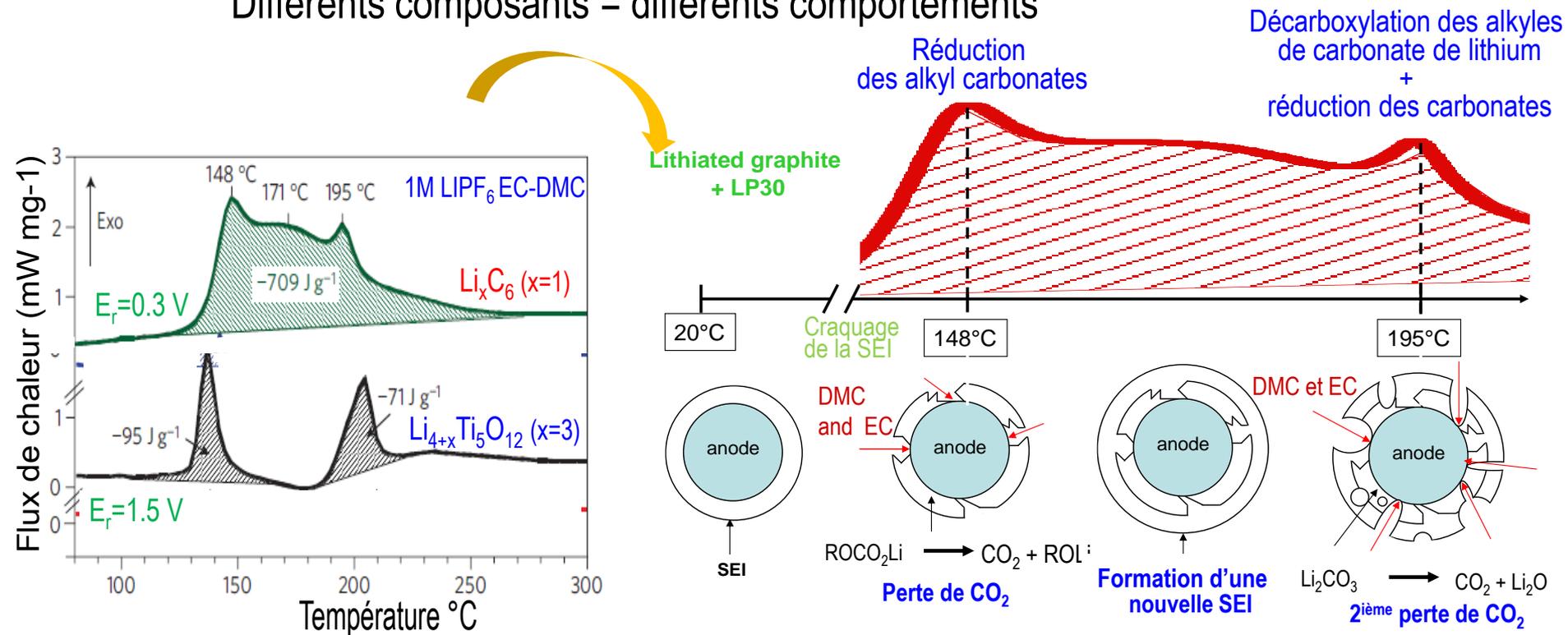


Affecte fortement les performances du système en termes de cyclage, puissance et **durabilité**: Elle doit donc être maîtrisée



La SEI et son comportement thermique ...

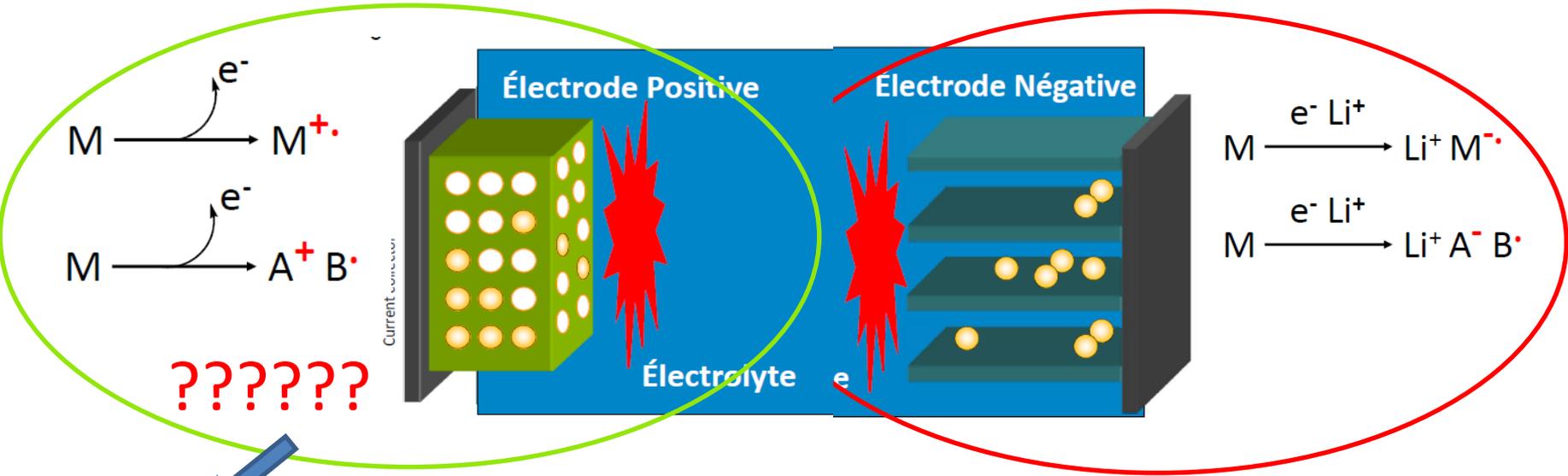
Différents composants = différents comportements



La position des pics et leurs (ΔH_f) dépend de la nature de l'électrolyte

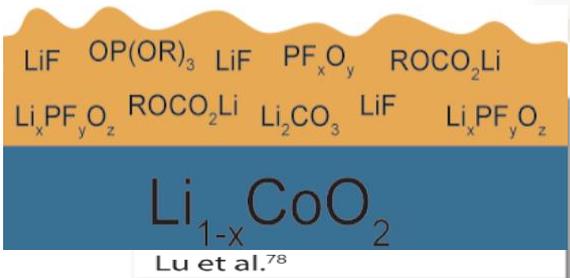


Compréhension des réactions aux interfaces électrode/électrolyte:



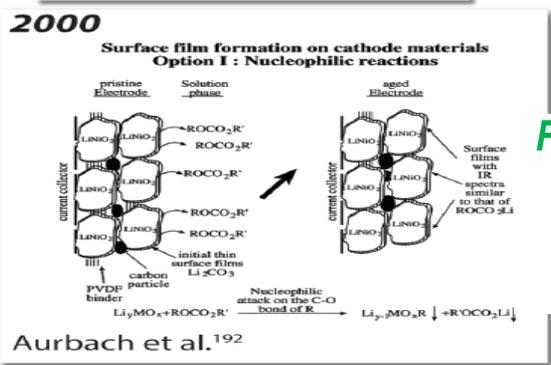
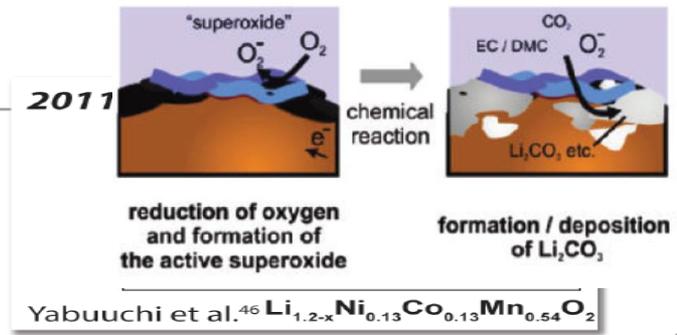
Prise de conscience plus tardive sur l'importance de la SEI à l'électrode positive ..

L'interface électrolyte/électrode positive: quelques étapes clés

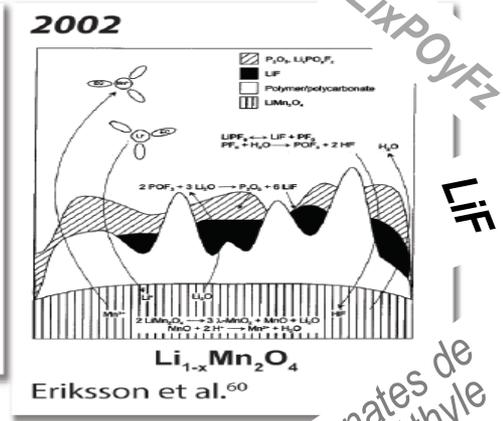
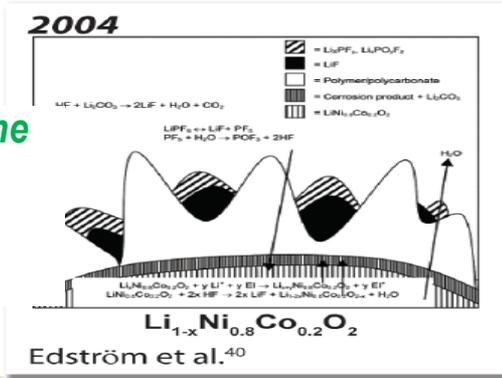


2015 réflectométrie neutronique in situ (~3nm)

2010



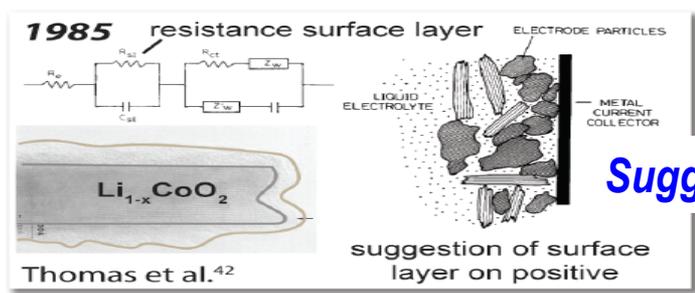
Formation d'une SEI via des réactions nucléophiles



1998
 Evidence of ROCO_2Li on the surface of $\text{Li}_{1-x}\text{MO}_2$ and $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ electrodes by FTIR
 Aurbach et al.⁶⁴

1996
 Detection of species with carboxylate groups on $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ by in situ FTIR
 Kanamura et al.¹⁹¹

Alkylcarbonates + carboxylates



Suggestion

1980

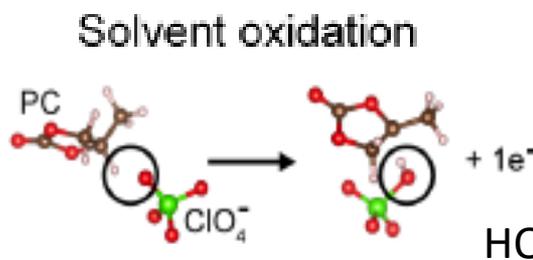
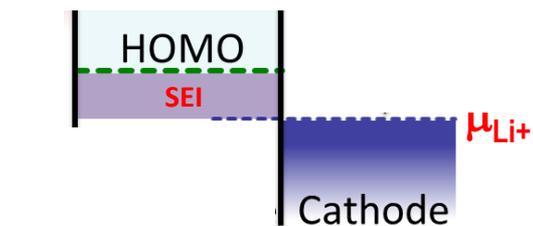
Carbonates de poly méthyle

$\text{Li}_x\text{PO}_y\text{F}_z$
 LiF



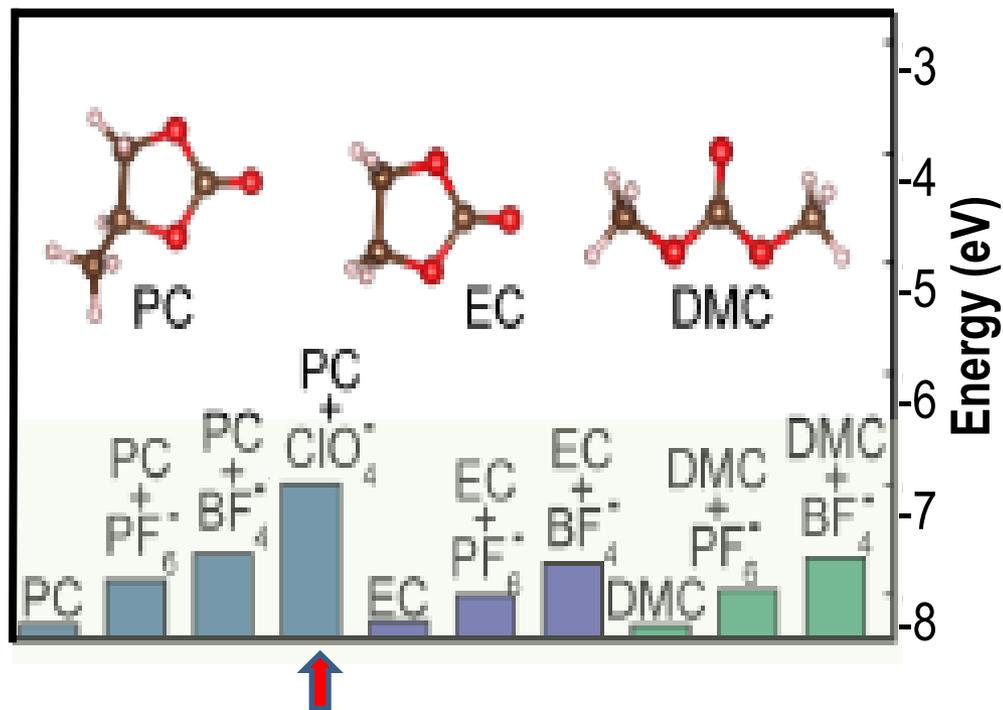
Niveaux d'énergies associés aux solvants et sels solvatés utilisés dans les batteries à ions Li

➤ Evaluation des HOMO de différents solvants et leurs variations avec ajout de sel



HOMO

Potentiel (V vs. Li⁺)



➡ En présence de sels les HOMO diminuent de 1.5 eV, ce qui rend les électrolytes instables thermodynamiquement vis-à-vis des matériaux d'électrodes positives

Importance des sels : PF₆⁻ > BF₄⁻, ClO₄⁻

Potentils d'oxydation peuvent être modifiés par les activités catalytiques des matériaux d'électrodes



Stabilité d'électrodes positives variées dans différents électrolytes (sels + solvants)

electrolyte	working electrode	E_a^a	ref
1.0 M LiClO ₄ /PC/DME (1:1)	LiV ₃ O ₈	4.6	307
1.0 M LiAsF ₆ /PC/DME (1:1)	LiV ₃ O ₈	4.7	307
1.0 M LiClO ₄ /EC/DEE (1:1)	LiMn ₂ O ₄	4.55	93
1.0 M LiIm/EC/DEE (1:1)	LiMn ₂ O ₄	4.4	99
1.0 M LiIm/EC/DME (1:1)	LiMn ₂ O ₄	4.35	99
1.0 M LiPF ₆ /EC/DEE (1:1)	LiMn ₂ O ₄	3.8	93
1.0 M LiBF ₄ /EC/DEE (1:1)	LiMn ₂ O ₄	3.4	99
1.0 M LiClO ₄ /PC	LiMn ₂ O ₄	> 5.1	99
1.0 M LiBF ₄ /EC/DMC (2:1)	LiMn ₂ O ₄	> 5.1	98
1.0 M LiClO ₄ /EC/DMC (2:1)	LiMn ₂ O ₄	> 5.1	99
1.0 M LiPF ₆ /EC/DMC (2:1)	LiMn ₂ O ₄	> 5.1	44, 98
1.0 M LiClO ₄ /EMS	LiMn ₂ O ₄	5.8	75, 314
1.0 M LiIm/EMS	LiMn ₂ O ₄	5.8	75, 314
1.0 M LiPF ₆ /EMS	LiMn ₂ O ₄	5.8	314
1.0 M LiPF ₆ /EiBS	LiMn ₂ O ₄	5.8	314
1.0 M LiPF ₆ /DMC	LiMn ₂ O ₄	~4.0	314
1.0 M LiPF ₆ /EMC	LiMn ₂ O ₄	4.5	314
1.0 M LiPF ₆ /FPMS/DMC	LiMn ₂ O ₄	5.55	314
1.0 M LiPF ₆ /FPMS/EMC	LiMn ₂ O ₄	5.55	314
1.0 M LiPF ₆ /EC/PC/DMC (1:1:2)	LiNiVO ₄	> 4.9	314

} ~ 2 V

^a Anodic limits, potential referred to Li⁺/Li.

Stabilité électrochimique d'une électrode positive dépend fortement de l'électrolyte environnant.

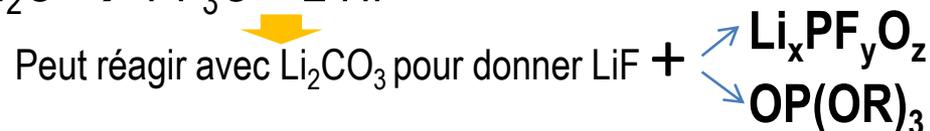


De l'interface anode-électrolyte à l'interface électrode-positive/électrolyte

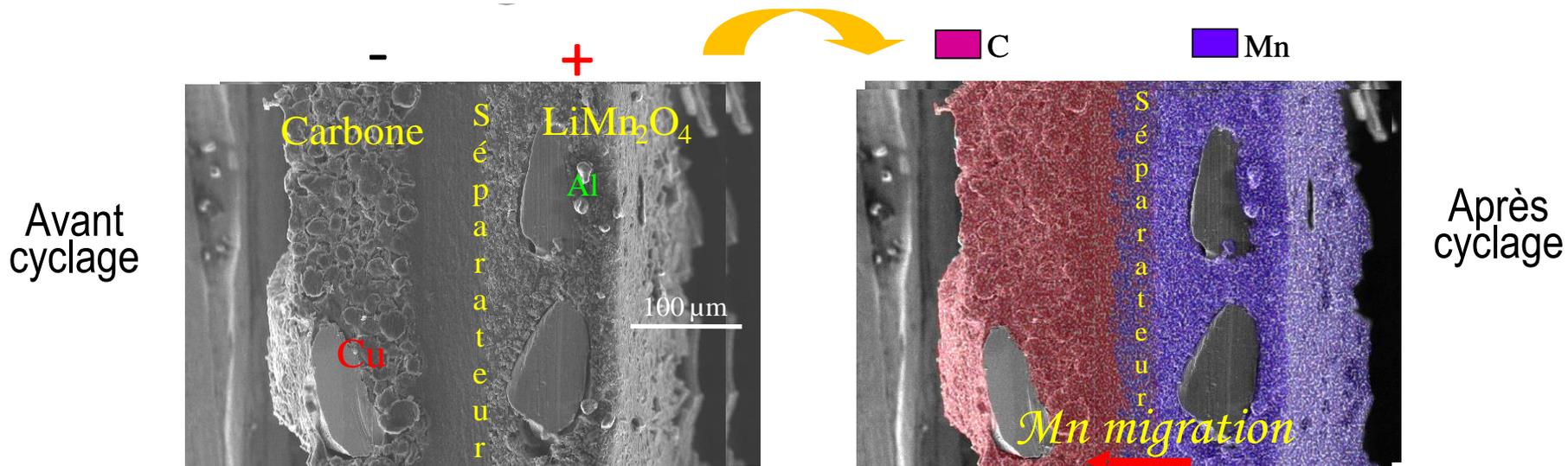
La SEI à l'électrode positive est constituée de façon surprenante, à quelques différences près, des mêmes constituants que ceux de l'électrode négative



La formation, la composition et les propriétés des SEI sont liées à des réactions de décomposition des sels d'électrolyte



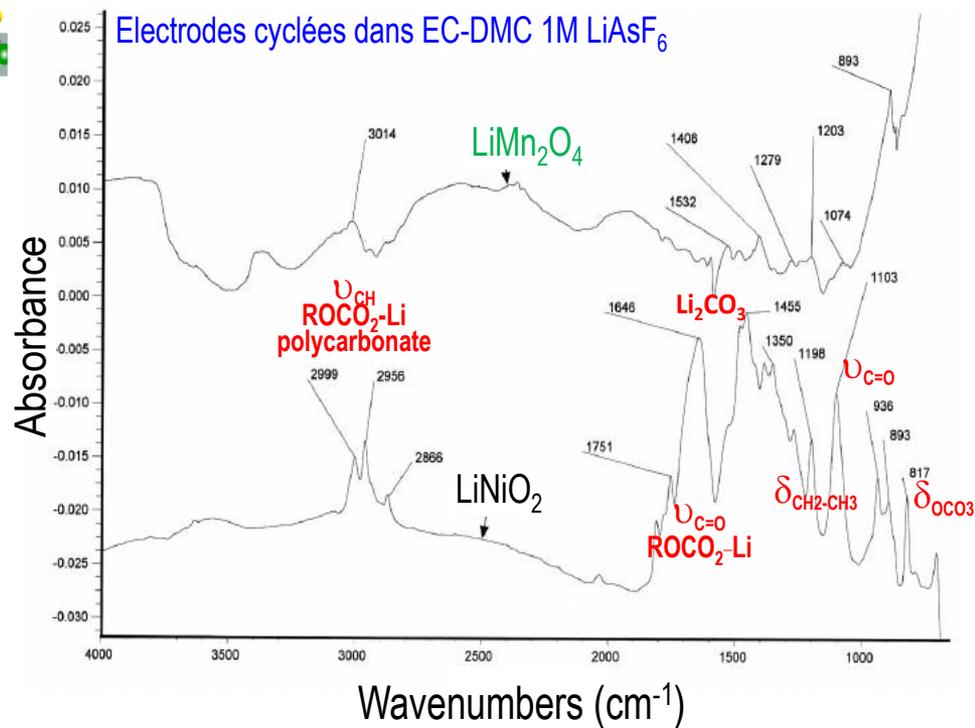
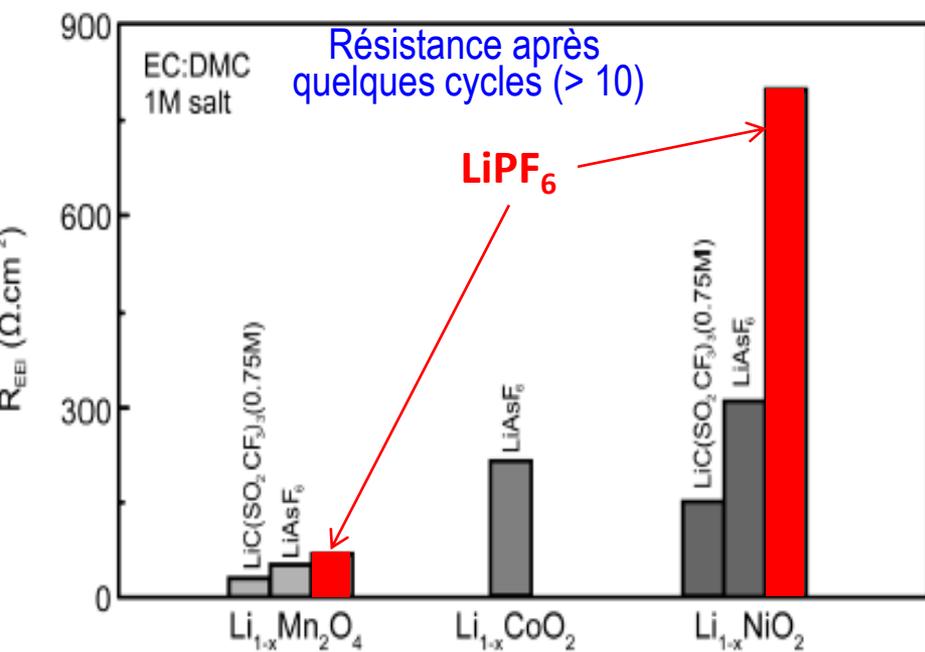
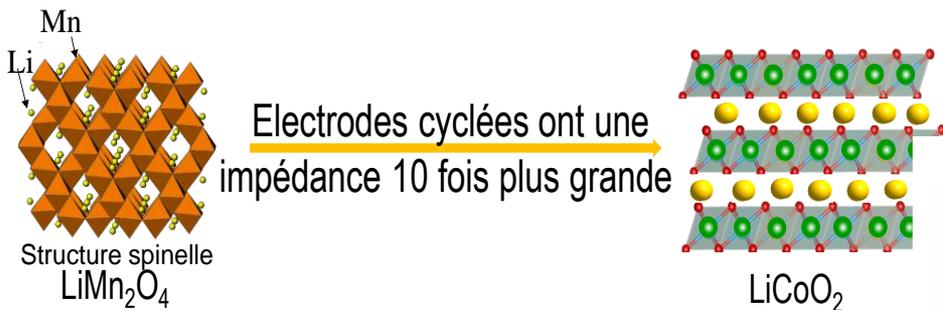
► HF entraîne également la dissolution des métaux de transition





L'interface électrode-positive/électrolyte: routes conduisant à la formation de la SEI

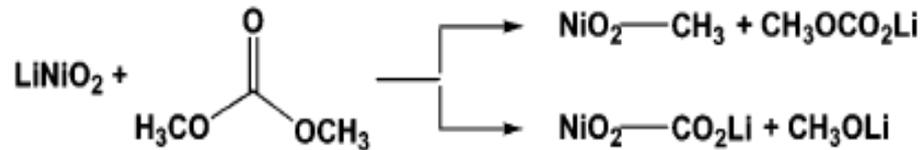
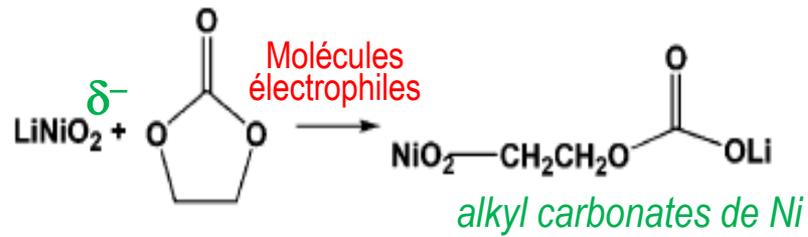
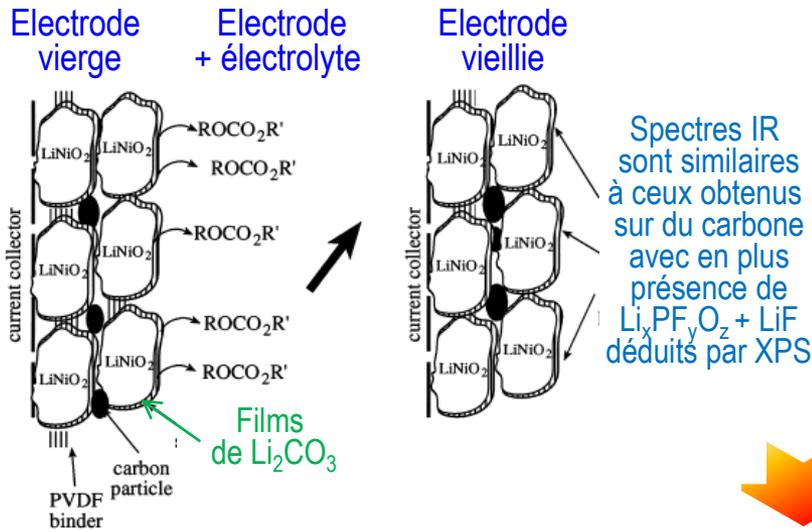

 Rôle clé de la surface des oxydes comme agent nucléophile vis-à-vis des électrolytes
 Conduisant ainsi à des films de surface de réactivité et d'impédance variées





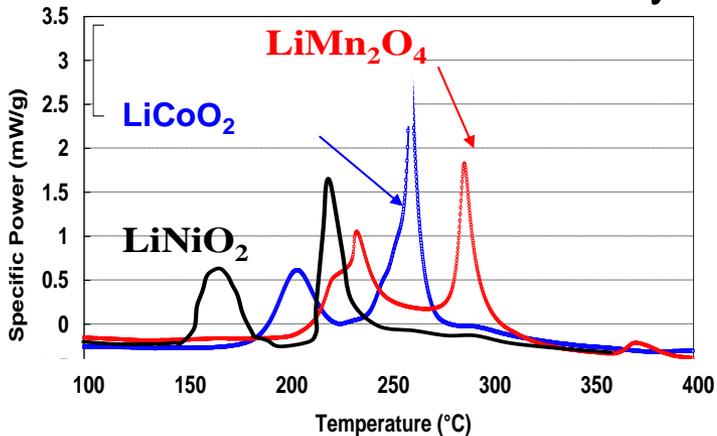
La nature de l'oxyde: son influence sur l'attaque nucléophile des électrolytes

Provenance des carbonates d'alkyles à l'électrode positive



Réactivité de surfaces: $\text{LiNiO}_2 > \text{LiCoO}_2 > \text{LiMn}_2\text{O}_4$

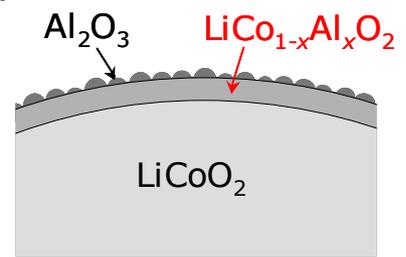
Stabilité vis-à-vis des électrolytes dans l'état chargé



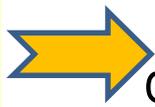
Basicité des oxygènes de surface qui change avec le métal est un élément important pour expliquer la réactivité de surface des composés LiMO_2



Réactivité de surface de matériaux LiMO_2 via XPS



Adsorption de SO_2
(Traitement à 100°C (0.1% in He))
Evolution du pic S_{2P}

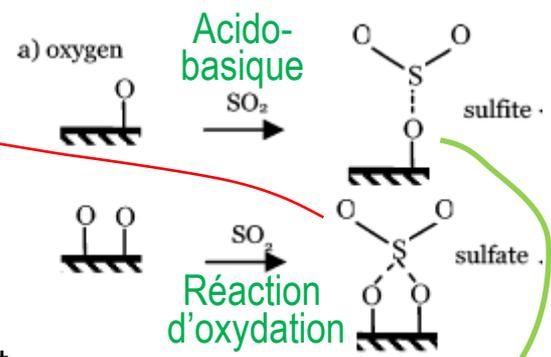
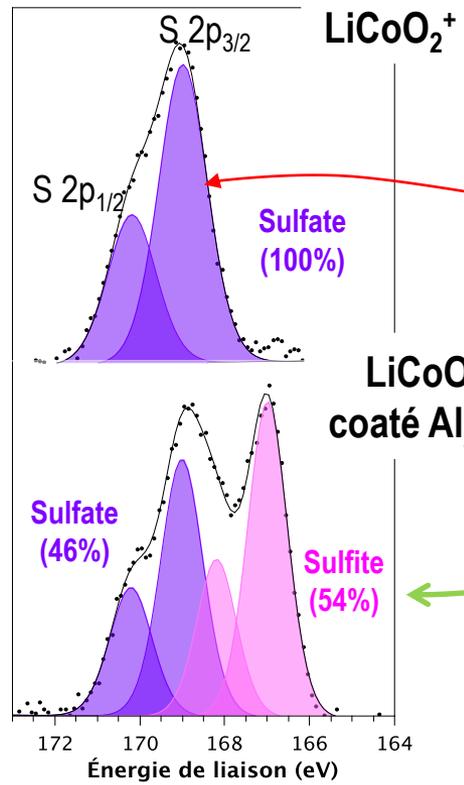


Nature et proportion des sites actifs (rapport S/M)

S/M

0,27

0,19

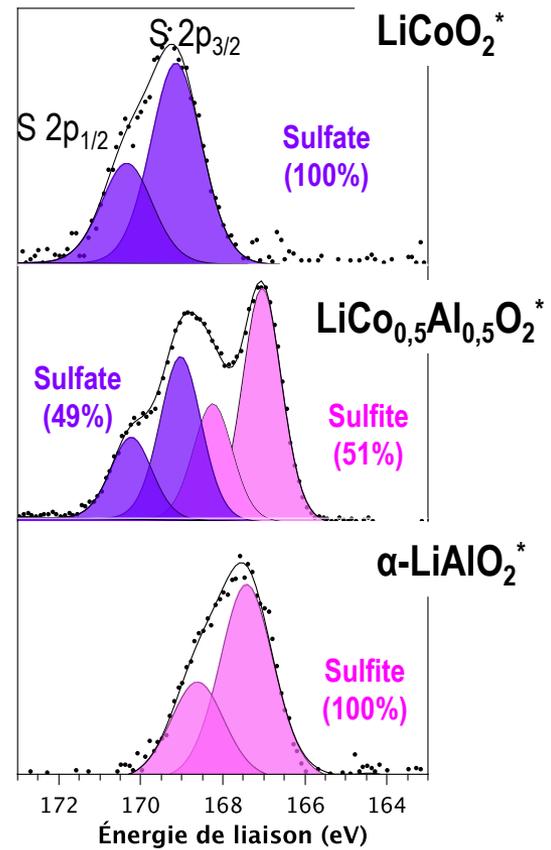


S/M

0,39

0,28

0,09

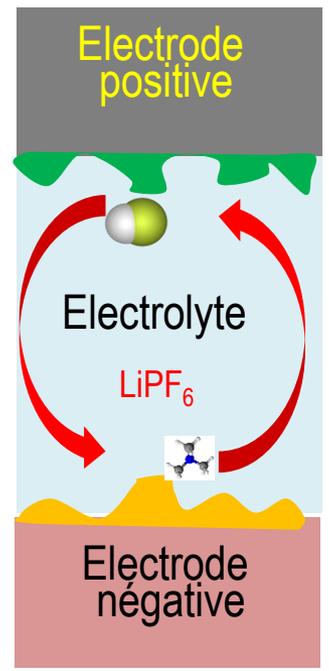
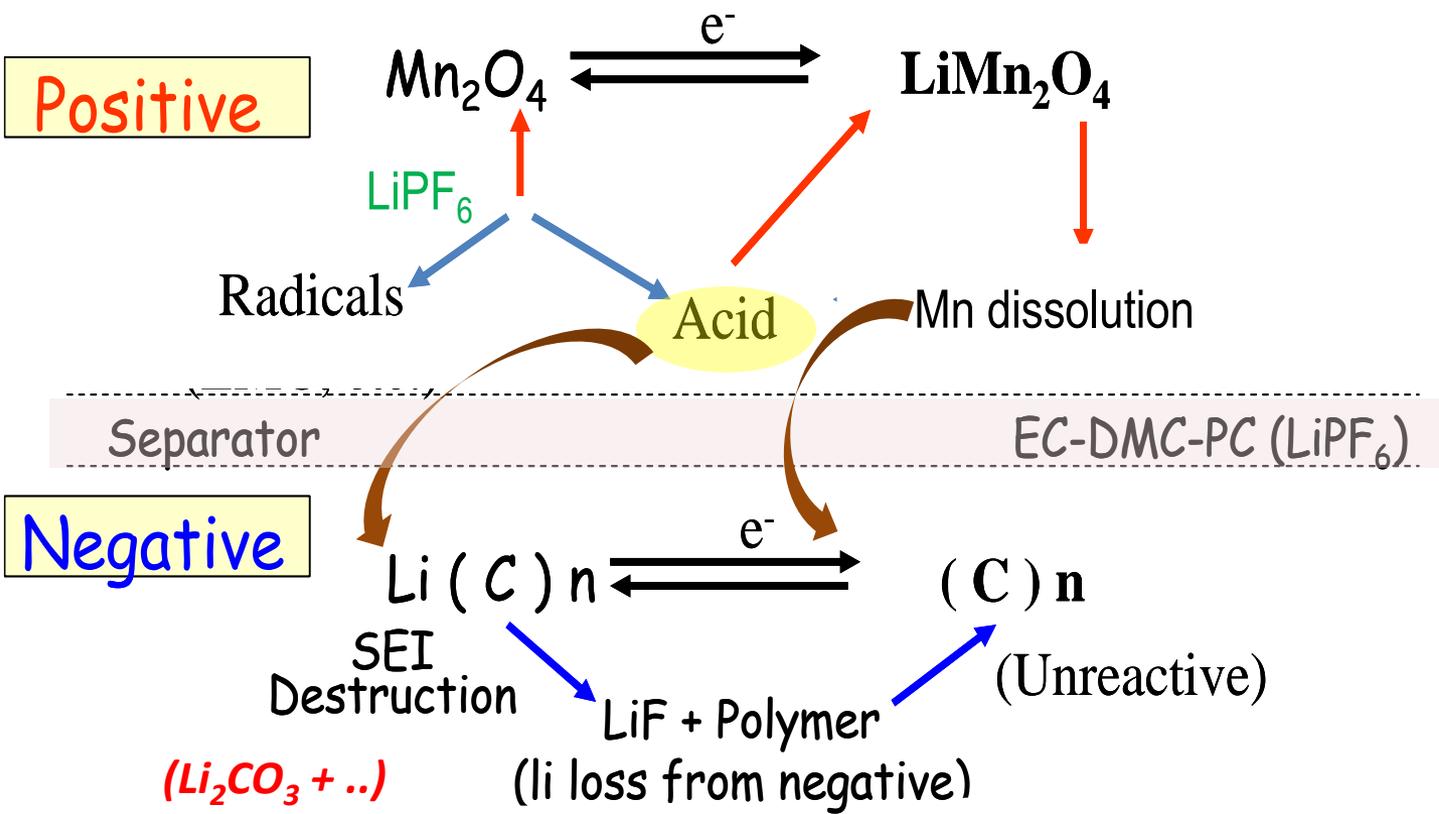


Substitution Al/Co → diminution et modification de la réactivité de surface



La synergie entre les SEI à l'électrode positive et négative

La complexité des interfaces dans une batterie provient du fait que l'on ne peut pas découpler ce qui se passe à la positive ou négative en raison des espèces navettes

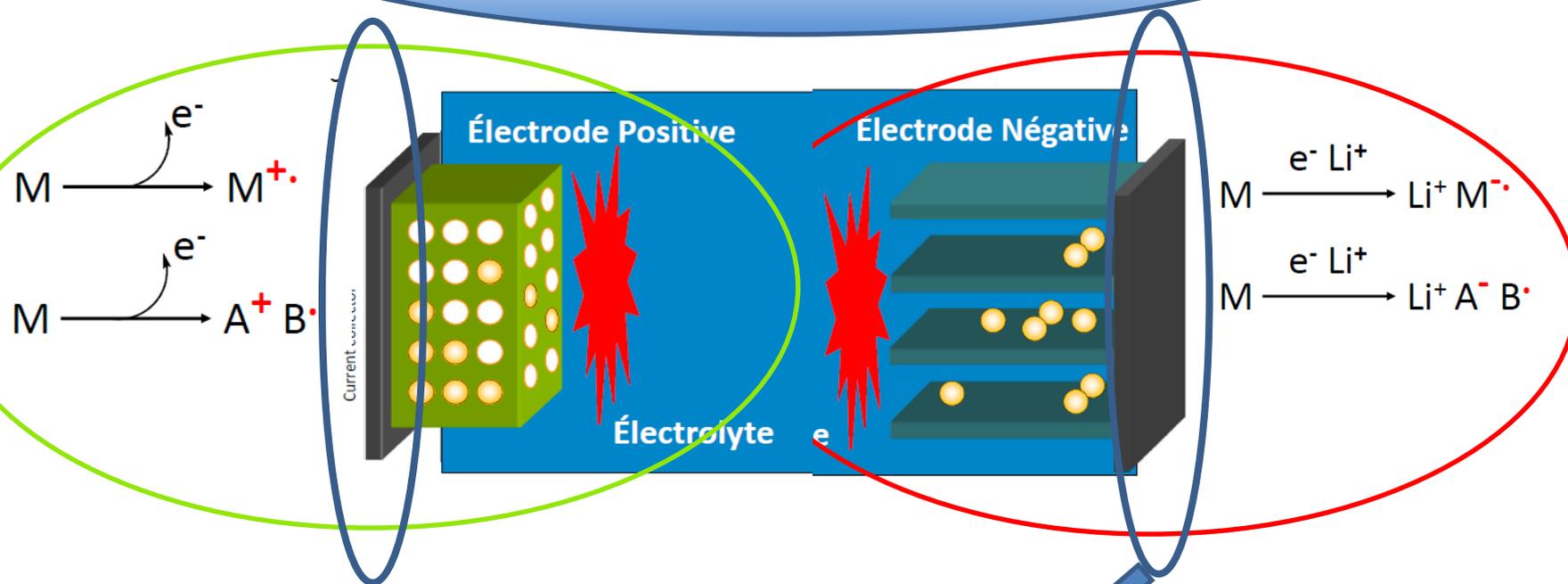


Synergie entre les réactions entre les électrodes+ et -

Intégration de nouveaux matériaux d'électrodes, nous devons penser en termes de cellules (voire cellule 2 compartiments avec membrane solide)



Compréhension des réactions aux interfaces électrodes/collecteurs de courant



Interactions électrode positive/
collecteur de courant ainsi
qu'électrode négative/ collecteur de courant ?



Collecteurs de courant: cahier des charges pour batteries à ions Li

- ▶ Excellente conductivité électronique Ag, Cu, Au, Al,...
- ▶ Faible coût: ~~Ag~~, Cu, ~~Au~~, Al
- ▶ Electrochimiquement stable dans la fenêtre de potentiel de l'électrode

Métaux formant des alliages avec le Li

										He
					B	C	N	O	F	Ne
					Al	Si	P	S	Cl	Ar
Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

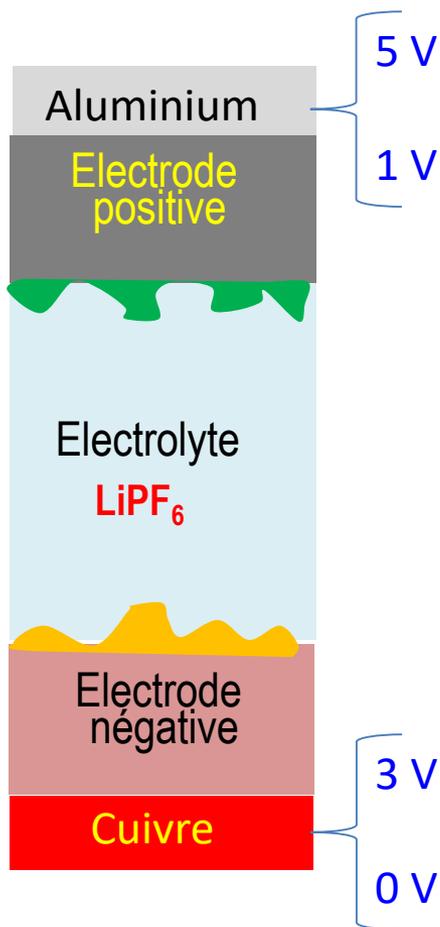
- Al s'allie avec le Li au potentiel de l'anode de carbone
- Cu est oxydé à $> \sim 3.5V$ vs. Li/Li⁺
(cathode dont le potentiel est $<$ à 3.5V)
⇒ Cu → anode, Al (!) → cathode
(LiPF₆ nécessaire!)

- ▶ Enduction sur des films minces (10-20 μm environ) possible ✓
- ▶ Poids relativement faible ✓
- ▶ Chimiquement et thermiquement stable/inerte ✓

* Ces considérations sont valides pour des anodes de carbone et des cathodes de 4 V



Effet des électrolytes sur une autre interface que sont les collecteurs de courant

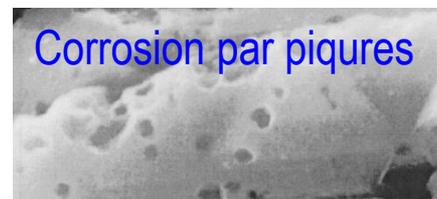


Thermodynamiquement instable à des potentiels $> 1.39 \text{ V}$

Stabilité provient d'un film de passivation natif Al_2O_3

50 nm

Possibilité de fragmentation des feuilles d'Al en cyclage

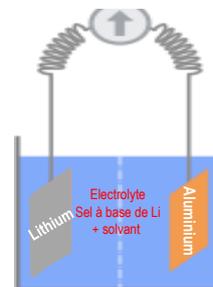


“Corrosion est la destruction d'un matériau par une réaction chimique ou électrochimique avec son environnement”



➔ Sans application de courant

➔ “Dissolution électrochimique”



Stabilité de l'Al en fonction du sel et du solvant

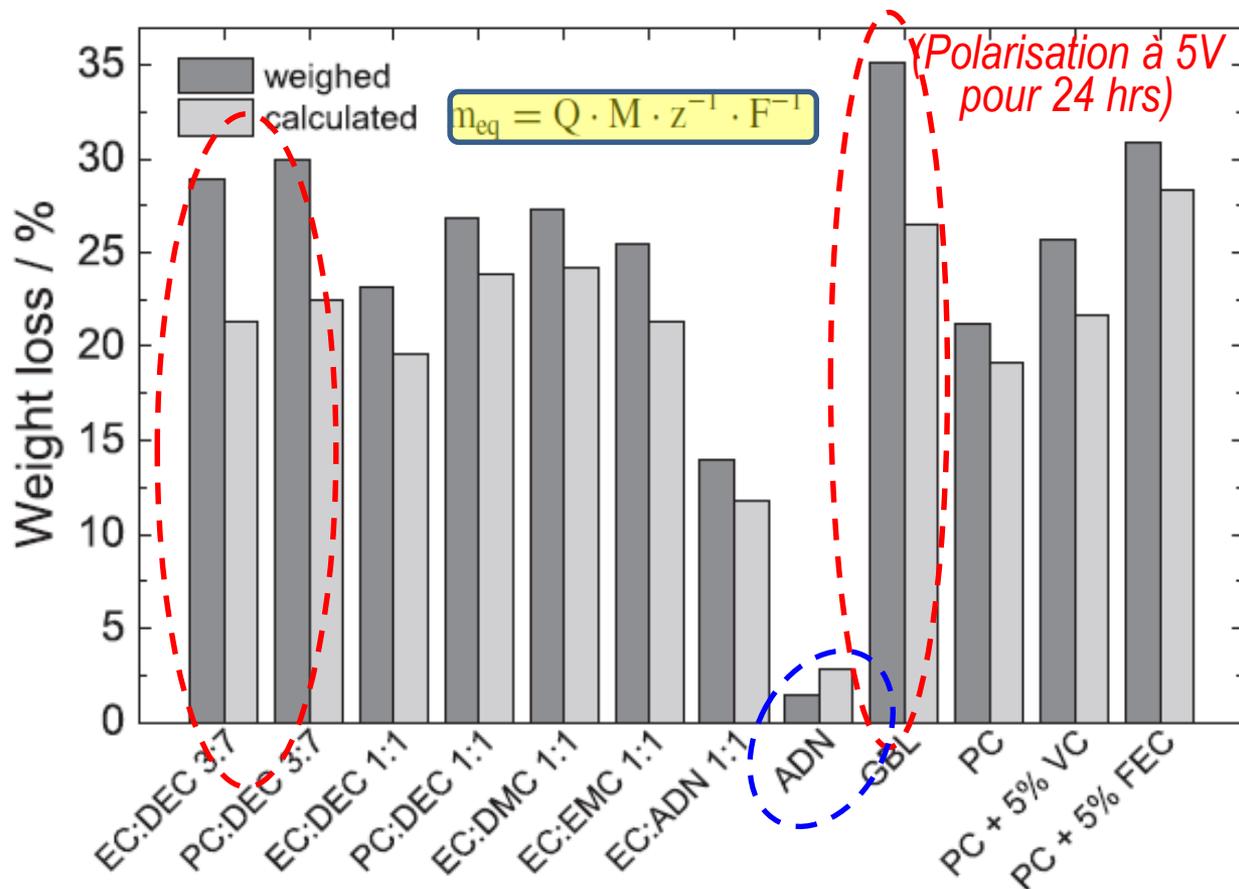
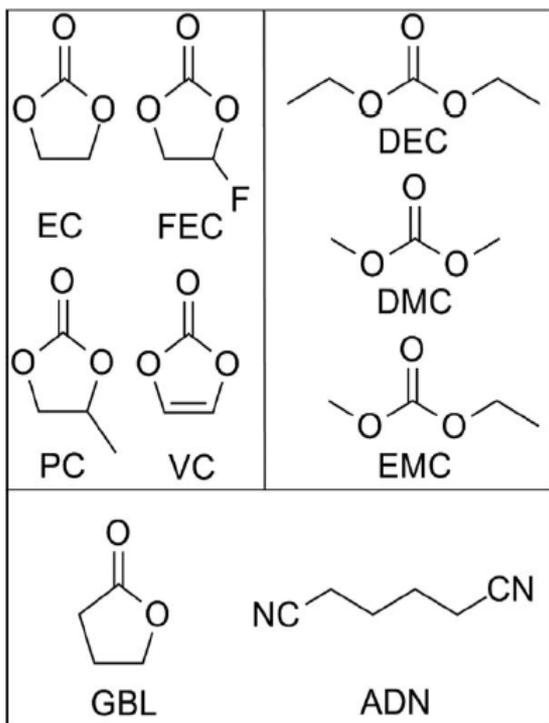
Polarisation de l'électrode d'Al à 5V plus mesure de la perte en poids



La corrosion de l'Al à haut potentiel: sa dépendance sur la nature du solvant

➤ Effet du solvant pour un même sel (1 M LiTFSI)

▶ Cellule 3 électrodes avec Li comme référence et contre électrode



Carbonates et lactones engendrent de fortes corrosions au contraire des nitriles comme l'adiponitrile (ADN)



Corrosion, oxydation anodique et dissolution de l'Al selon la nature des sels

➤ LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^*$, LiTFSI , etc.

➤ Ces sels ne corrodent pas Al

➤ Al se dissout dans l'électrolyte par oxydation anodique via la formation d'un complexe

Al-TFSI dans le cas de TFSI

→ Formation de piqûres, appelées "corrosion"

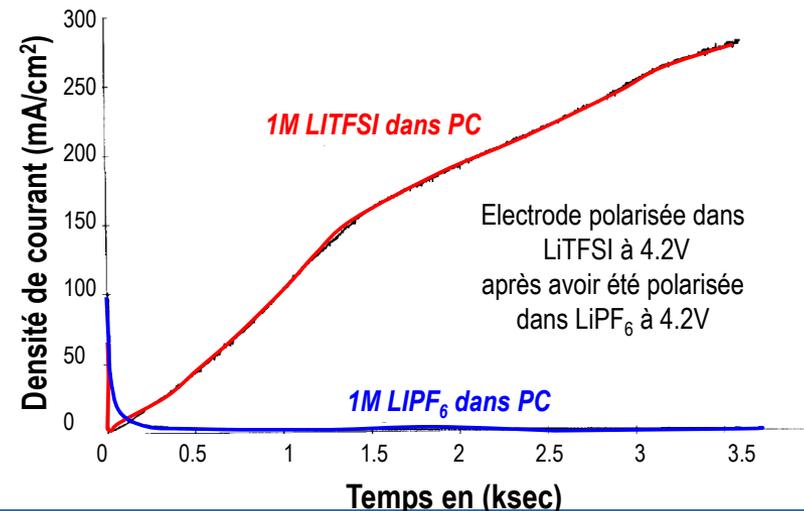
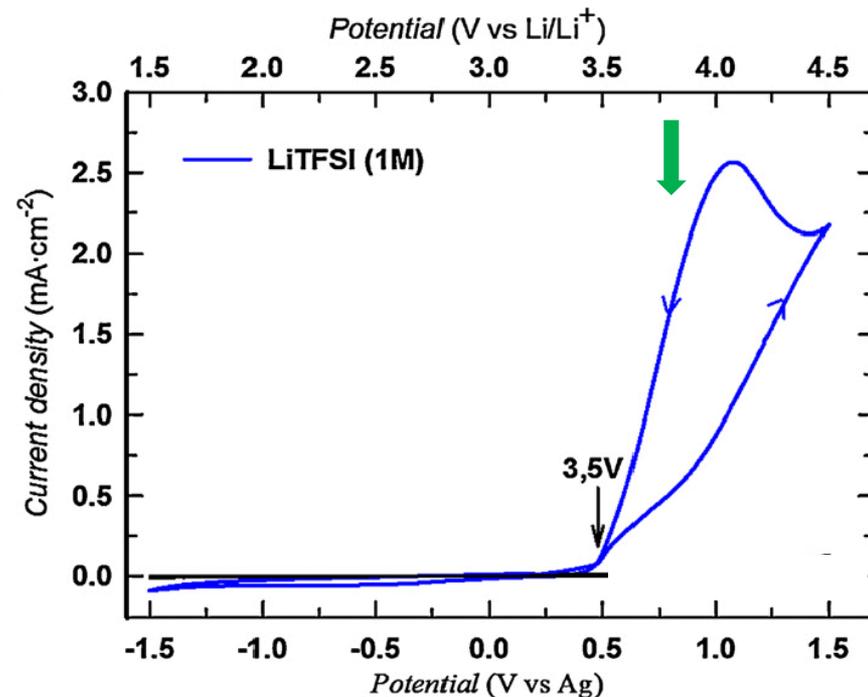
➤ LiPF_6 , LiBF_4 , etc.

➤ Instable chimiquement et thermiquement

➤ En présence de H^+ (impuretés de H_2O , oxydation du solvant en charge)
⇒ Les sels ont tendance à former HF

➤ HF corrode le collecteur de courant formant AlF_x^{**} et/ou des films $\text{Al}_z\text{O}_y\text{F}_x$

➤ Cela passive l'Al contre la corrosion





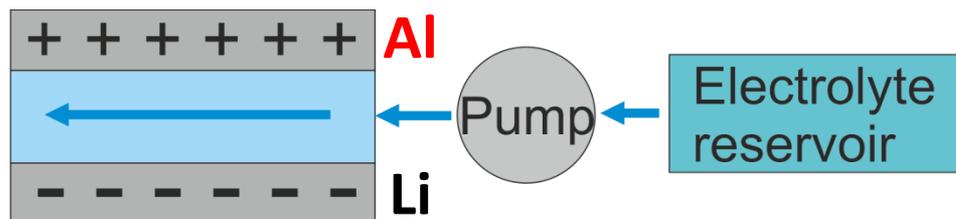
Détection d'ions Al en ligne dans l'électrolyte

► Spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif

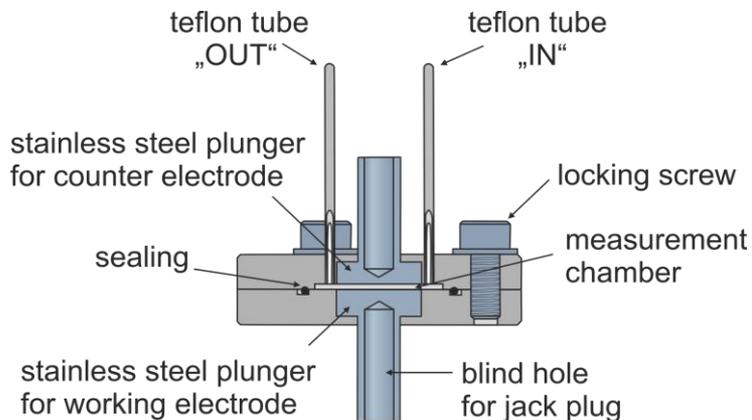
Spectromètre d'Émission Optique
couplé à Plasma Inductif

ICP-OES
Al-Concentration

Autosampler



Electrolyte : 1M LiPF_6 dans EC-EMC



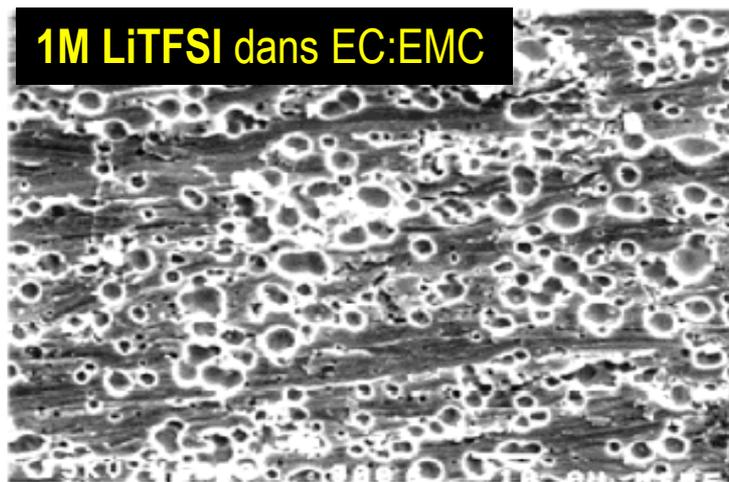
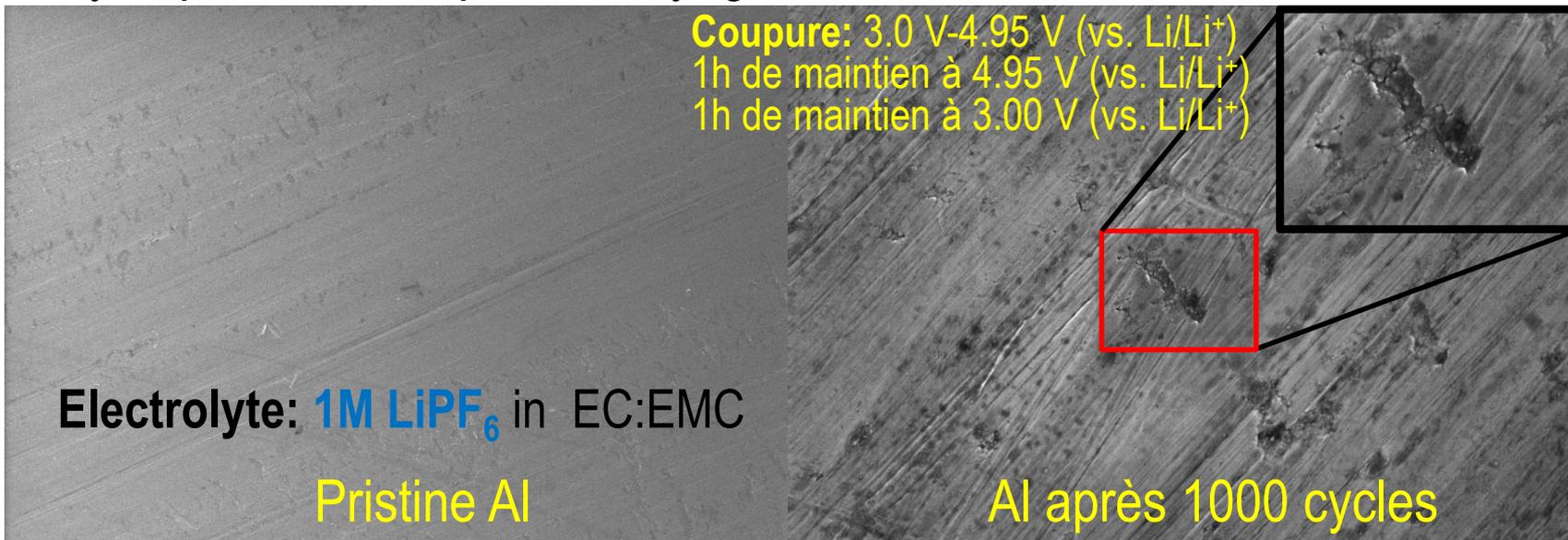
Salt	Cut-off (V vs. Li/Li^+)	Dissolved (m Al / mg)
LiPF_6	4.30	$1.3 \cdot 10^{-3}$
LiPF_6	4.95	$2.3 \cdot 10^{-3}$
LiPF_6	5.20	$8.6 \cdot 10^{-3}$
LiTFSI	4.30	$2.3 \cdot 10^{-1}$

Au même potentiel de 4.3V: dissolution 200 fois plus rapide avec LiTFSI qu'avec LiPF_6



Comportement en cyclage d'une feuille d'Al dans un électrolyte EC-DMC

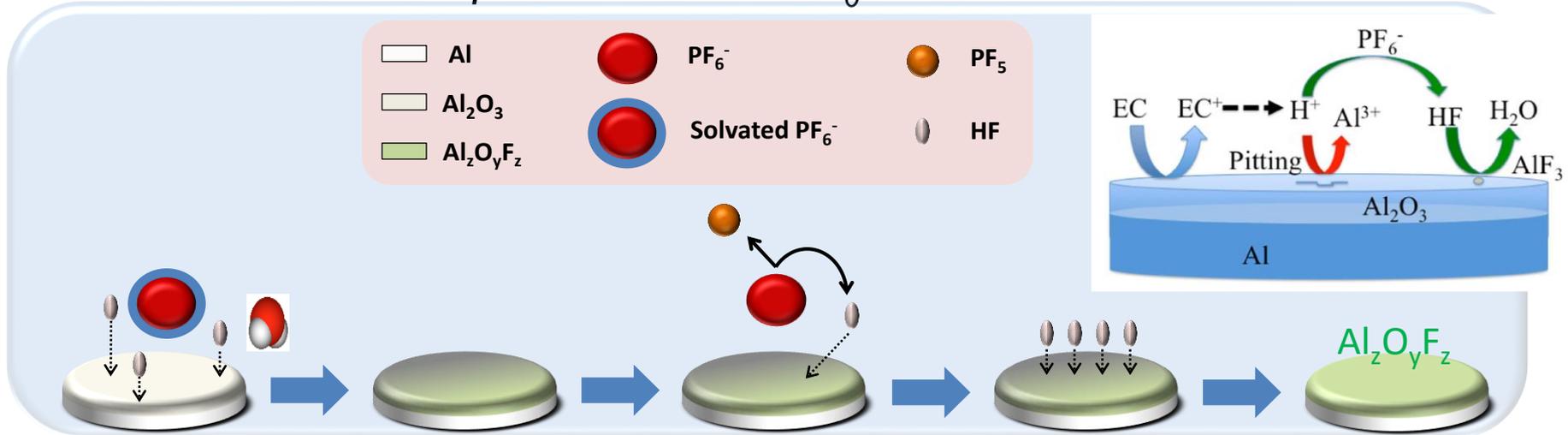
➤ Analyse par microscopie à balayage



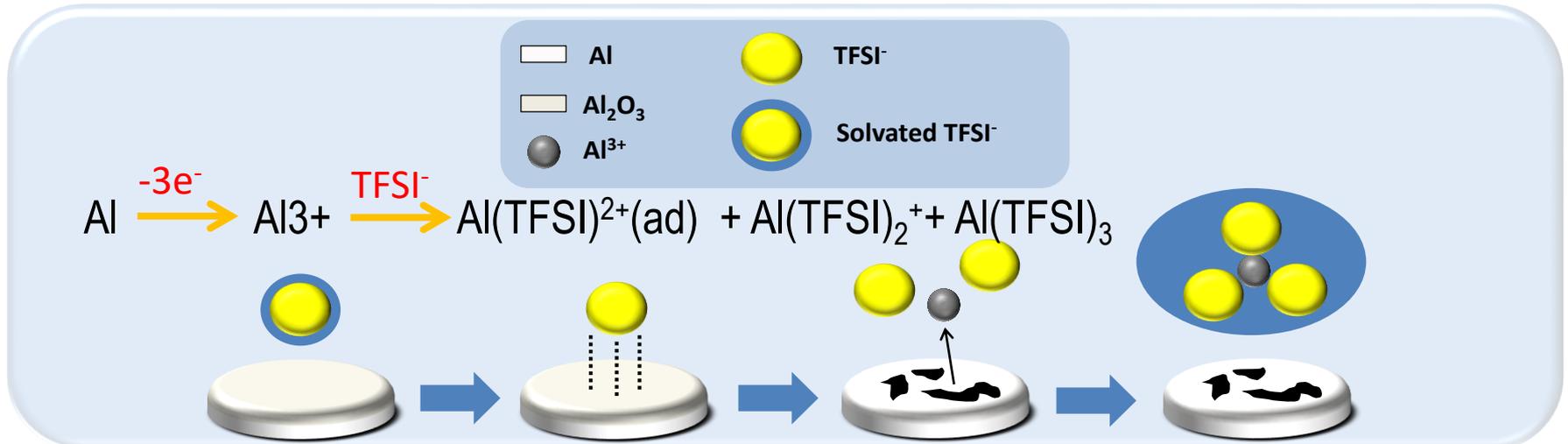
Mécanisme de dissolution de l'Al dans des sels différents



➤ Dissolution de l'Al en présence de Li-PF₆

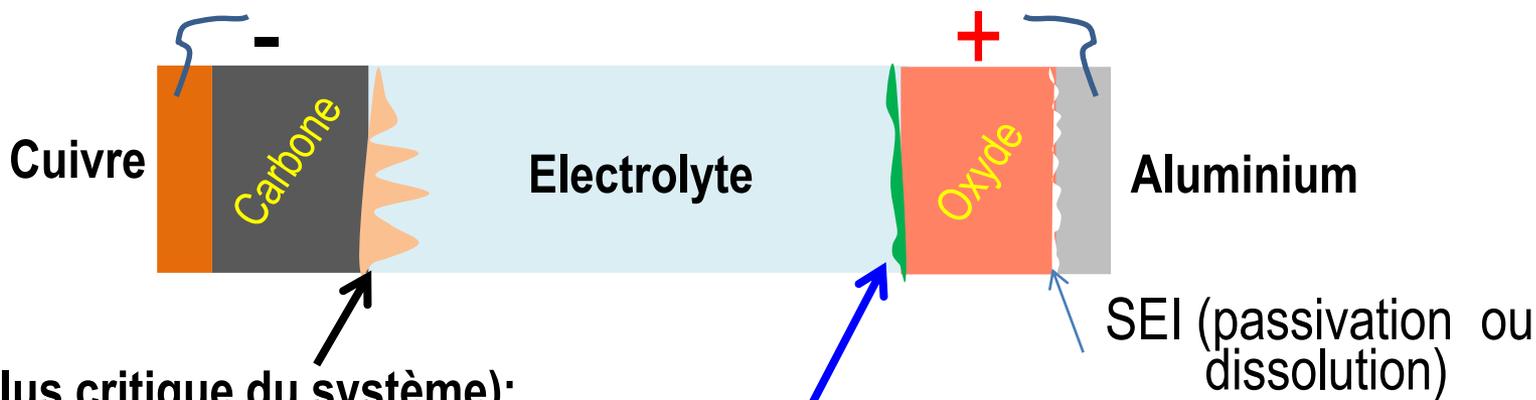


➤ Dissolution de l'Al en présence de LiTFSI





Recap de l'ensemble des interfaces dans une batterie



**SEI (La plus critique du système);
essentielle pour son fonctionnement
mais d'une grande complexité et
pour laquelle on a encore recours
à l'approche essais/erreurs ...**

***SEI (négligée pendant de
nombreuses années malgré
son importance pour
l'optimisation des systèmes)***

 Comment maîtriser/minimiser voire remédier la formation de ces SEI de façon à augmenter les performances tant au niveau du cyclage, que de l'autodécharge, de la durabilité, et de la sécurité ?




Utilisation d'additifs + traitement de surfaces



Merci pour votre attention

Philippe Hapiot, *Directeur de recherche CNRS: Institut des Sciences Chimiques de Rennes, Université de Rennes 1*

Modification, caractérisation électrochimique des interfaces de carbone

