



COLLÈGE
DE FRANCE
— 1530 —

Chaire Chimie du Solide - Energie

Electrolytes/interfaces

12 février



Rôle des électrolytes et interfaces dans les dispositifs de stockage et conversion de l'énergie

J.M. Tarascon



UPMC
PARIS UNIVERSITÉS

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



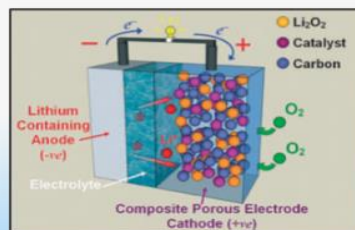
ENERGIE
RS₂E



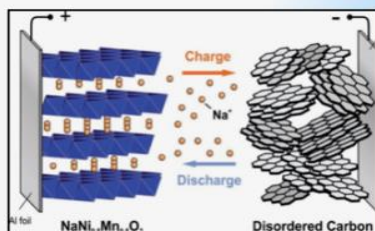
Les différentes technologies de batteries

- La chimie des # systèmes
- Les mécanismes réactionnels

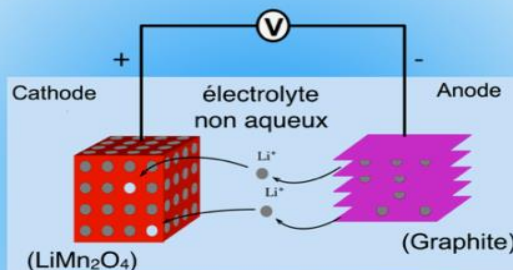
- La problématique des matériaux
- L'état de maturation



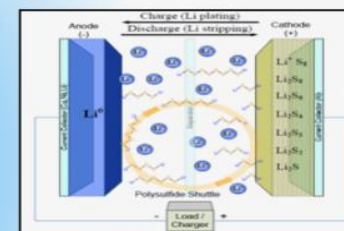
Batteries Li-O₂



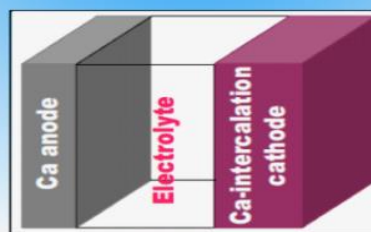
Batteries Na-ion



Batteries Li-ion



Batteries Li-S



Batteries à cations multivalents (Mg²⁺, Ca²⁺...)

Problématique de l'électrolyte et des interfaces gardée sous silence

Lundi 12 février

Cours : Les électrolytes. Des bases fondamentales au choix de solvants et sels appropriés pour la conception de formulation d'électrolytes performants

Lundi 19 février

Cours : Formation et croissance des interfaces électrodes/électrolytes (SEIs) au sein des batteries : leurs rôles et complexité avec quelques possibilités de les contrôler

Lundi 26 février

Cours : Additifs d'électrolytes à fonctions variées et synergie électrolyte membrane

Lundi 5 mars

Cours : Autres types d'électrolytes à base de 1) solutions aqueuses fortement concentrées en sels (WISE) , 2) ionogels et 3) polymères

Lundi 12 mars

Cours : La batterie tout solide (bref historique, l'état de l'art les développements récents, pourquoi tout cet engouement soudain ?)

Lundi 19 mars

Cours : Batteries à flux circulant "redox flow" (historique, son fonctionnement, les différentes approches) que pouvons-nous espérer ?



Pourquoi cette thématique électrolyte ?

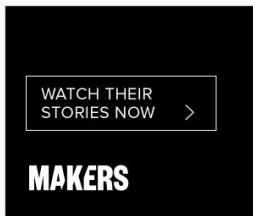
La recherche sur les batteries est tirée par le business, ainsi en est la recherche fondamentale

Toyota's new solid-state battery could make its way to cars by 2020

Posted Jul 25, 2017 by Darrell Etherington (@etherington)



Toyota is touting its progress on a new kind of battery technology, which uses a solid electrolyte instead of the conventional semi-liquid version used in today's lithium-ion



MAKERS

AdChoices

Crunchbase

Toyota Motor Corporation

FOUNDED

1937

OVERVIEW

Toyota is a company that is operating its business with a focus on vehicle production and sales. Toyota completed its A1 prototype passenger car and G1

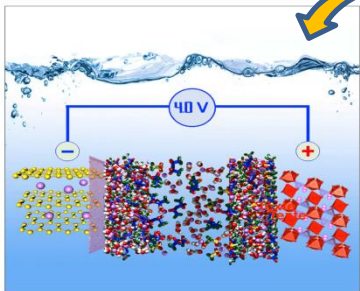
Science

“Water-in-salt” electrolyte enables high-voltage aqueous lithium-ion chemistries

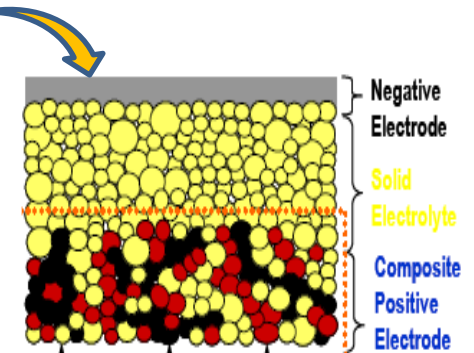
Liumin Suo,¹ Oleg Borodin,² Tao Gao,¹ Marco Olguin,² Janet Ho,² Xiulin Fan,¹ Chao Luo,¹ Chunsheng Wang,^{1*} Kang Xu^{2*}



Recherche sur les électrolytes redevient d'actualité et redouble d'activités



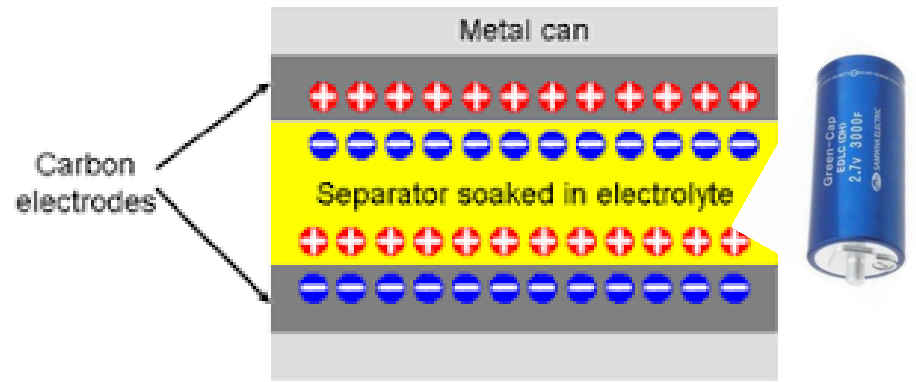
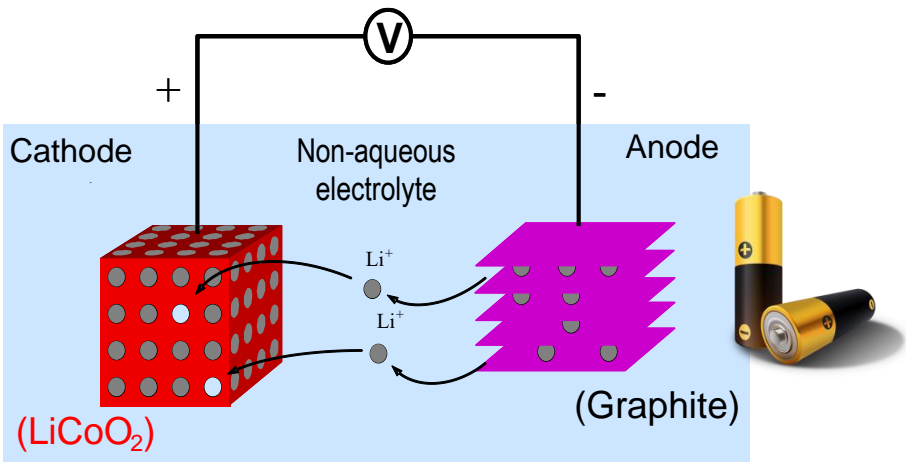
Batteries Li-ion aqueuses



Batteries tout solide

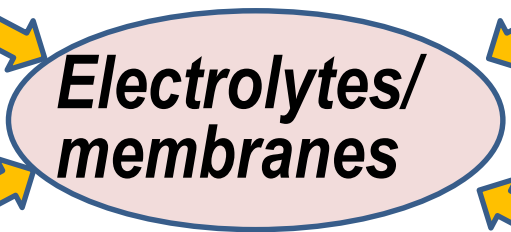


Electrolytes: le dénominateur commun aux systèmes électrochimiques



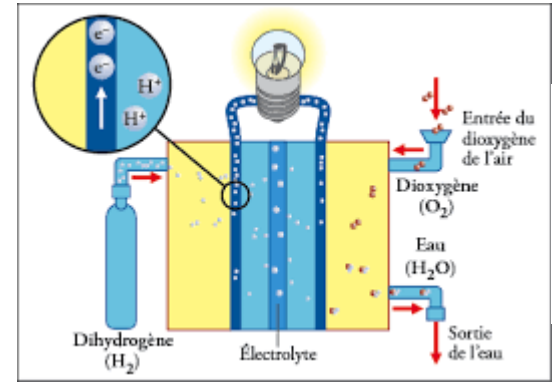
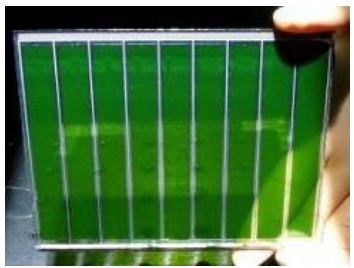
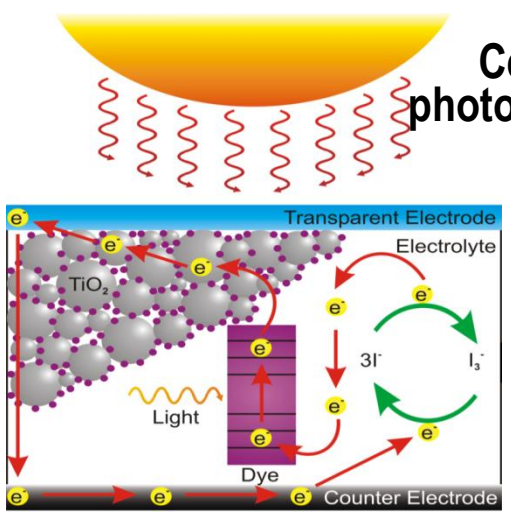
Batteries

Supercondensateurs



Cellules photovoltaïques

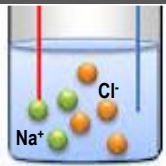
Piles à combustible



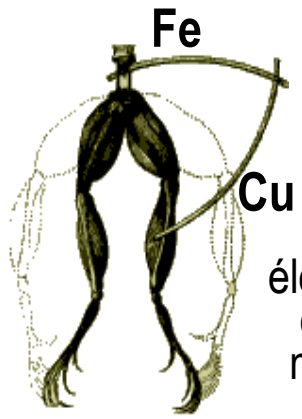
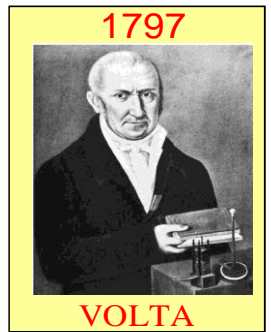


Les électrolytes: une vieille histoire

Substance conductrice contenant des ions mobiles



➤ Quelques observations pratiques



Aspect électrolytique du liquide musculaire



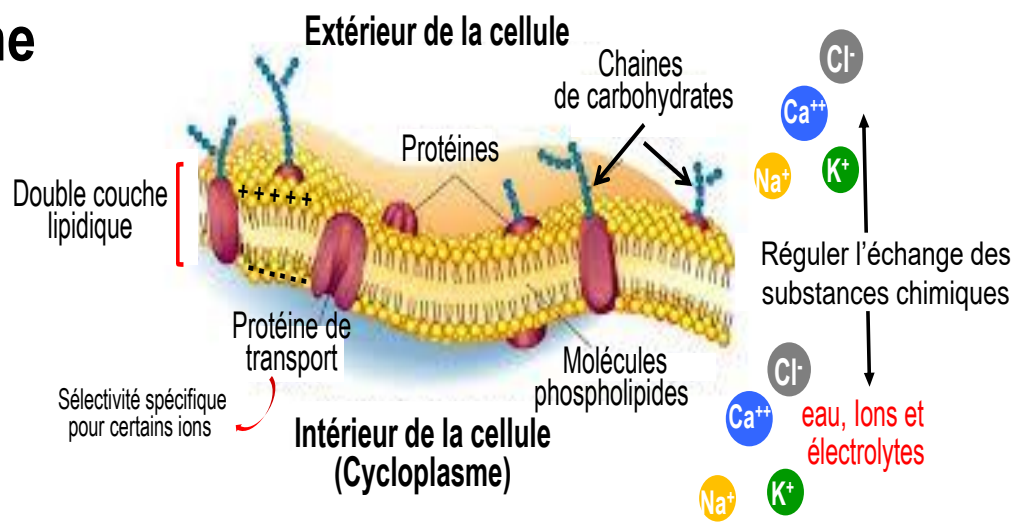
1800



Pile volta

Rondelles métalliques Zn-Cu séparées par des rondelles de feutre et immergées dans une solution saline

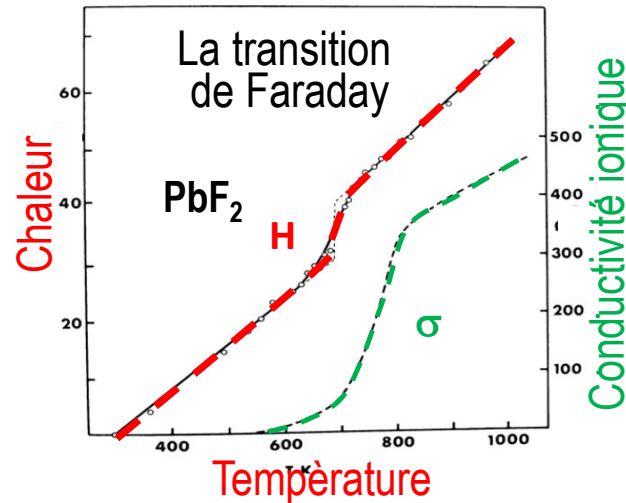
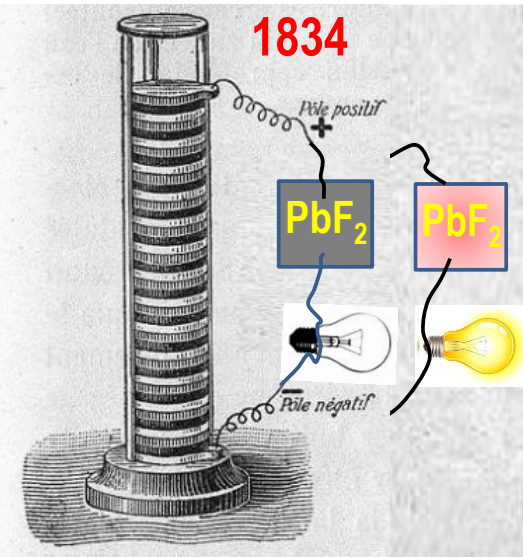
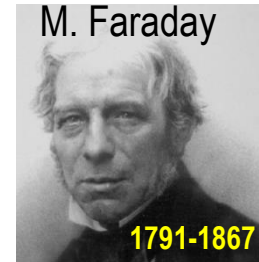
➤ La conduction ionique est à l'origine des processus de la vie





Quelques noms d'illustres scientifiques dans le domaine de conduction ionique

- **M. Faraday: Pose les bases de l'électrochimie et de la conduction ionique dans les solides (1831-1834)**



- ➔ **Démonstration de l'électrolyse:**
(ion, cation, anion, électrode, cathode, anode)

- ➔ **Découvert les lois de Faraday:**

$$\Delta m \propto \Delta q$$

- **S.A. Arrhenius: Théorie de dissociation électrolytique (1884)**

Travaux de doctorat: "la note la plus basse possible"

Travail qui lui vaut le prix Nobel en 1903



Svante August Arrhenius
(1858-1927)



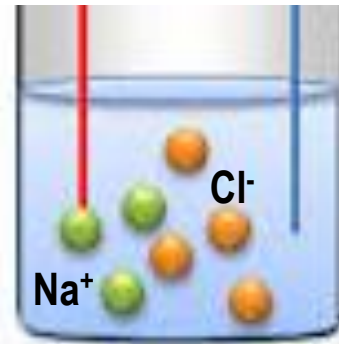
Quelques rappels de solutions électrolytiques

Solide ionique



NaCl

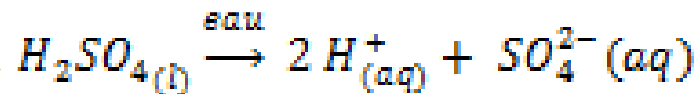
Dissolution des solides ioniques dans l'eau



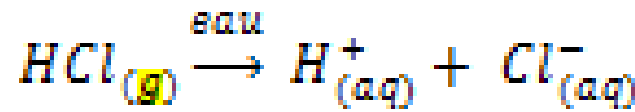
Solution électrolytique



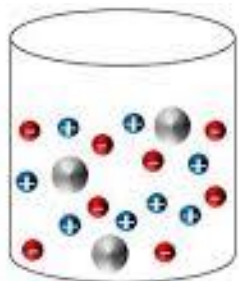
Dissolution de liquides polaires dans l'eau



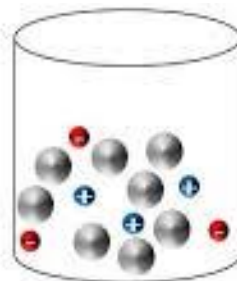
Dissolution d'un gaz polaire dans l'eau



Ions entourés par des molécules de solvants



Électrolyte fort

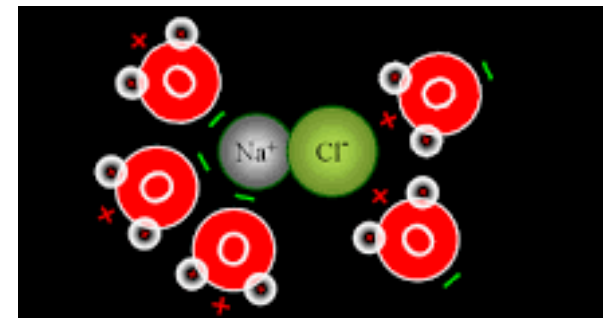


Électrolyte faible



Non-électrolyte

● = molécule ● = anion ● = cation



Premier rôle d'un électrolyte : conduit le courant par mouvement ionique

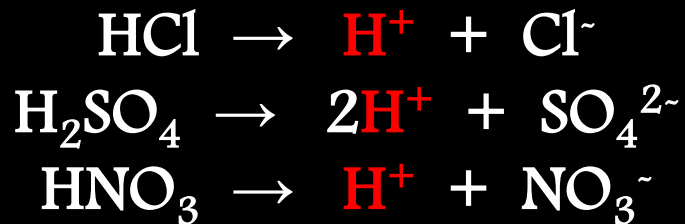


Quelques rappels de contexte

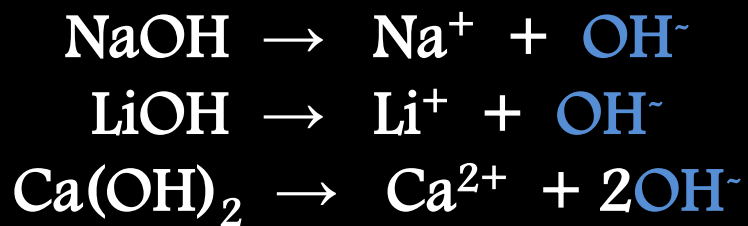
➤ Les électrolytes sont des substances qui font apparaître des ions entourés d'une sphère de solvatation

➤ Les électrolytes peuvent être :

... des Acides :



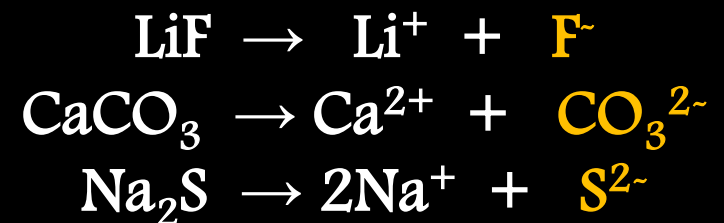
... des Bases :



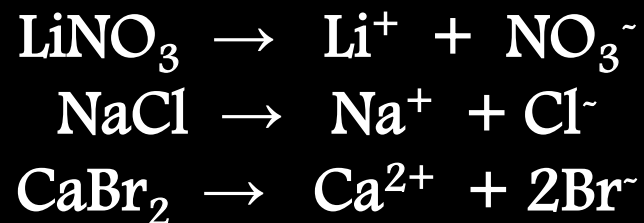
*... des Sels
Acides :*



*... des Sels
Basiques :*

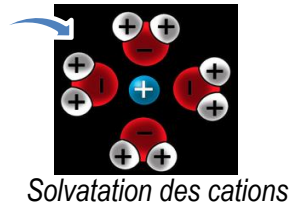
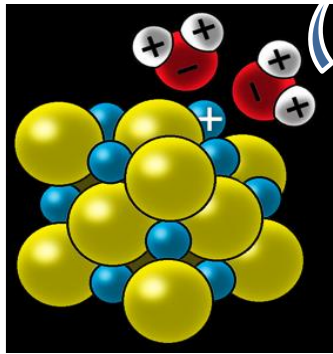


... des Sels Neutres :



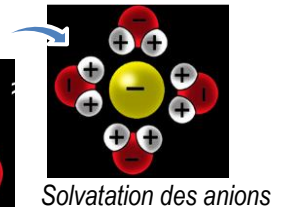
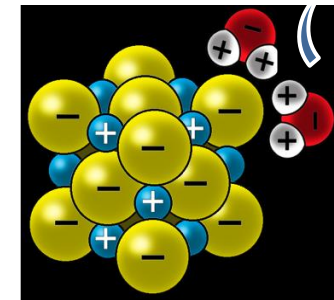


► Dissolution d'un solide



Ions Na^+
entourés par les
charges négatives

Conductivité:
 σ (S/cm^{-1})



Ions Cl^-
entourés par les
charges positives

Coefficient de dissociation

$$\alpha = \frac{\text{Nb de molécules dissociées}}{\text{Nb total des molécules initiales}}$$

d'où $0 < \alpha < 1$

- $\alpha = 1 \rightarrow$ dissociation totale (électrolyte fort)
- $\alpha < 1 \rightarrow$ dissociation partielle
- $\alpha = 0 \rightarrow$ pas de dissociation (solution neutre)

NB. Ajout de AgCl dans une solution de NaCl , solubilité fortement diminuée en raison de la présence d'ions Cl^-

► Quelques paramètres clés

☞ **Constante diélectrique (ϵ):**

Indique la capacité d'un solvant à séparer les charges

☞ **Moment dipolaire (μ):**

Il dépend de la distance qui sépare les charges





Comparaison de quelques solvants en termes de μ et ϵ

μ et ϵ
faibles:
peu
solvatants

Solvants aprotiques					
Solvants aprotiques apolaires			Solvants aprotiques polaires		
Solvants	ϵ	μ	Solvants	ϵ	μ
n-héxane	1.88	0.00	pyridine	12.4	2.37
cyclohexane	2.02	0.00	butan-2-one	18.5	5.22
1,4-dioxane	2.21	-	acétone	20.7	2.86
CCl ₄	2.24	0.00	Ac ₂ O	20.7	2.82
benzène	2.28	0.00	PhCN	25.2	4.05
Cl ₂ C=CCl ₂	2.30	0.00	CH ₃ CH ₂ CN	27.2	3.57
toluène	2.38	0.43	HMPA	29.6	5.55
CS ₂	2.64	0.00	PhNO ₂	34.8	4.02
Cl ₂ C=CHCl	3.42	0.81	CH ₃ -CN	36.6	3.92
Et ₂ O	4.34	1.30	HCONMe ₂	38.3	3.82
CHCl ₃	4.81	1.15	CH ₃ SOCH ₃	47.2	3.96
PhBr	5.40	1.55	HCONHMe	182.4	3.87
PhCl	5.62	1.54	CH ₃ CONHMe	191.3	4.38
DME	7.20	1.71	DME = diméthoxyéthane CH ₃ O-CH ₂ CH ₂ -OCH ₃ THF = tétrahydrofurane. Acétone = propanone ; CH ₃ -CN = acétonitrile ; Ac ₂ O : anhydride acétique. HCONMe ₂ = diméthylformamide = DMF ; HMPA = O=P(NMe ₂) ₃ = hexaméthylphosphoramide ; PhNO ₂ = nitrobenzène. Pyridine = C ₅ H ₅ N CH ₃ SOCH ₃ = diméthylsulfoxyde = DMSO		
THF	7.58	1.75			
CH ₂ Cl ₂	8.93	1.55			
Cl ₂ CHMe	10.00	1.98			
ClCH ₂ CH ₂ Cl	10.36	1.86			

μ et ϵ
élevés:
fortement
solvatants

DMF
DMSO
MF

H₂O
 $\epsilon = 78$
 $\mu = 1.85$



Le rôle des électrolytes dans les accumulateurs ?

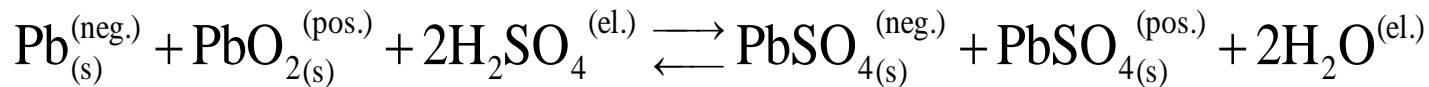
-

Electrolyte

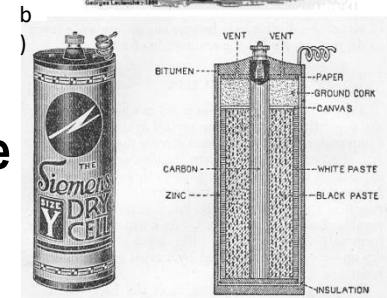
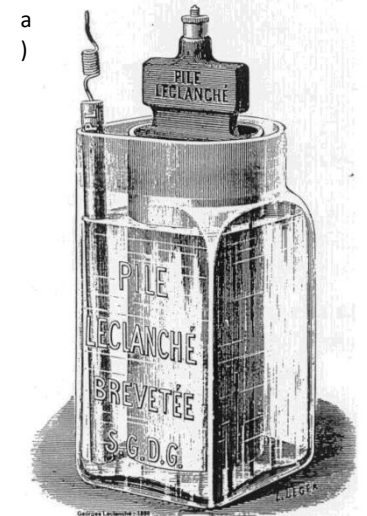
+

Electrolyte: 2 voire 3 rôles majeurs

- ➔ Il doit fournir un contact ionique entre les électrodes permettant de fermer le circuit lorsque la cellule est opérationnelle
- ➔ Il doit assurer une séparation électronique et spatiale des électrodes positive et négative afin d'éviter les courts-circuits et, par conséquent, l'auto-décharge de la cellule.
- ➔ Il peut dans certains systèmes électrochimiques participer au mécanisme réactionnel de conversion d'énergie chimique en électrique



L'électrolyte est un poids mort pour la batterie ...

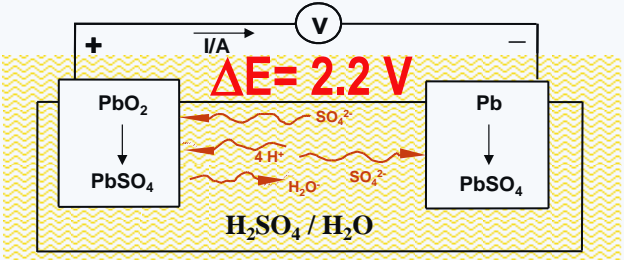
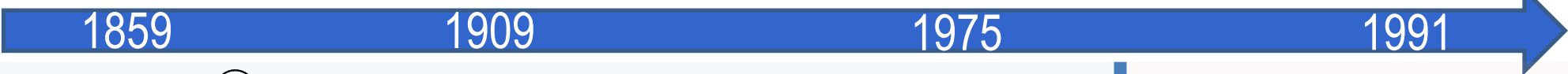


Système Zn/MnO₂

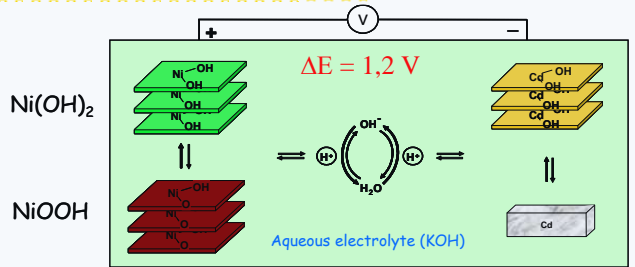
Son évolution pour augmenter la densité d'énergie et sa puissance



Evolution des électrolytes pour les technologies de batteries



Pb-acide



Ni-Cd

Aqueux

H⁺

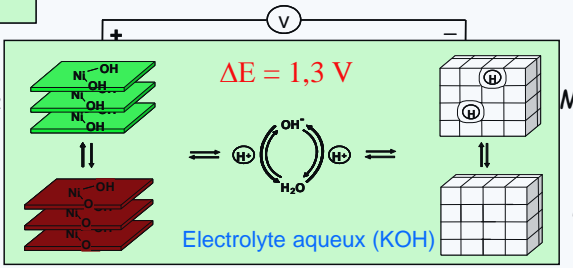
vs.

Non-aqueux



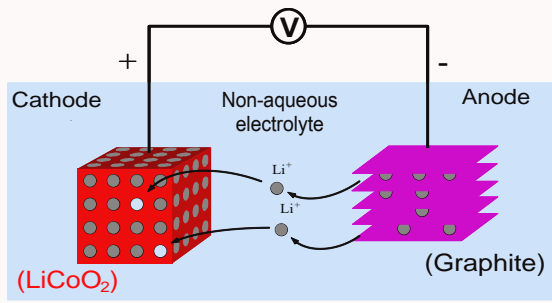
vs.

Li⁺

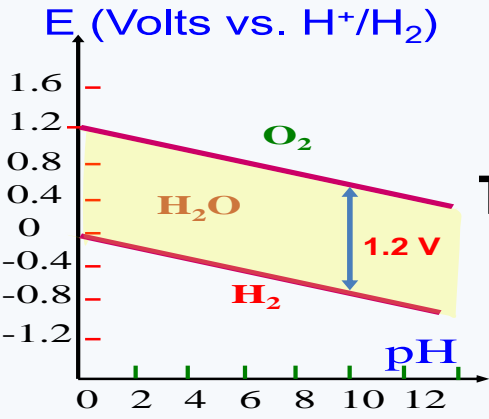


Ni-MH

ΔE = 3.6-4 V



Li-ion



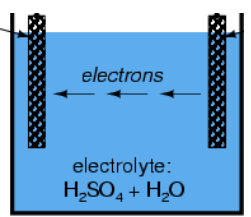
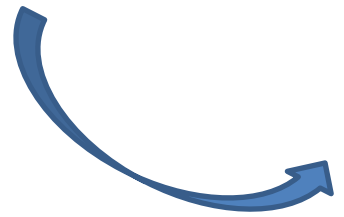
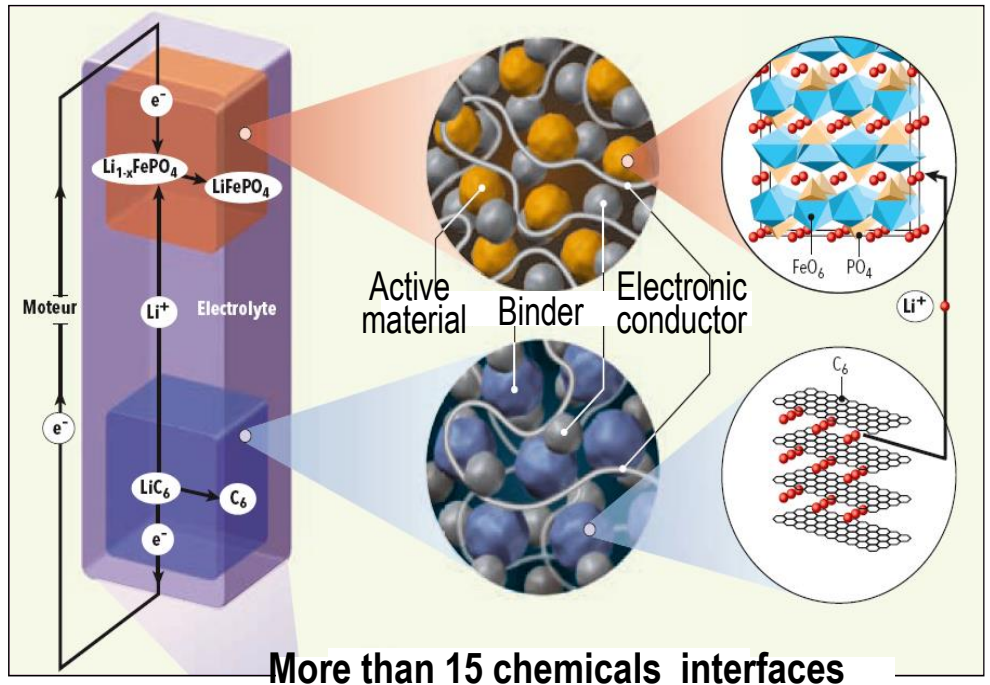
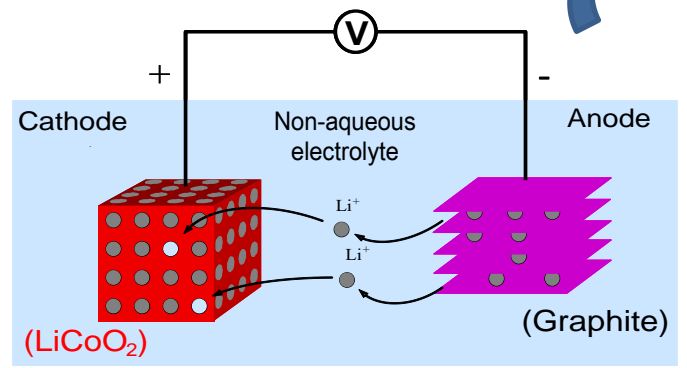
Thermodynamique Vs. cinétique



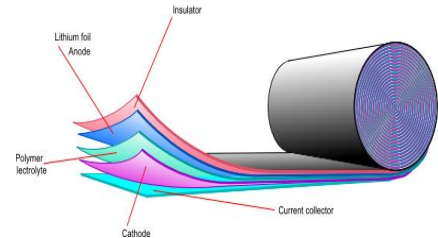
Pourquoi la synergie électrolyte/interface ?

➤ Quelques considérations

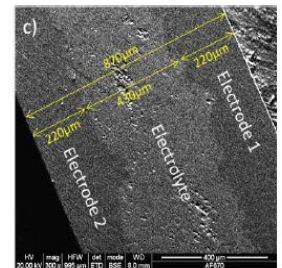
Batteries à ions Li



Liquide



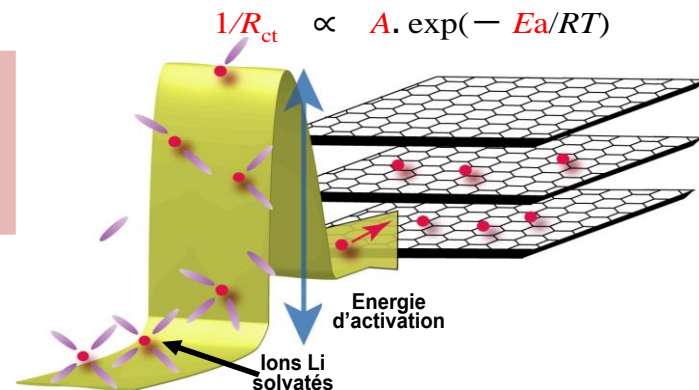
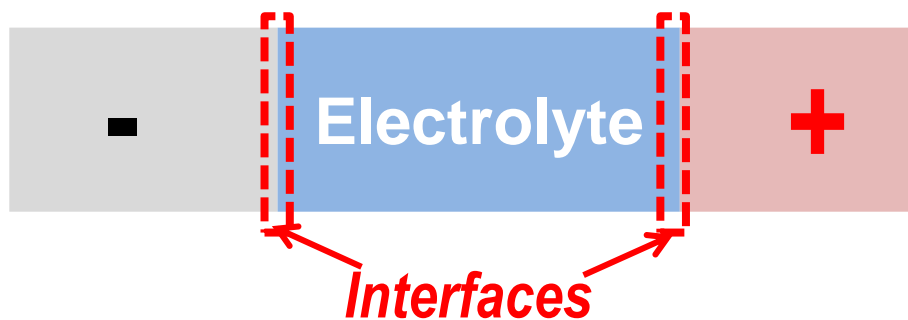
Polymère/gel/ionogel



Solide

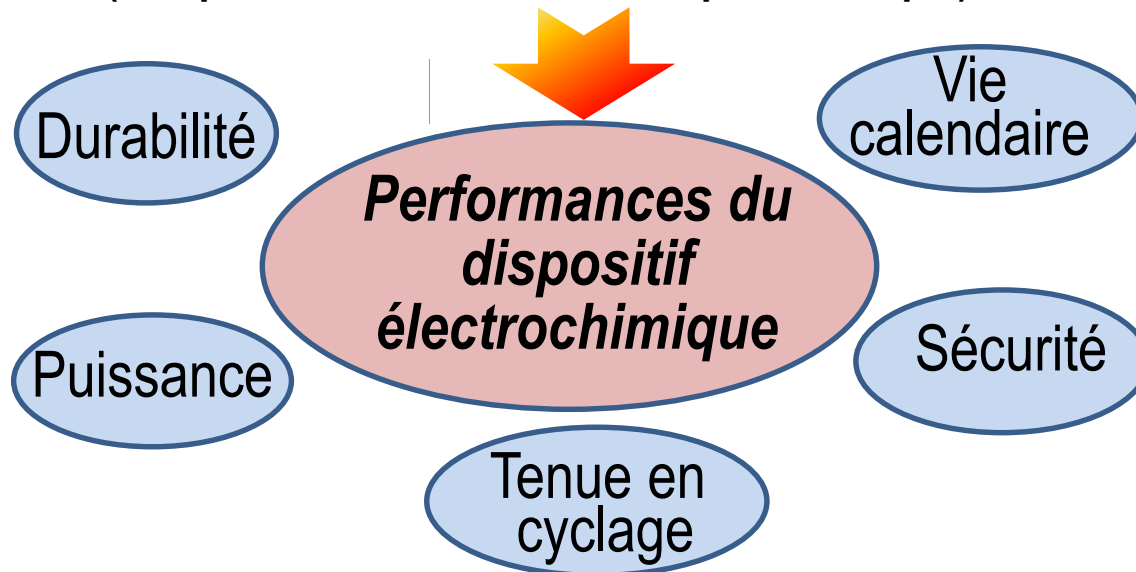


Les interfaces et leurs conséquences ...



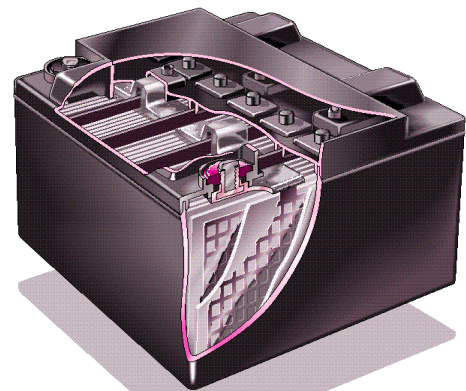
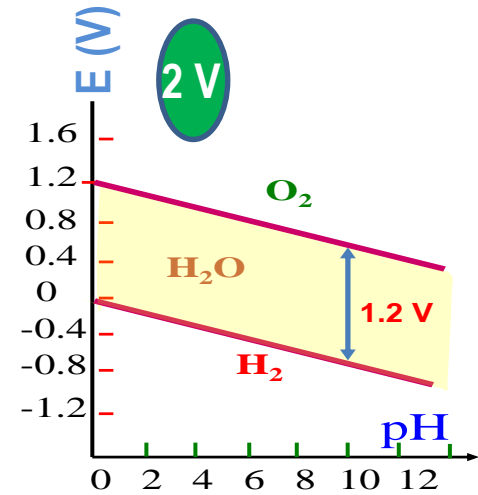
Propriétés physicochimiques des électrolytes

(composition, σ , stabilité chimique/thermique)

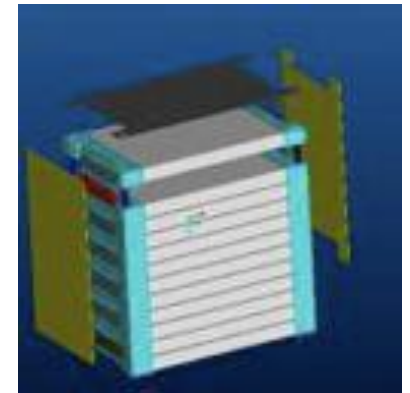
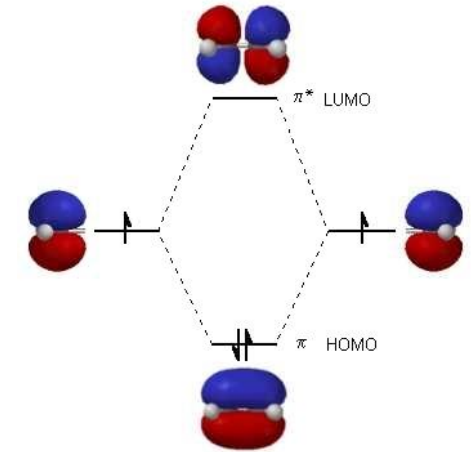
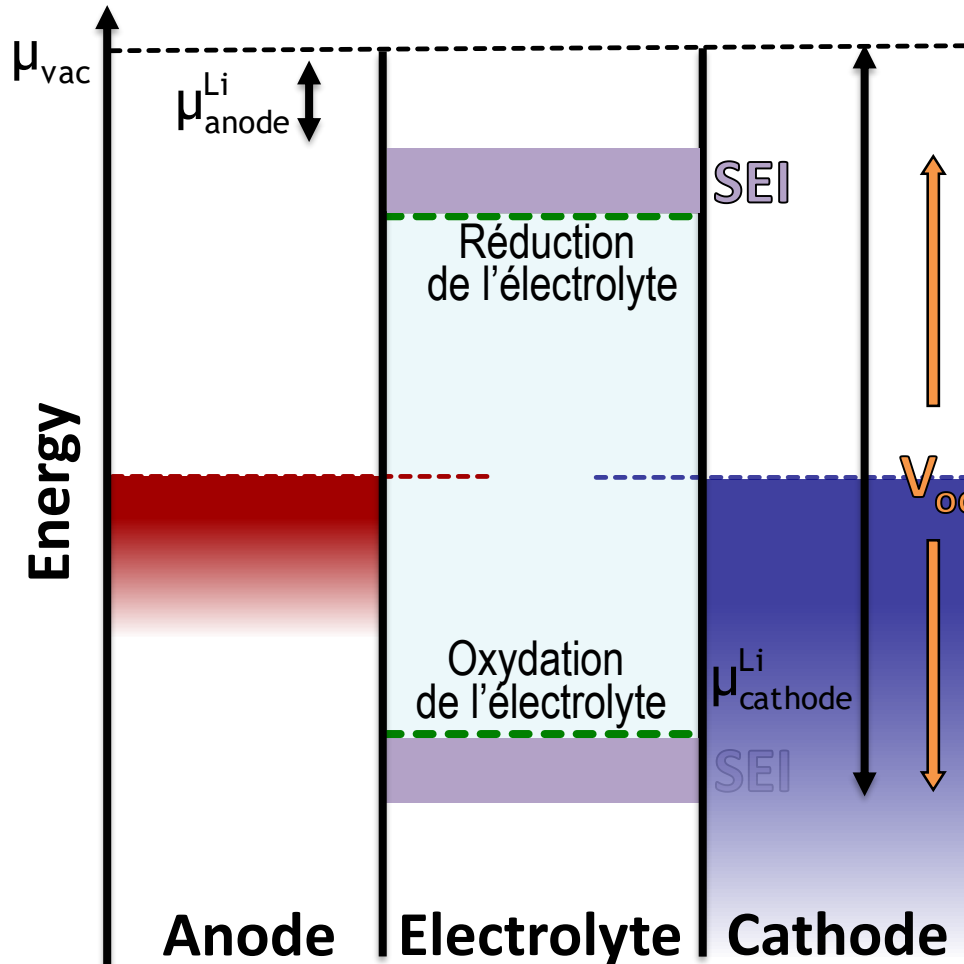


Electrolytes-Interfaces: une synergie intime

Aspect thermodynamique des batteries: Importance des électrolytes



Batteries Plomb-acide



Batteries lithium-ion

Plupart des batteries fonctionnent en dehors du domaine thermodynamique



Propriétés de conduction/transport dans les électrolytes

➤ Capacité à conduire: rôle clé des électrolytes

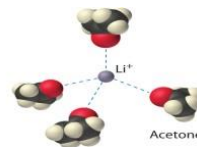
↪ vitesse d'énergie libérée dans les batteries

☞ **Dissolution des sels: 3 étapes**

➔ Dissociation et solvation des sels par le solvant

➔ Migration des ions avec leurs sphères de solvation au travers du solvant

(Li⁺ dans un solvant comme EC, PC ou γ-BTL est entouré de 4 molécules de solvants)



Conductivité ionique

$$\sigma = \sum_i n_i u_i Z_i e$$

Annotations for the equation:

- n_i : Nombre d'ions
- Z_i : Charge des espèces ioniques
- e : charge unitaire de l'électron
- u_i : Mobilité des ions (difficile à déterminer)

➔ σ mesurée est le résultat de la migration globale des deux, **anions et cations**, tandis que pour les batteries au lithium seul le **Li⁺ compte**



Course aux meilleurs électrolytes, les augmentations de conductivité sont souvent interprétées trop hâtivement comme l'augmentation de la conductivité cationique



Autre grandeur caractéristique des électrolytes: Nombre de transport

**Nombre
de transport**

$$t_{Li} = \frac{\mu_{Li}}{\sum_i \mu_i}$$

Il varie de **0.2 à 0.4** dans
les électrolytes liquides

Anions sont beaucoup plus mobiles que les
cations dans un électrolyte liquide

Problème de dendrites de Li dans les batteries

"Cations plus facilement solvatés en raison de leur densité de charge élevée,
cela implique qu'ils migrent plus lentement en raison de leurs sphères de solvation"

Ex: Enthalpie de solvation (Li^+ dans PC):

40 à 50 Kcal mol⁻¹ pour le cation versus 10 Kcal mol⁻¹ pour l'anion

➤ **Augmentation de t_{Li} via l'utilisation d'anions volumineux**

- Sels de Li avec des anions oligomères voire polymères → $t_{Li} = 1$
mais conductivité très faible (approche abandonnée)



Comment augmenter la conductivité d'un électrolyte ?

$$\sigma = \sum_i n_i \mu_i Z_i e$$

Augmenter n_i via α

Jouer avec la nature de l'anion

Augmenter μ_i

Relation de Stokes-Einstein

$$\mu_i = \frac{1}{6\pi\eta r_i}$$

Rayon de la sphère de solvation (pointing to r_i)
Viscosité (pointing to η)

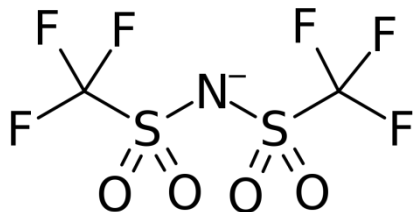
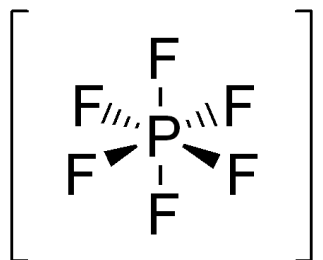
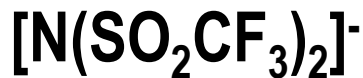


Effet de la nature du solvant sur les propriétés conductrices



Constante diélectrique ϵ et viscosité η qui détermine n_i et μ_i

La dissociation d'un sel de Li sera d'autant plus élevée que son anion est stabilisé par des fonctions attractrices d'électrons :



Nombreux sels à base de F, Cl



Conductivité de l'électrolyte: rôle de ϵ et η ?

➤ Rôle de la constante diélectrique ϵ

Pour qu'un ion solvato migre sous un champ électrique, le solvant doit l'empêcher de s'associer à des contre-ions pour former des paires

Efficacité de l'empêcher est liée à sa constante diélectrique ϵ , avec la distance critique limite (q) entre deux ions étant

$$q = \frac{|z_i z_j| e^2}{8\pi\epsilon_0 \epsilon kT}$$

Pour une concentration donnée les ions seront d'autant plus libres que ϵ sera élevé

➤ Viscosité d'un solvant η

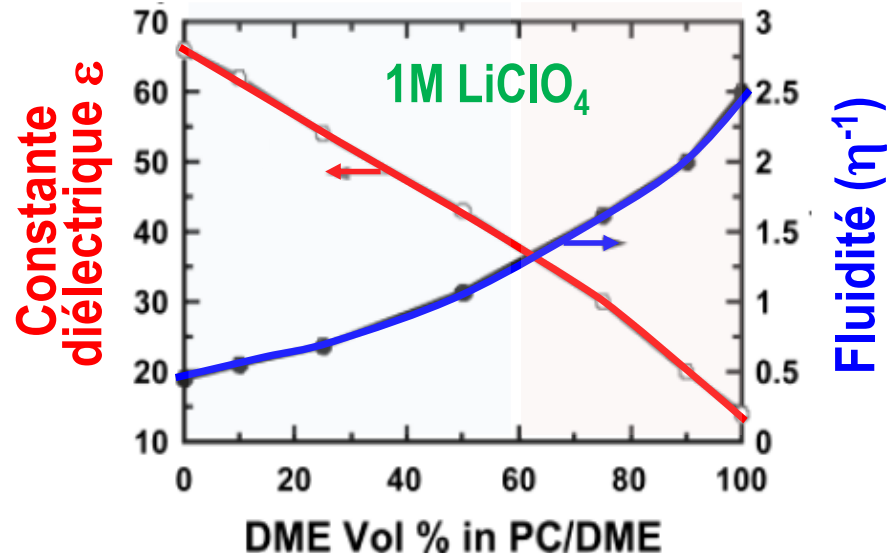
Viscosité du solvant (η) représente la force de trainée appliquée par le solvant environnant sur la migration des ions solvato → η faible

Solvants de faible η sont considérés comme des candidats idéaux, à l'exception que leur ϵ est faible, d'où le problème de "pairing"

Puisque ϵ élevé et η faible ne peut généralement être intégré dans un solvant, on utilise un mélange de 2 solvants, un avec ϵ élevé (EC, PC) et l'autre avec η faible (DMC)



Conductivité d'un électrolyte: le bénéfice de 2 solvants ?

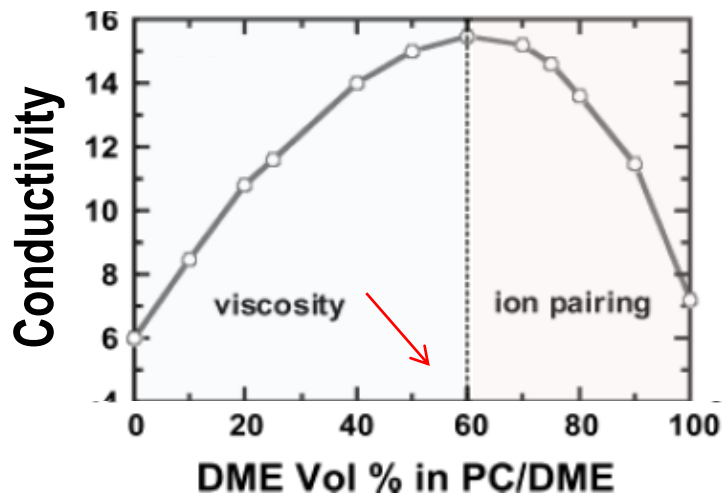


□ ϵ décroît de façon linéaire avec Vol% of (DME)

$$\epsilon_s = (1 - x_2)\epsilon_1 + x_2\epsilon_2$$

□ η montre une déviation négative avec % of (DME)

$$\eta_s = \eta_1^{(1-x_2)} \eta_2^{x_2}$$



Mélange de deux solvants:

Solvation sélective si bien que la sphère de solvation est principalement constituée du solvant à plus haute ϵ



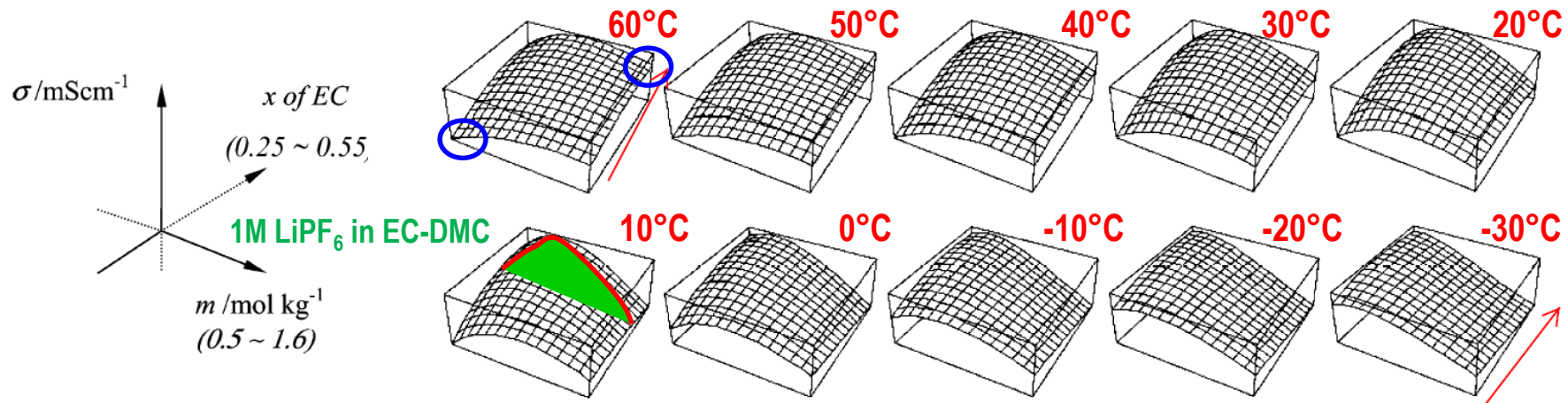
EC/DEC, EC/DMC, PC/DEC, PC/DMC, γ BL/DEC, and γ BL/DMC
(essentiel sur la nature de l'interface)

Solvation sélective entraîne une synergie positive entre des mélanges de solvants à haute ϵ et faible η pour l'obtention d'une meilleure conductivité ionique



Conductivité des électrolytes: Quelques autres paramètres en dehors de ϵ , η , μ

$$\sigma = f(\overset{\text{Concentration en sel}}{m}, \overset{\text{Fraction of EC}}{x}, \overset{\text{Température}}{T})$$



Effet de m de LiPF_6

- σ passe par un maximum m_{max} en augmentant m
- Nombre d'ions dissociés augmente
- Association d'ions "pairing" + augmentation de η

Effet de x (EC)

- σ passe par un maximum
- σ décroît pour x trop faible (peu de dissociation) et pour x élevé (fort η)

Effet de T

σ décroît en diminuant T

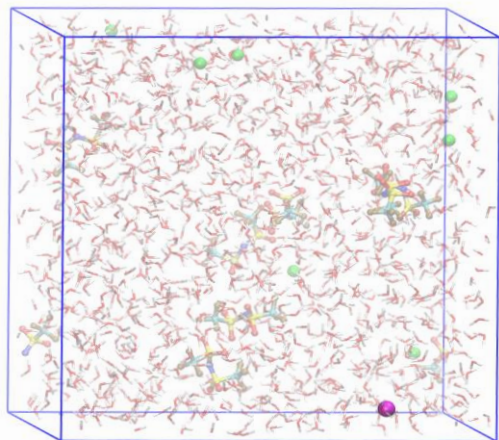
$$\sigma = A \exp\left(-\frac{E_a}{R(T - T_0)}\right)$$

Vogel-Tamman-Fulcher (VTF)

T_0 reliée aux températures de transition vitreuse T_g du solvant

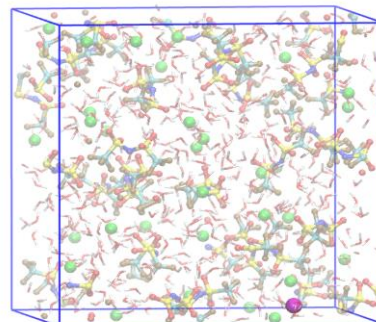


Trajectoire d'un ion lithium pendant 1 nanoseconde (10^{-9} seconde)



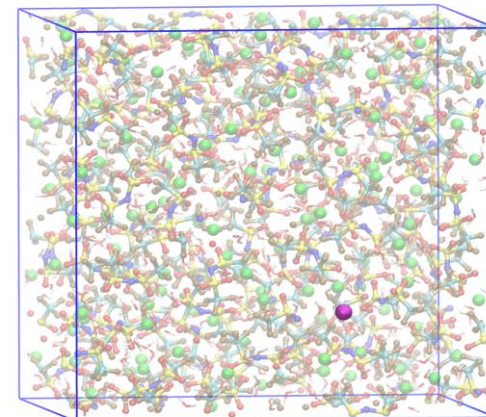
1 nm

$0,3 \text{ mol kg}^{-1}$



.....

$3,5 \text{ mol kg}^{-1}$



1 nm

15 mol kg^{-1}



Augmentation de la concentration en sel \rightarrow augmentation de la viscosité
(~ 10 d'une molalité à l'autre).

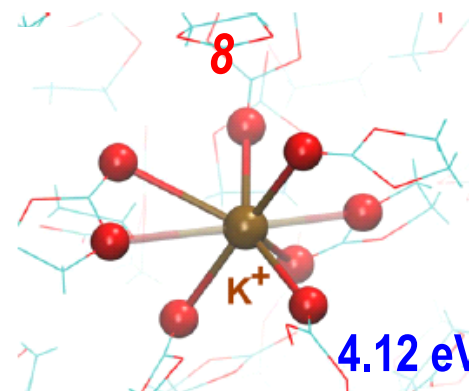
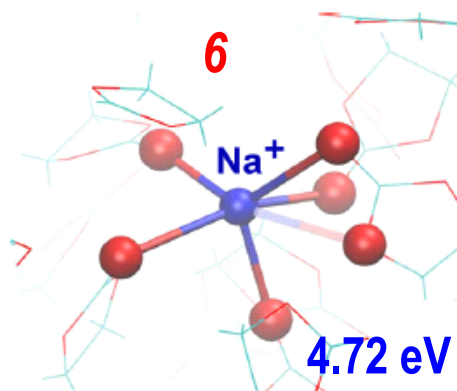
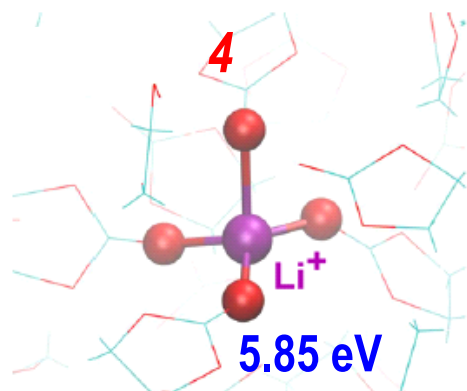


Force de friction de plus en plus importante \rightarrow Déplacements des Li^+ de plus en plus contraints

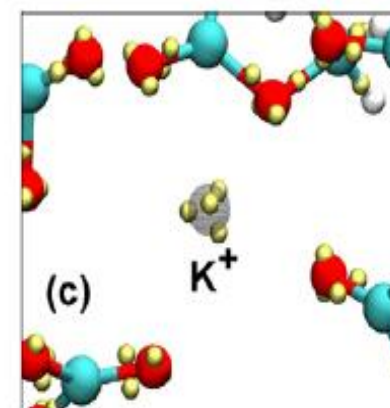
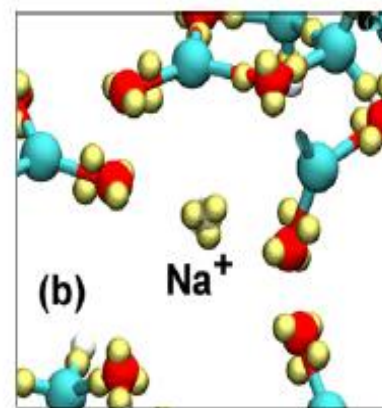
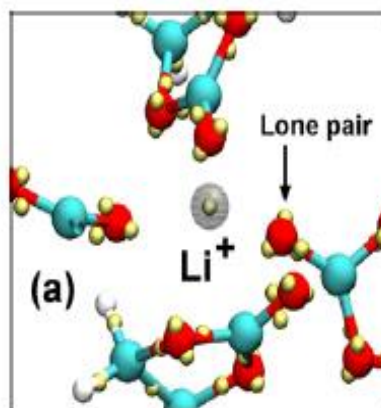
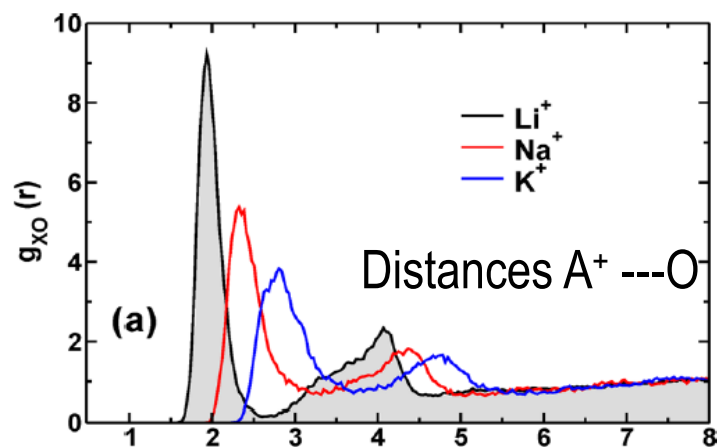


Comparaison de la sphère de solvation des cations dans un même solvant

➤ Sphère de solvation simulée à partir de la dynamique moléculaire



Augmentation du nombre de coordination **mais** plus faible énergie de solvation



Modification de la sphère de solvation des forces de capture de EC →
Transport plus chimie d'interface différente



Electrolytes = Solvants + sels

Cahier des charges d'un solvant idéal

- ☞ Capable de dissoudre des sels de Li en concentration suffisante (ϵ élevée)
- ☞ Sa viscosité (η) doit être faible pour un transport d'ions rapide
- ☞ Inerte vis-à-vis de tous les composants de la cellule (+ ou -) (Large domaine de stabilité thermodynamique)
- ☞ Rester liquide dans une large gamme de température (T_{fusion} bas et $T_{\text{ébullition}}$ élevée)
- ☞ Point d'éclair élevé (sûreté), non-toxique et économique
- ⚠ Solvants **protiques exclus** en raison de leurs faibles stabilités en réduction (**protons**)
- ⚠ Forte ϵ implique solvants polaires \rightarrow (C=O) (C=N), S=O, -O- voire esters attractifs

Electrolyte idéal: Sel de Li approprié dissous dans un solvant organique **polaire aprotique**



Calculs théoriques pour déterminer LUMO et HOMO et μ

Solvent	Molecular orbital Map/HOMO	Molecular orbital Map/LUMO	HOMO (eV)	LUMO (eV)	μ (D)
DMC			-7.9844	0.9353	0.4109
EMC			-7.9618	0.9366	0.6033
DEC			-7.8900	0.9706	0.6669
EC			-8.3015	0.5516	5.2356
PC			-8.1425	0.4370	5.3408

Valeurs légèrement modifiées en présence de sels mais tendances restent identiques



Propriétés physico-chimiques des carbonates organiques et esters

Carbonates
Esters cycliques
Carbonates linéaires
Esters linéaires

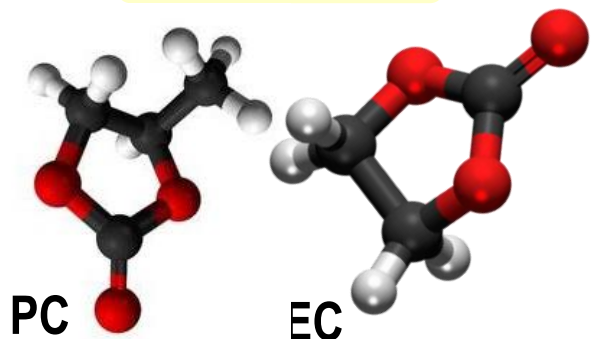
Solvent	Structure	M. Wt	T _m / °C	T _b / °C	η/cP 25 °C	ε 25 °C	Dipole Moment/debye	T _f / °C	d/gcm ⁻³ , 25 °C
EC	<chem>COC1OC(=O)O1</chem>	88	36.4	248	1.90, (40 °C)	89.78	4.61	160	1.321
PC	<chem>CC1OC(=O)OC1C</chem>	102	-48.8	242	2.53	64.92	4.81	132	1.200
BC	<chem>COC1OC(=O)O1</chem>	116	-53	240	3.2	53	4.23	97	1.199
γBL	<chem>COC1OC(=O)O1</chem>	86	-43.5	204	1.73	39	4.23	97	1.199
γVL	<chem>COC1OC(=O)O1</chem>	100	-31	208	2.0	34	4.29	81	1.057
NMO	<chem>COC1OC(=O)N1</chem>	101	15	270	2.5	78	4.52	110	1.17
DMC	<chem>COC(=O)OC</chem>	90	4.6	91	0.59 (20 °C)	3.107	0.76	18	1.063
DEC	<chem>CCOC(=O)OCC</chem>	118	-74.3 ^a	126	0.75	2.805	0.96	31	0.969
EMC	<chem>CCOC(=O)OCC</chem>	104	-53	110	0.65	2.958	0.89		1.006
EA	<chem>CCOC(=O)OCC</chem>	88	-84	77	0.45	6.02		-3	0.902
MB	<chem>CCOC(=O)OCC</chem>	102	-84	102	0.6			11	0.898
EB	<chem>CCOC(=O)OCC</chem>	116	-93	120	0.71			19	0.878

Tendances respectées mais valeurs modifiées en présence de sel



Carbonates cycliques vs. Carbonates linéaires

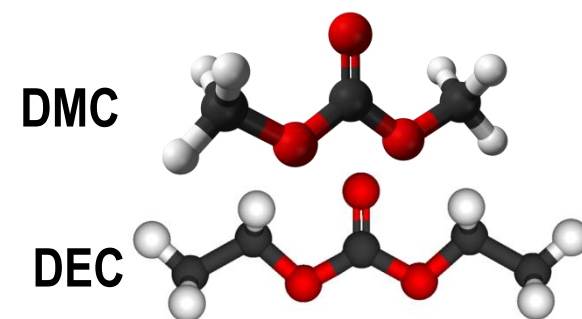
Cyclique



- 😊 ϵ élevé ≥ 70
- ☹️ η élevé ≥ 2
- 😊 Faible volatilité

► Résistant en réduction

Linéaire



- ☹️ ϵ faible ≤ 3
- 😊 η faible ~ 0.65
- ☹️ Haute volatilité

► Résistant en oxydation

Idéal pour transport d'ions

Mélanges de carbonates cycliques et linéaires: L'idéal

Haute stabilité de EC à la cathode, Forte solvation de EC et faible viscosité pour faciliter le transport



Propriétés physico-chimiques des éthers

Ethers
linéaires

Ethers
cycliques

Solvent	Structure	M. Wt	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_b/^\circ\text{C}$	η/cP 25 °C	ϵ 25 °C	Dipole Moment/debye	$T_f/^\circ\text{C}$	d/gcm^{-3} , 25 °C
DMM		76	-105	41	0.33	2.7	2.41	-17	0.86
DME		90	-58	84	0.46	7.2	1.15	0	0.86
DEE		118	-74	121				20	0.84
THF		72	-109	66	0.46	7.4	1.7	-17	0.88
2-Me-THF		86	-137	80	0.47	6.2	1.6	-11	0.85
1,3-DL		74	-95	78	0.59	7.1	1.25	1	1.06
4-Me-1,3-DL		88	-125	85	0.60	6.8	1.43	-2	0.983
2-Me-1,3-DL		88			0.54	4.39			

- ▶ Faible viscosité (η) \rightarrow haute conductivité ionique (σ)
- ▶ Haute pression de vapeur \rightarrow problématique pour applications
- ▶ Faible constante diélectrique \rightarrow Pouvoir de solvation limité

Faible stabilité de ces solvants en oxydation
(THF décompose pour $E > 4 \text{ V}$)



Cahier de charges pour le soluté (sel de Li)

- ☞ Capable de se **dissoudre** complètement à la concentration désirée
- ☞ L'anion doit être **stable** vis-à-vis de sa décomposition **oxydante** à la cathode; (résister à des hauts potentiels d'oxydation > 5 V)
- ☞ l'anion et le cation doivent être inerte vis-à-vis du solvant de l'électrolyte ainsi que des autres composants de la cellule
- ☞ L'anion doit être non toxique ($\neq \text{AsF}_6^-$) et rester thermiquement stable ($\neq \text{ClO}_4^-$) dans les conditions de fonctionnement de la batterie



Choix complexe: Coefficient de dissociation α élevé ($\Delta H_{\text{diss.}}$ faible)

Petits anions O^{2-} , F^- ne peuvent être utilisés car leur faible $r_i \rightarrow$ faible α

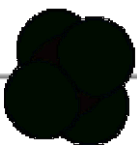




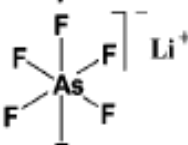

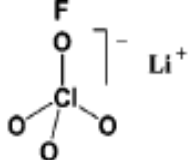
Anions mous S^{2-} , I^- sont éliminés en raison de leur faible potentiel d'oxydation

Anions à charge délocalisée (combiner F^- avec un fort acide de Lewis $\text{PF}_5 \rightarrow \text{PF}_6^-$)



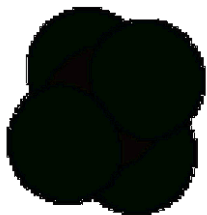
Les sels de lithium: peu nombreux

➤ 150 formulations d'électrolytes à partir de 25 solvants et 5 sels seulement

Salt	Structure	M. Wt	$T_m / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{decomp.}} / ^\circ\text{C}$ in solution	Al- corrosion	$\sigma / \text{mS cm}^{-1}$ (1.0 M, 25 °C)	
						in PC	in EC/DMC
LiBF ₄	 	93.9	293 (d)	> 100	N	3.4 ^a	4.9 ^c
LiPF ₆	 	151.9	200 (d)	~ 80 (EC/DMC)	N	5.8 ^a	10.7 ^d
LiAsF ₆	 	195.9	340	> 100	N	5.7 ^a	11.1 ^c
LiClO ₄	 	106.4	236	>100	N	5.6 ^a	8.4 ^d
Li Triflate	Li ⁺ CF ₃ SO ₃ ⁻	155.9	>300	>100	Y	1.7 ^a	
Li Imide	Li ⁺ [N(SO ₂ CF ₃) ₂] ⁻	286.9	234 ^b	>100	Y	5.1 ^a	9.0 ^e
Li Beti	Li ⁺ [N(SO ₂ CF ₂ CF ₃) ₂] ⁻				N		



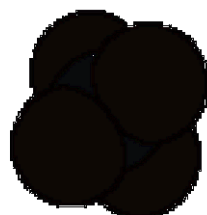
Les premiers sels de Li les plus utilisés



$$\sigma = 8.5 \text{ mS cm}^{-1}$$

> 5 V

Explosive !

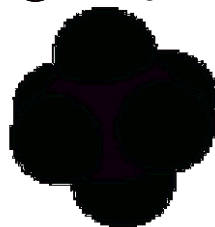


$$\sigma = 5 \text{ mS cm}^{-1}$$

> 4.5 V

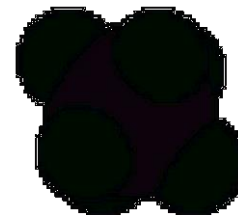


Pas de corrosion avec Al
formation d'un film de passivation AlF₃



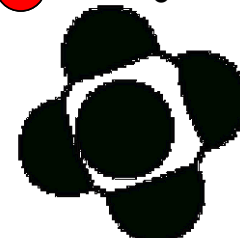
$$\sigma = 11 \text{ mS cm}^{-1}$$

> 5 V



$$\sigma = 10 \text{ mS cm}^{-1}$$

> 5 V



$$\sigma = 11 \text{ mS cm}^{-1}$$

> 4.5 V

Toxique !

☞ **Mobilité :** LiBF₄ > LiClO₄ > **LiPF₆** > LiAsF₆ > LiSbF₆

☞ **Dissociation :** LiBF₄ < LiClO₄ < **LiPF₆** < LiAsF₆ < LiSbF₆



Tous sont hygroscopiques

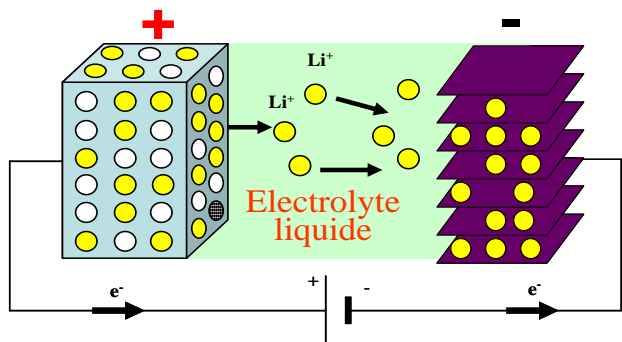


LiPF₆, aucune propriété exceptionnelle, mais une bonne synergie entre-elles
en font le sel utilisé à plus de 95% commercialement



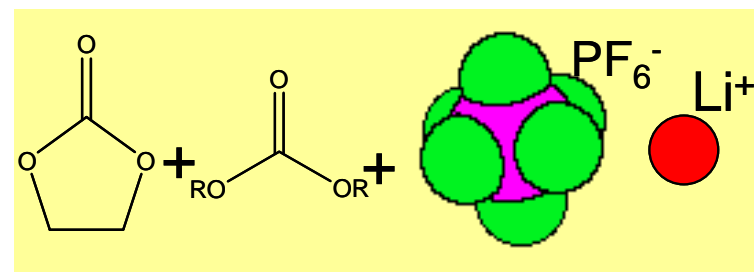
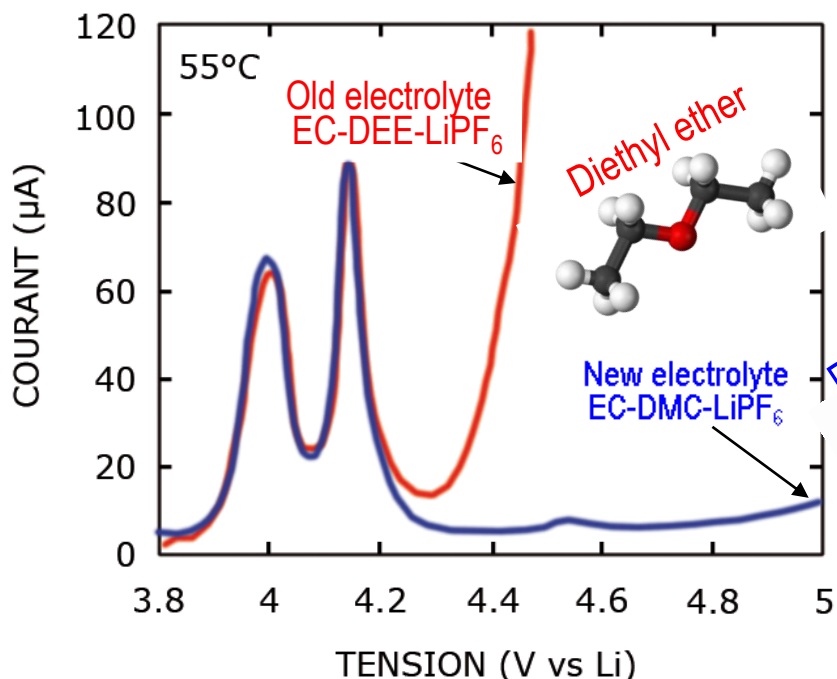
Application pratique de ces concepts pour la formulation de meilleurs électrolytes

Electrolytes électrochimiquement stables sur une large fenêtre de potentiel...



➤ Solution:

- Constante diélectrique (ϵ)
- Viscosité (η), polarisabilité
- Calculs théoriques (LUMO, HOMO)



- Stable jusqu'à 4.8 V
- $\sigma = 15 \text{ mS cm}^{-1}$

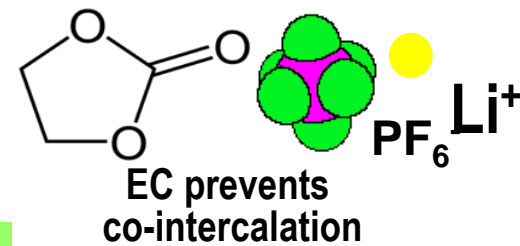
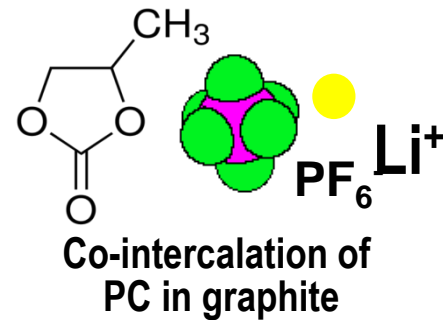
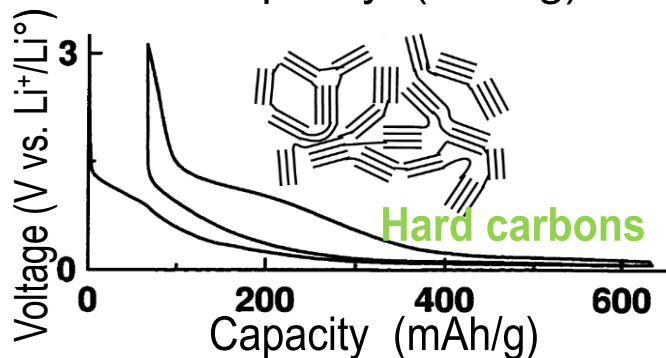
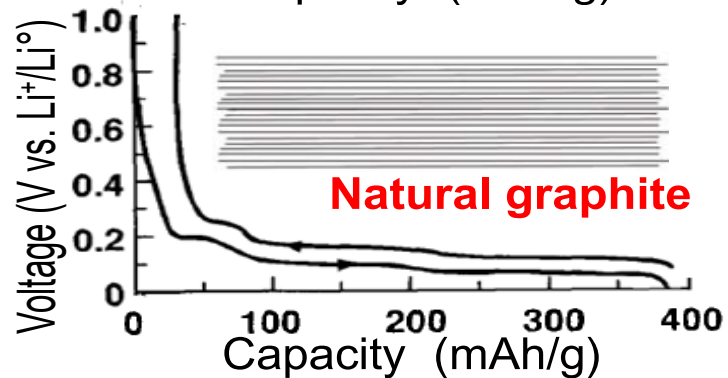
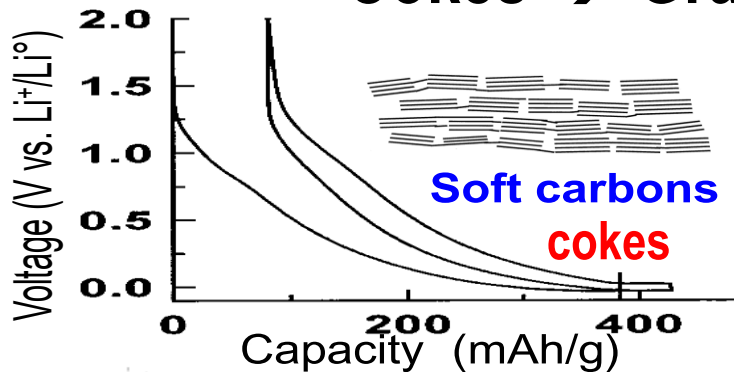


Commercialisé depuis 1994
sous LP30™

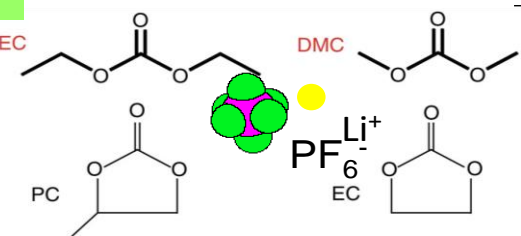


Evolution d'électrolyte: changement au niveau des C utilisés

Cokes → Graphite naturel → graphite synthétiques



Matériaux carbonés obtenus par pyrolyse de molécules organiques ou de composants de la biomasse



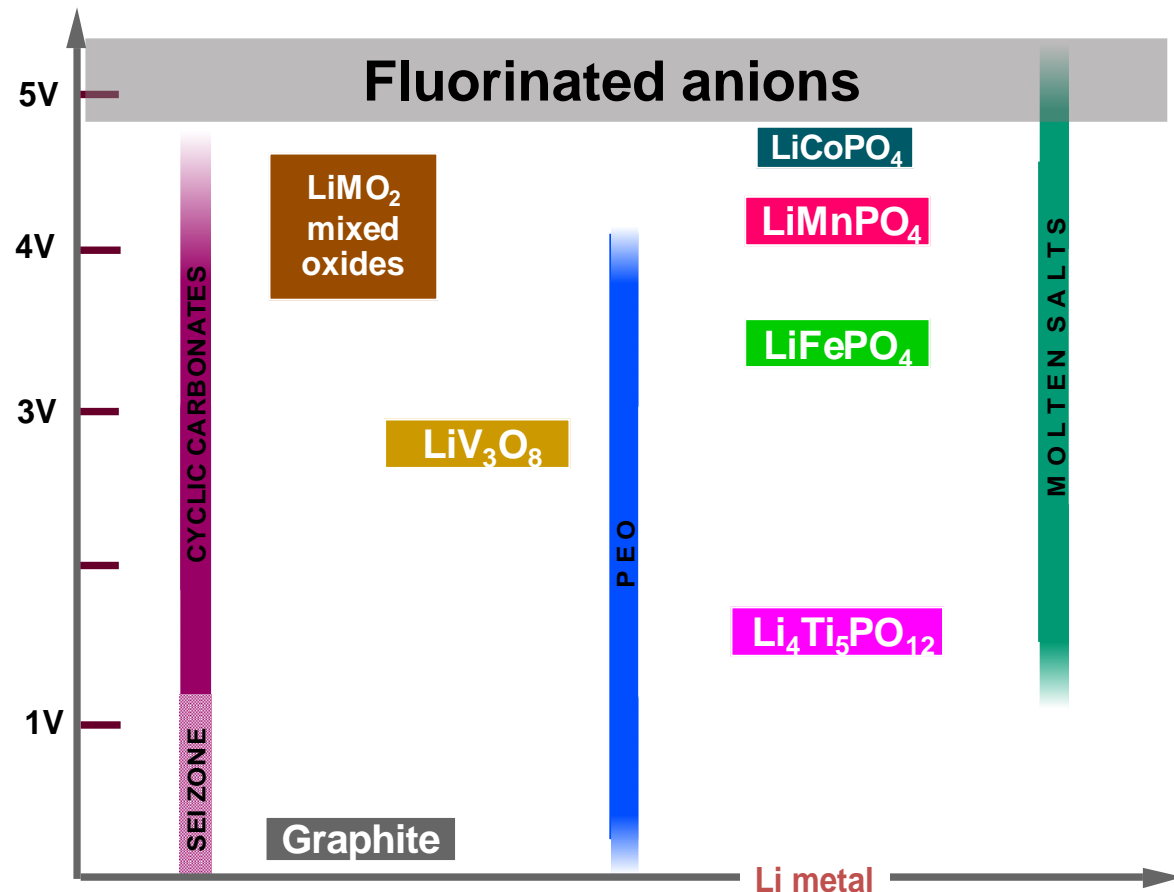


Conception de nouveaux sels: Li étant fixe seul l'anion offre un degré de liberté

Les anions: Leur rôle

- ▶ Contrôle la dissociation et la conductivité
- ▶ Contrôle le nombre de transport t_+ / t_-
- ▶ Joue un rôle important dans la croissance de la SEI à la + et - électrode
- ▶ Contrôle la corrosion de l'Aluminium

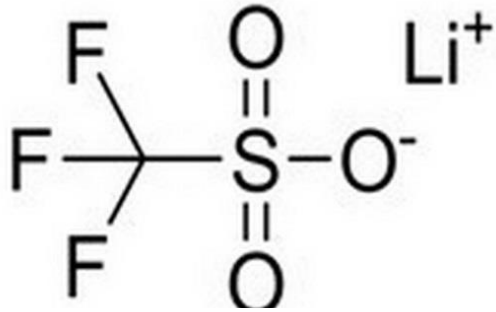
Stabilité vis-à-vis de E_{red} des électrodes



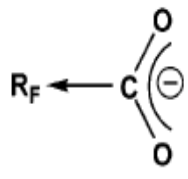


Autres à anions plus volumineux à charges délocalisées

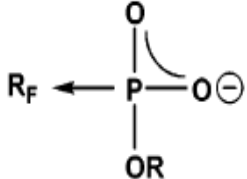
Trifluorométhanesulfonate



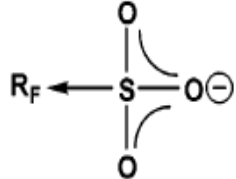
Délocalisation de la charge négative via effet inductif et mésomérie cumulés



carboxylate



phosphate

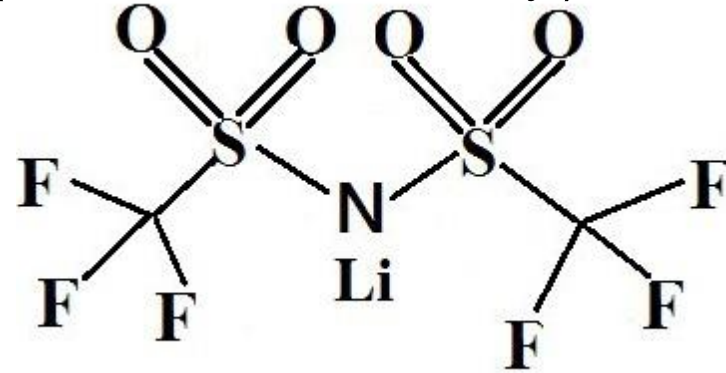


sulfonate

- ▶ $\text{RF-CO}_2\text{Li}$: oxidation $< 5\text{V}$ car RF ne stabilise pas les anions suffisamment
- ▶ $\text{RF-SO}_2\text{Li}$ est l'anion de choix (non-toxique et pas sensible à H_2O)
- ▶ $\text{RF-(F}_3, \text{C}_2\text{F}_5, \text{C}_4\text{F}_9)$ mais $\sigma < \text{BF}_4$

Obstacle: Corrosion de Al

Lithium Bis(trifluorométhanesulfonyl)imide



- ▶ Stable thermiquement (fond à 260°C)
- ▶ Stable électrochimiquement (5 V)
- ▶ Haut degré de dissociation + mobilité correcte \rightarrow bonne conductivité

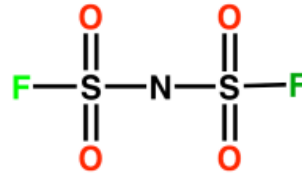


Corrosion avec Aluminium
 $\text{Im}^- + \text{Al} \rightarrow \text{Al}(\text{Im})_3$



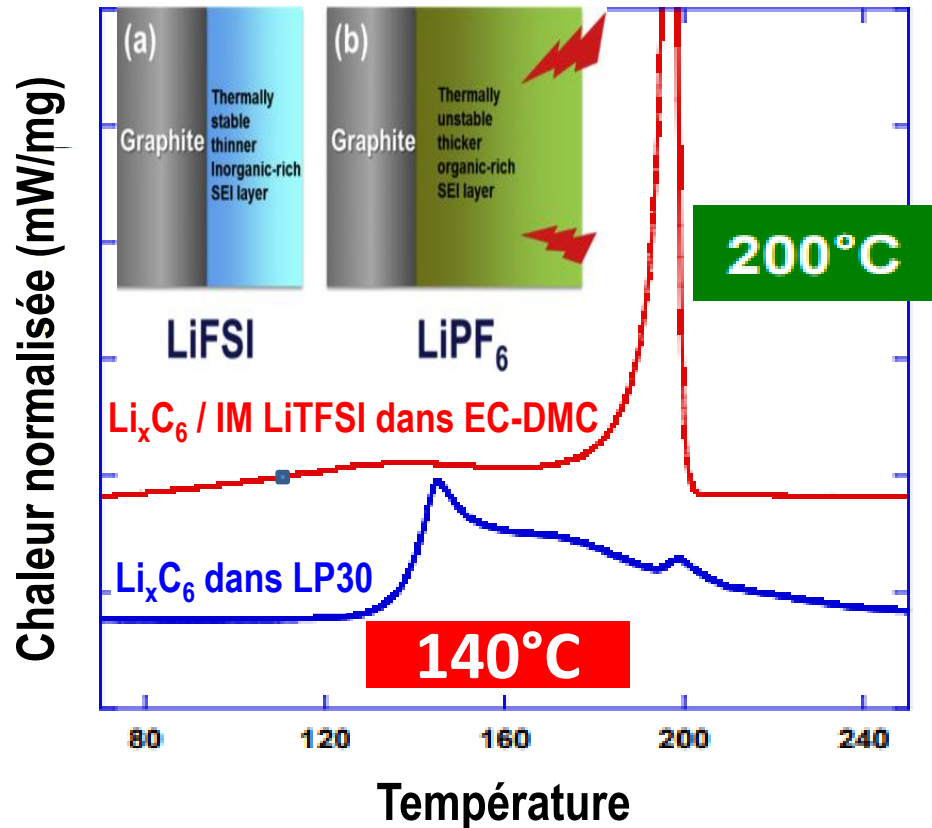
Un autre sel avec des propriétés attractives ...

Lithium bis(fluorosulfonyl)imide
LiFSI

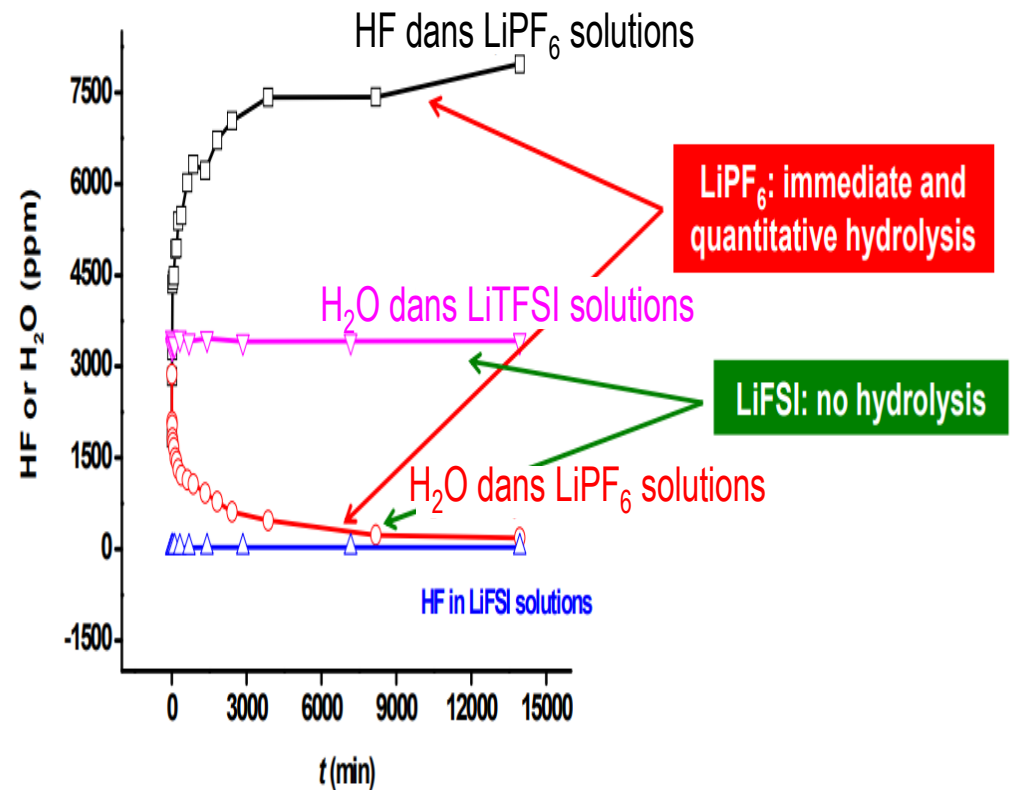


→ Ne corrode pas Al quand pur
→ Conductivité égale à LiPF_6

☐ Stabilité de la SEI sur carbone

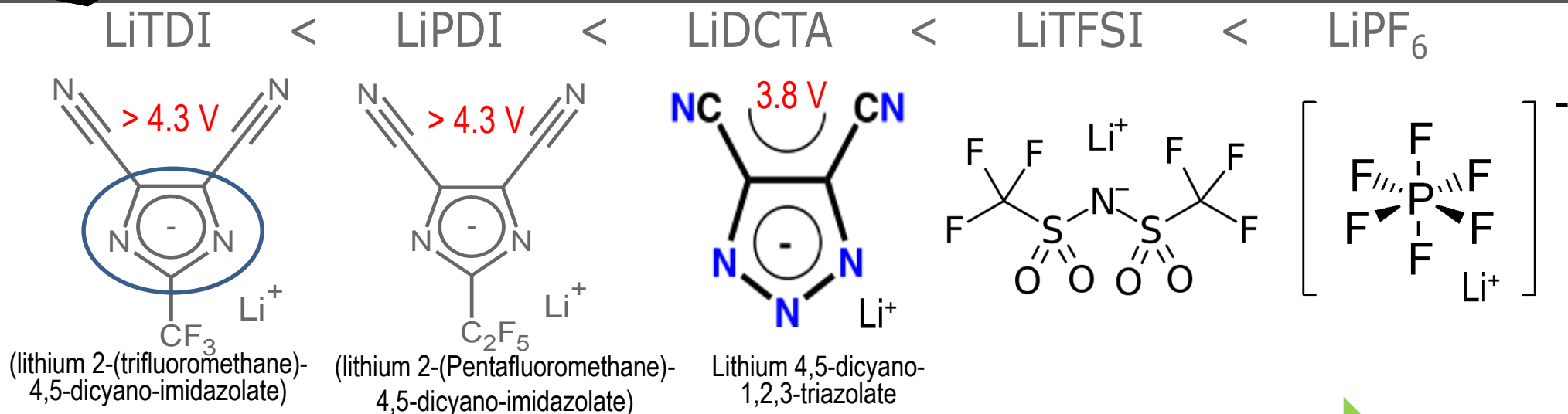


☐ Hydrolyse at 25°C : LiFSI vs. LiPF₆

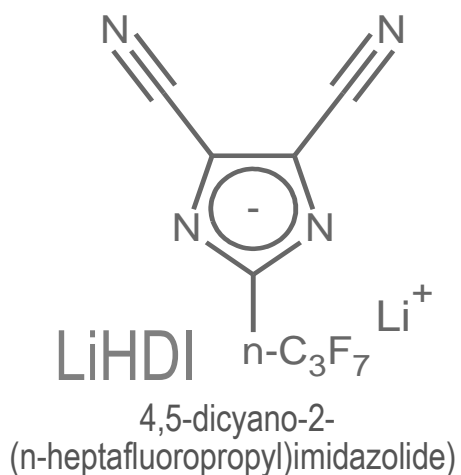




Nouveaux sels à base de groupe cyanos et d'anions de Hückel



Energie de dissociation augmente →

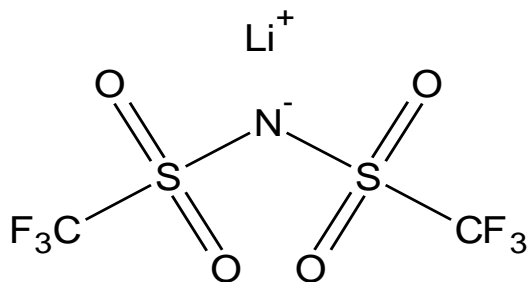


Electrolyte	Formula	σ (mS.cm ⁻¹)
LP30	LiPF ₆ 1M in EC/DMC	10.8
LiTFSI	1M in EC/DMC	9.0
LiDCTA		2.7
Li[C(CN)₃]		4.6
LiTDI		6.7
LiPDI		6.3

Aucun sels à base de groupes cyanos n'a franchi la porte du laboratoire



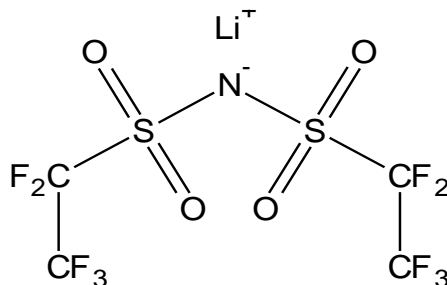
Nouveaux sels créés pour des applications éventuelles dans les batteries



LiTFSI



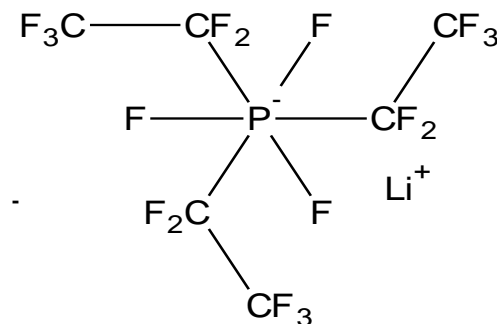
lithium bis(trifluoromethane sulfone)imide;



LiBETI



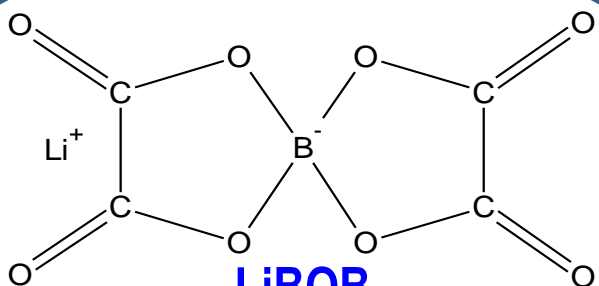
lithium bis(pentafluoroethane sulfone)imide;



LiFAP



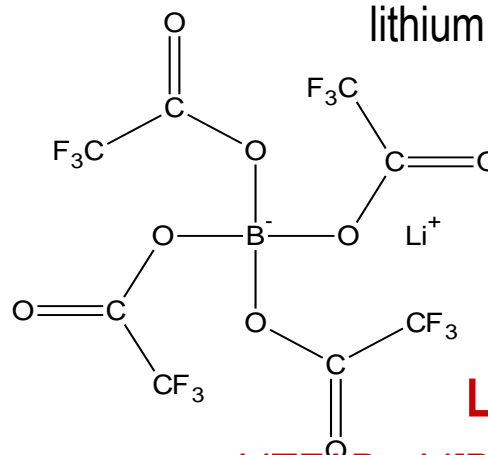
lithium fluoroalkylphosphate;



LiBOB



lithium bis(oxalato)borate;



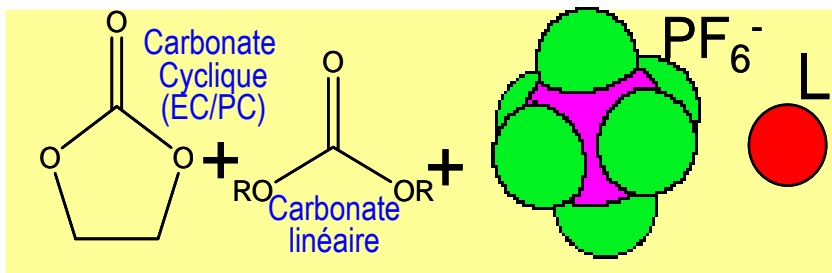
LiTFAB



lithium tetrakis(trifluoroacetoxy)borate.

Parmi ces différents sels, seul LiBOB est stable jusqu'à 4.5 V, passif vis vis de l'Al est intensivement étudié, mais faible conductivité

➤ A ce jour l'électrolyte UNIVERSEL (95%)



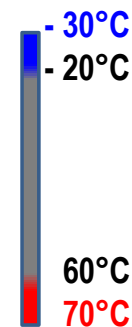
Additifs

Mais pas idéal

→ Température minimale d'opération -20°C
(T_m de EC trop élevée ajout de PC)

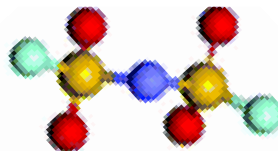
→ Température maximale d'opération $< 60-70^\circ\text{C}$
(Stabilité thermique de LiPF_6 $\text{LiPF}_6(\text{s}) \rightleftharpoons \text{LiF}(\text{s}) + \text{PF}_5(\text{g})$)

→ Hygroscopicité de LiPF_6 $\text{LiPF}_6(\text{sol.}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{LiF}(\text{s}) + 2\text{HF}(\text{sol.}) + \text{POF}_3(\text{sol.})$



➤ Faible pénétration de LiTFSI seul (Batteries polymères) ou mélangé avec LiTFSI

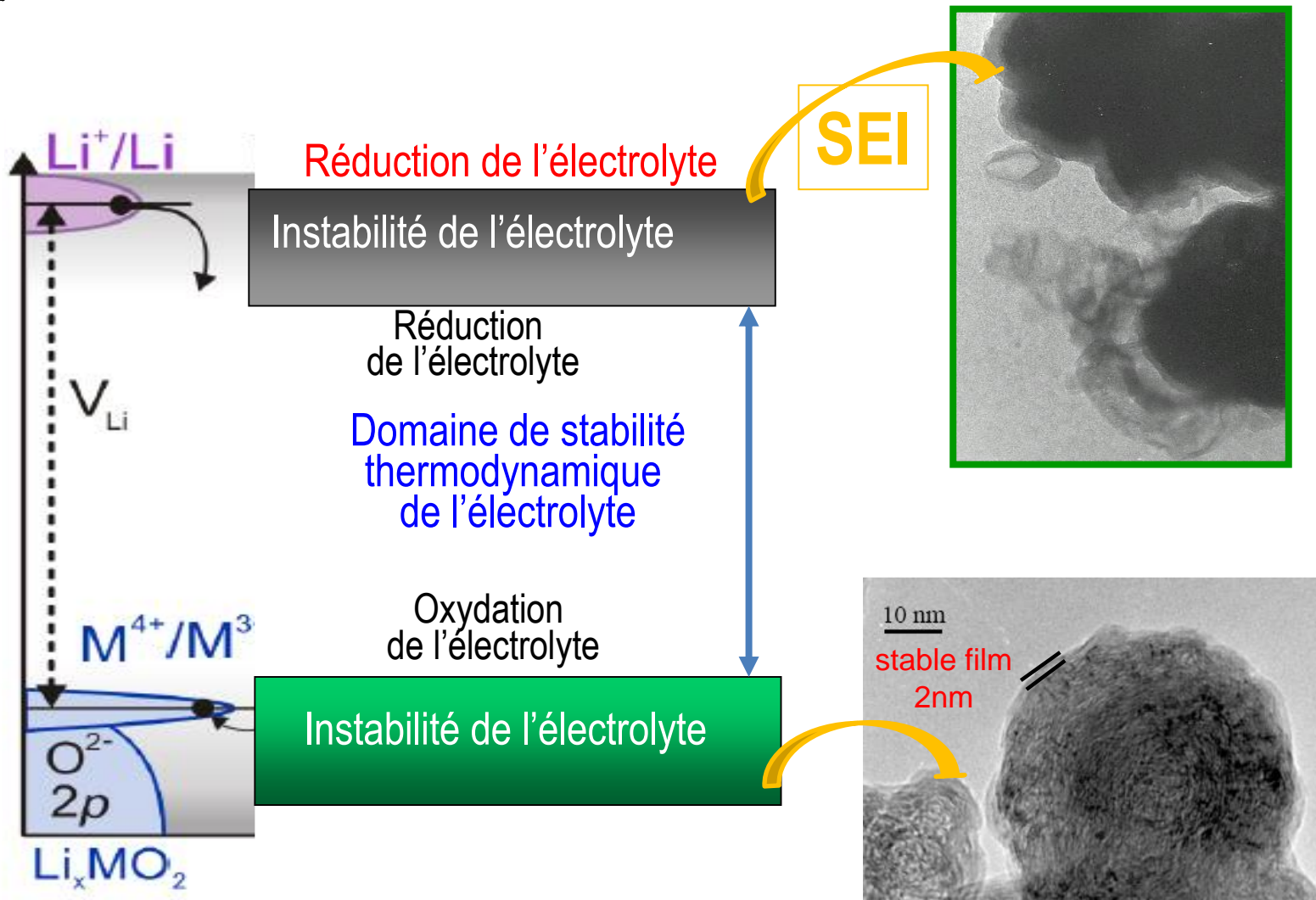
➤ Beaucoup d'espoir pour LiFSI



(synthèse, pureté, coût)



Les électrolytes et leurs interactions avec les électrodes



Le plus important mais le moins compris



Merci pour votre attention

François Badin, *Filières Industrielles CARNOT, IFP Energies nouvelles,
Direction Systèmes Moteurs et Véhicules*

Vers l'électrification de nos véhicules, quels enjeux, quelles solutions ?

