

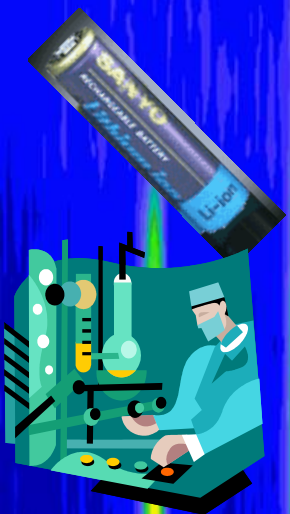


COLLÈGE
DE FRANCE
—1530—

Chaire Chimie du Solide - Energie

Electrolytes/interfaces

12 Mars 2018



Autres types d'électrolytes à base de solutions aqueuses fortement concentrées en sels (WiSE), de gels, et de polymères

J.M. Tarascon



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



ENERGIE
RS₂E



Cours Electrolytes/interfaces: où en sommes nous ?

1^{er}
cours

2^{ème}
cours

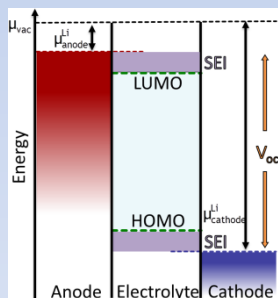
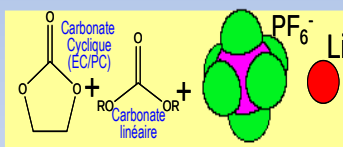
3^{ème}
cours

4^{ème}
cours

5^{ème}
cours

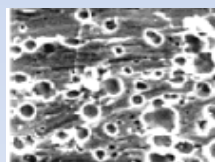
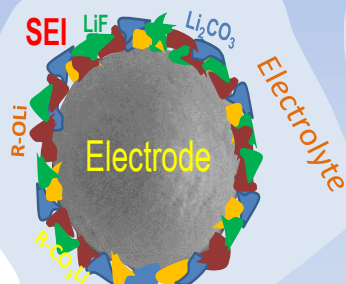
6^{ème}
cours

Bases
fondamentales
pour compréhension
des électrolytes



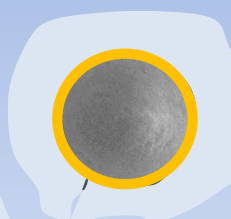
Aspects
thermodynamiques

Formation/
croissance
de SEI/
mécanismes



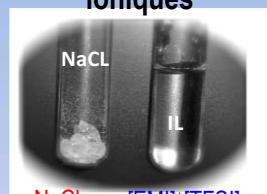
Corrosion de l'Al

Additifs/
enrobages
pour maîtriser
la SEI



"Cocktails"
d'électrolytes

Liquides
ioniques



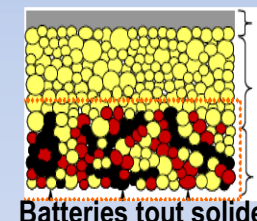
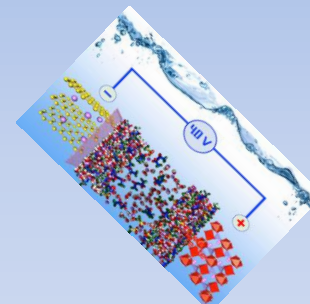
Ionogels



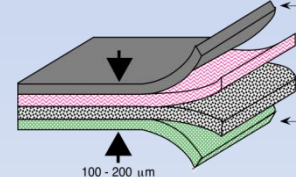
Gaz
liquéfiés



Electrolytes
superconcentrés



Batteries tout solide



Electrolytes
Plastiques/
polymères



LIQUIDE

Nature de l'électrolyte

SOLIDE



Pourquoi un si grand intérêt aujourd'hui ?

BATTERIES



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

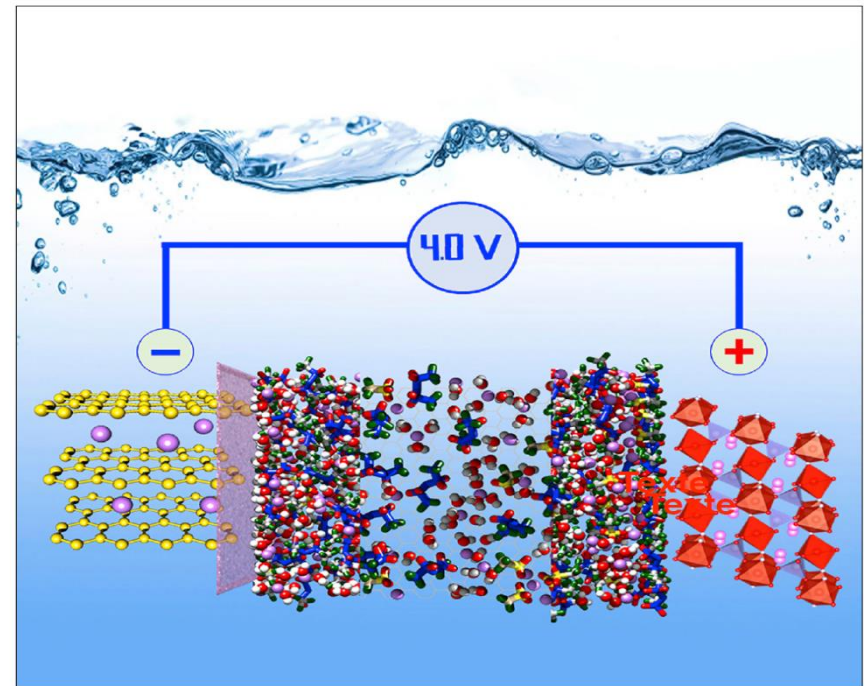
Liumin Suo,¹ Oleg Borodin,² Tao Gao,¹ Marco Olguin,² Janet Ho,² Xiulin Fan Chao Luo,¹ Chunsheng Wang,^{1*} Kang Xu^{2*}

938 20 NOVEMBER 2015 • VOL 350 ISSUE 6263

Définition

Mélange dans lequel le soluté dépasse le solvant en termes de poids et volume

Batteries Li-ion aqueuses à 4 V





Les électrolytes superconcentrés: est-ce réellement nouveau ?



Ogumi, Solid State Letter, **2003**, 6? A13

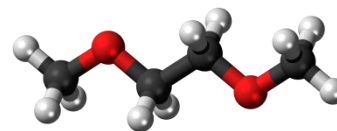
Yamada et al. J. Phys. Chem. C, **2010**, 114, 11680.

EC était obligatoire pour
l'insertion dans le graphite



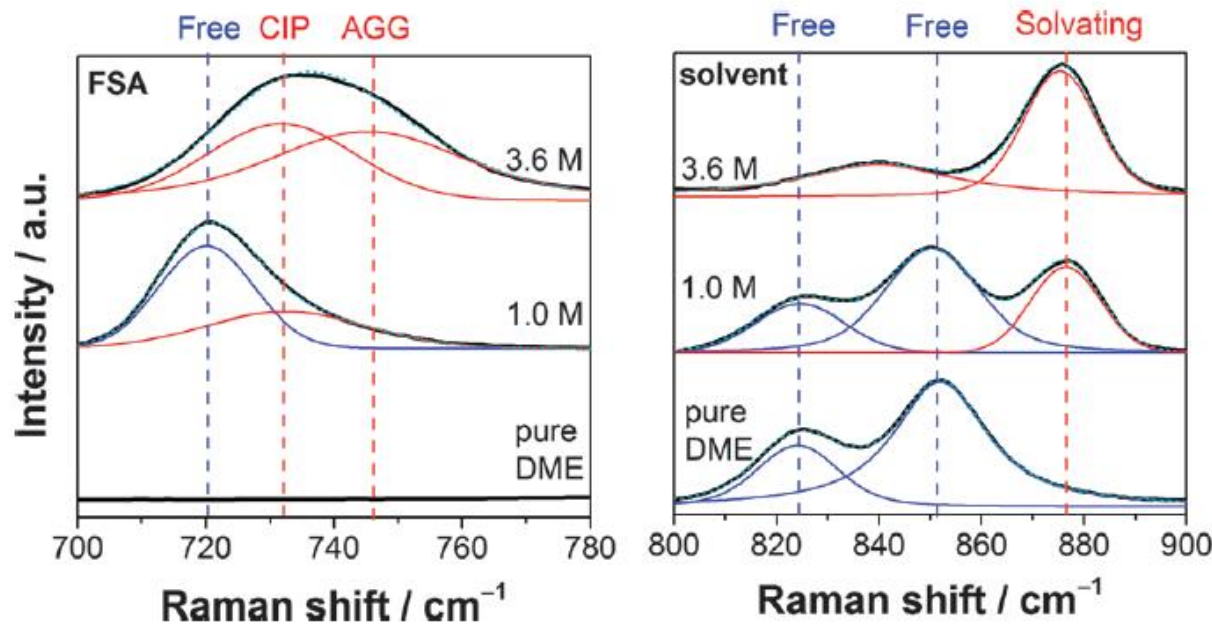
Possibilité d'insérer du Li^+ dans les
graphites avec électrolytes superconcentrés

DME



+ LiFSA

(3.6 mol)



Les anions FSA^- ainsi
que le solvant interagissent
avec Li^+



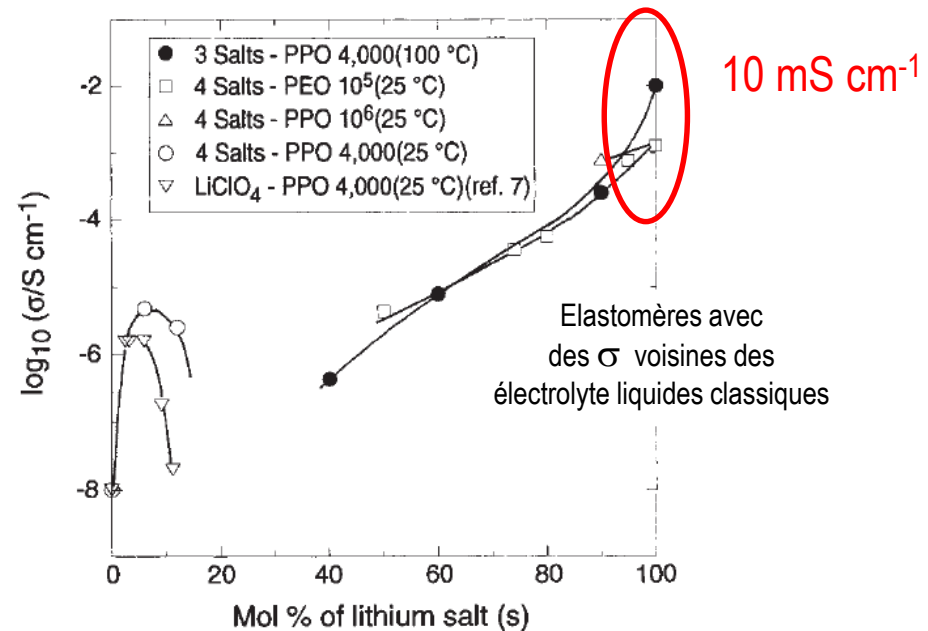
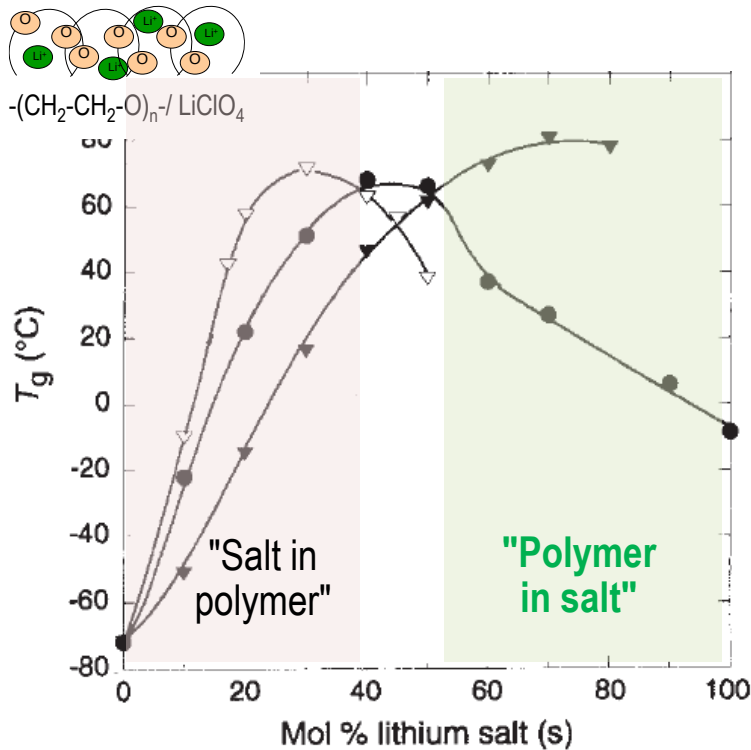
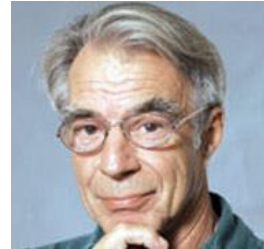
Réseau de Li^+ et FSA^-



Les électrolytes superconcentrés: études antérieures

□ A. Angell (1993) introduit le concept de "Polymer in Salt"

→ Maintenir l'élasticité d'un polymère tout en augmentant σ



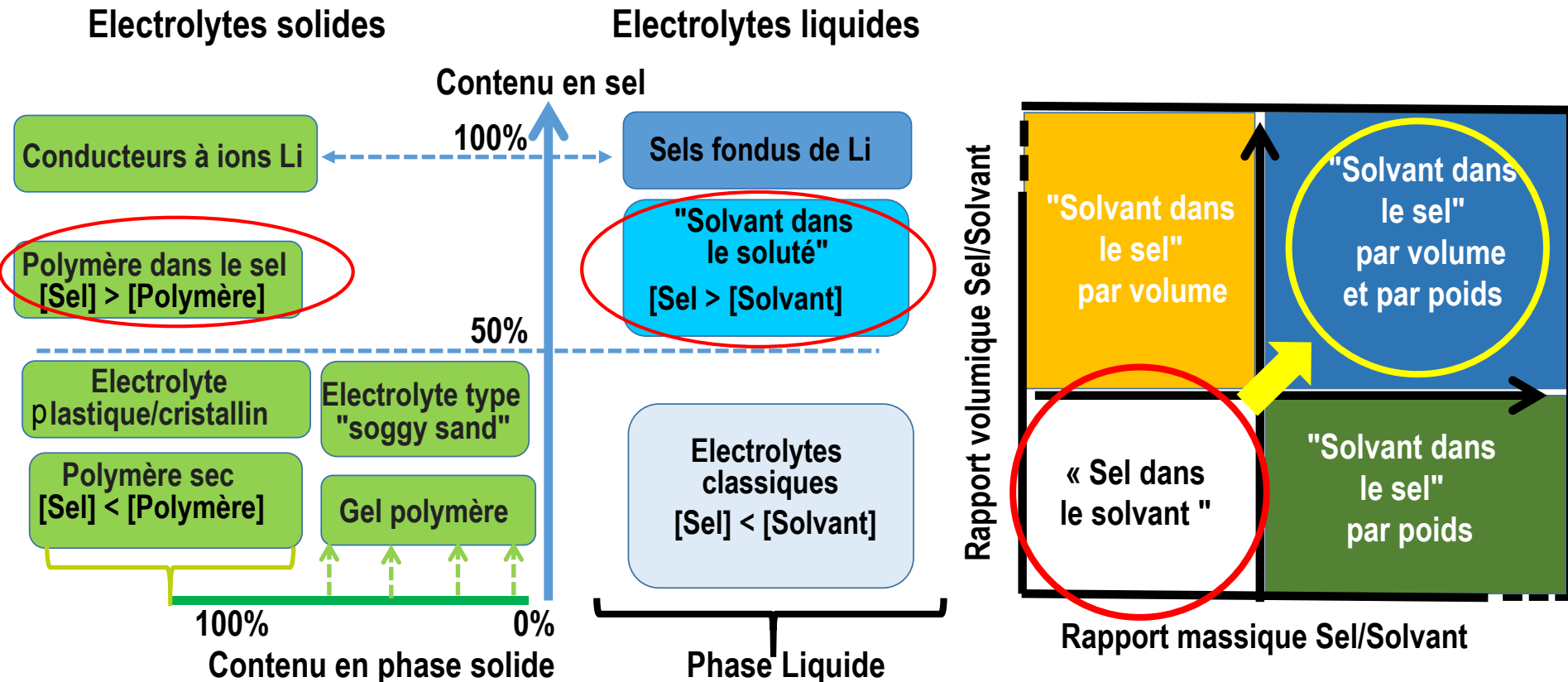
Bienfait du concept du " Polymer in salt " pour augmenter σ , mais rien sur l'évolution de la fenêtre de potentiel.



Les électrolytes superconcentrés: études antérieures

□ A. Angell (1965) identifie une nouvelle famille d'électrolytes

"Les solutions aqueuses d'ions polyvalents dans lesquelles la teneur en eau est insuffisante pour satisfaire un seul feuillet de solvation pour le cation peuvent être avantageusement considérées comme des sels fondus de cations"

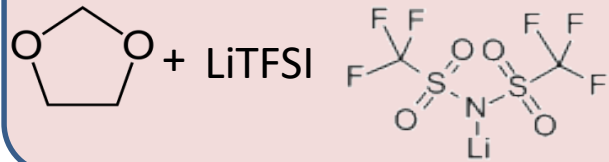
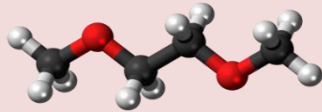




Electrolytes superconcentrés :

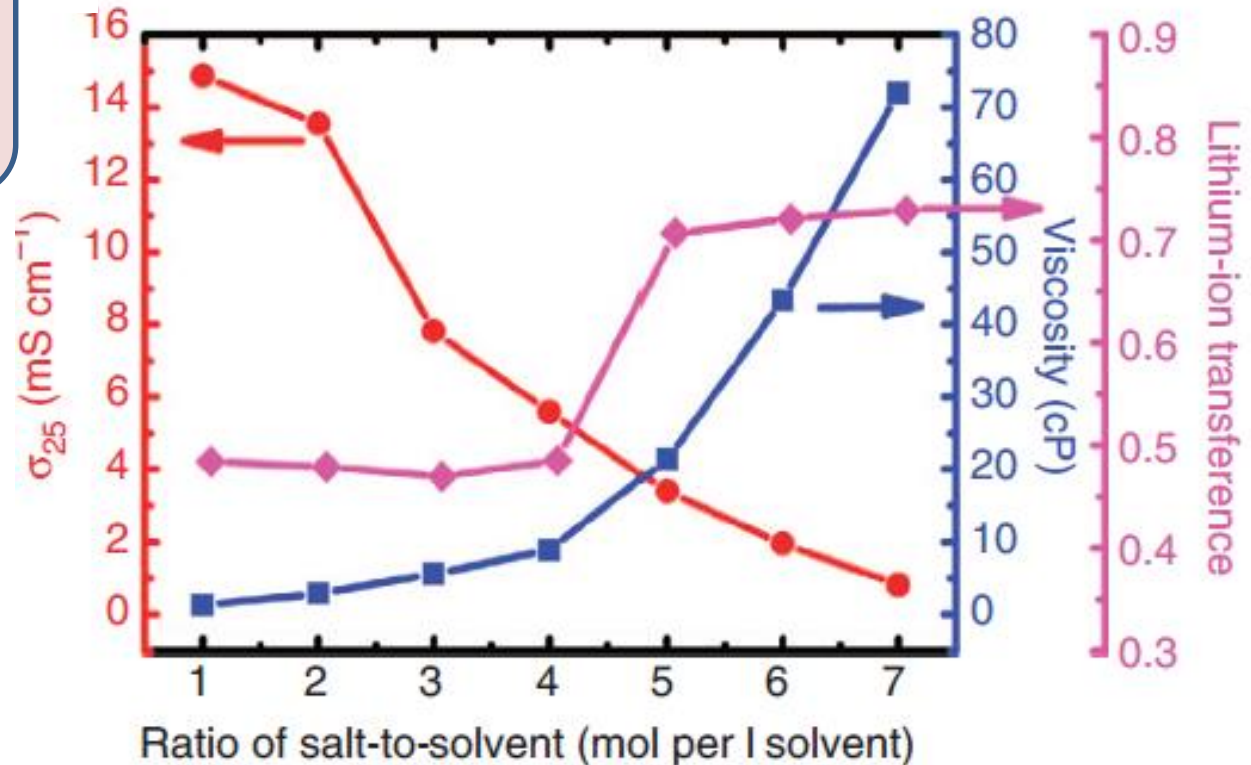
□ Effet de la concentration sur les paramètres physiques: σ , η , t^+

DME



$$\sigma = n_i c_i \mu_i$$

$$\mu_i = 1/6\pi\eta r_i$$



Augmentation de t_{Li^+} qui est le résultat de la modification, voire de la diminution de la sphère de solvation du Li^+

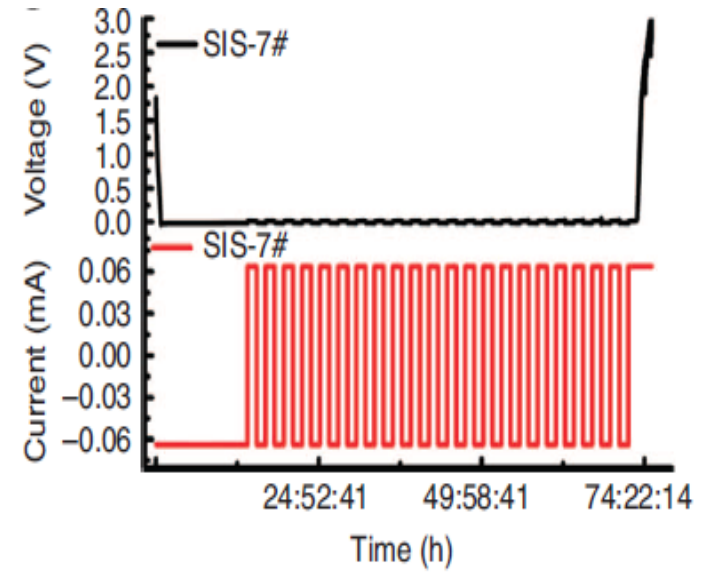
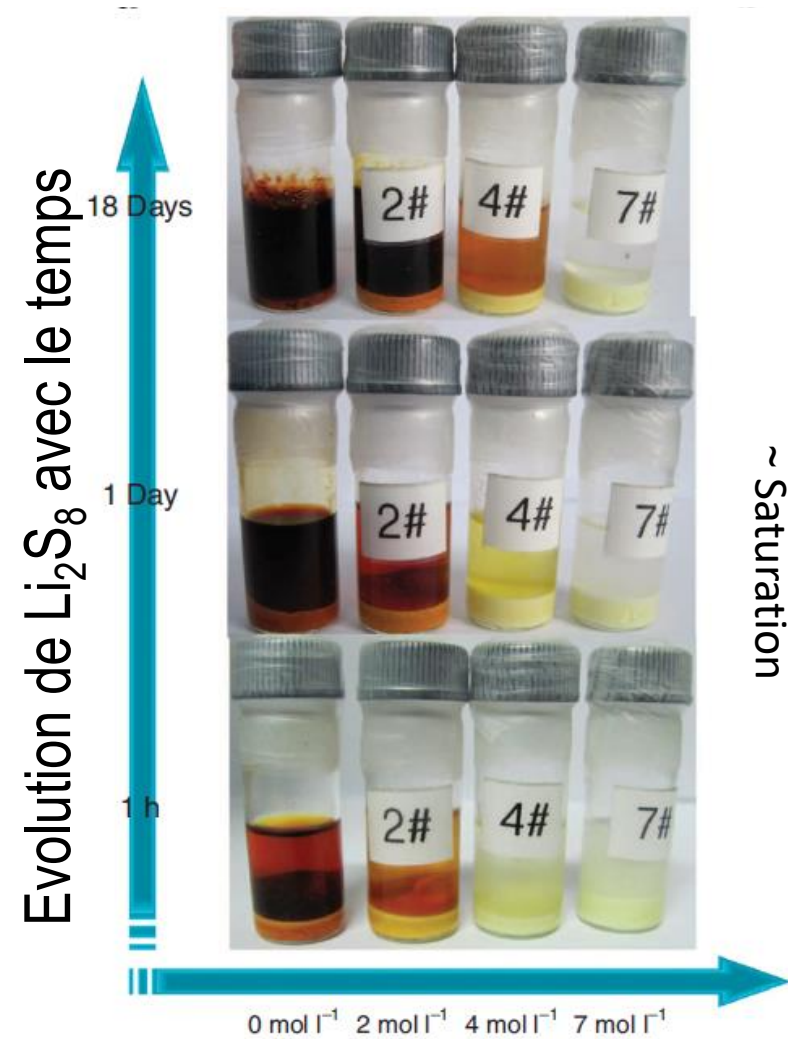


Utilisation des électrolytes superconcentrés en milieu non-aqueux pour batteries LiS :

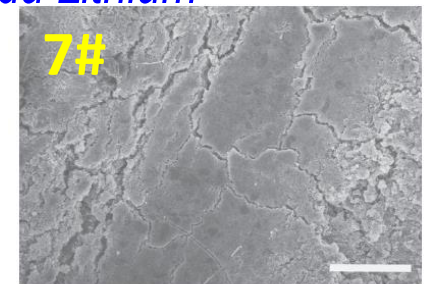
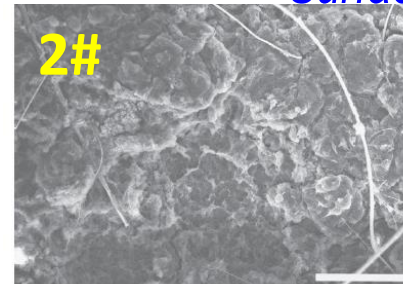
☐ Bloque la dissolution des polysulfures

☐ Meilleure utilisation du Li métal

→ Lié à un nombre de transport élevé $t_{Li^+} > 0.7$



Surface du Lithium





Electrolytes superconcentrés non-aqueux: Une autre étude

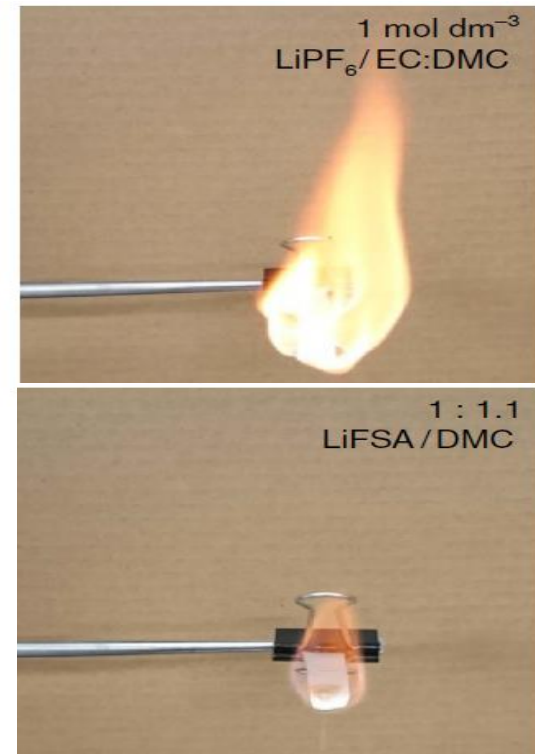
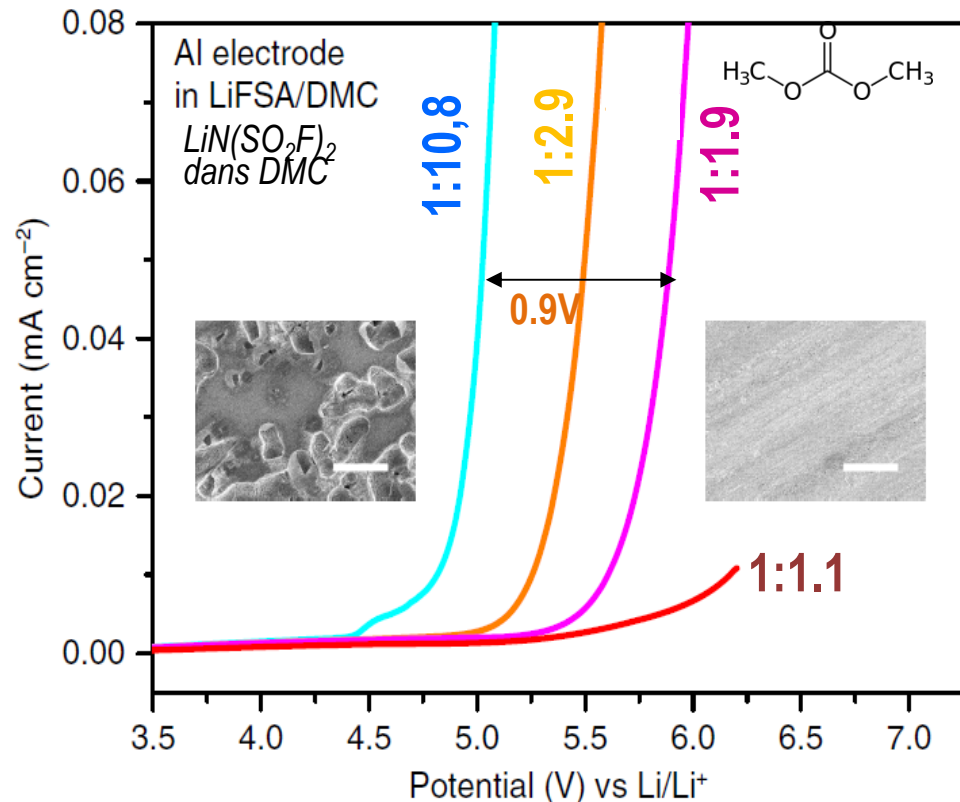
☐ Une solution possible pour des batteries à ions Li^+ à haut potentiel

➔ $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_4$ (5V, mais dissolution du Mn et corrosion de l'Al)

(LiPF_6 est choisi car il passive l'aluminium (AlF_3) mais au dépend de la dissolution du métal via HF)

☐ Combattre la dissolution de Al

☐ Agit comme électrolyte ignifuge

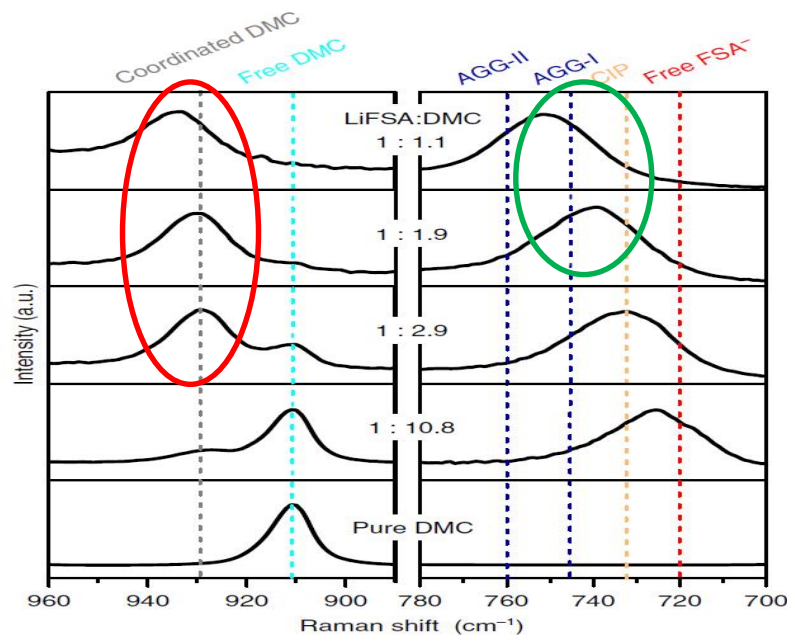




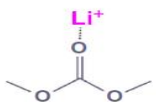
Electrolytes superconcentrés: suite

Origines de cette stabilité accrue vers les hauts potentiels

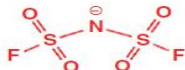
Spectroscopie Raman



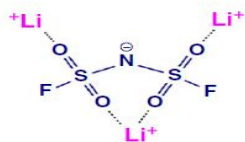
Free DMC



Li⁺-coordinated DMC



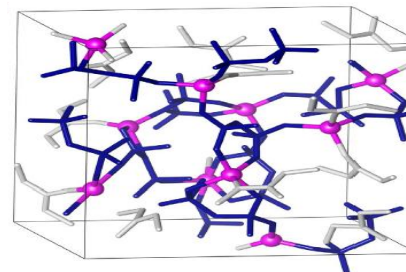
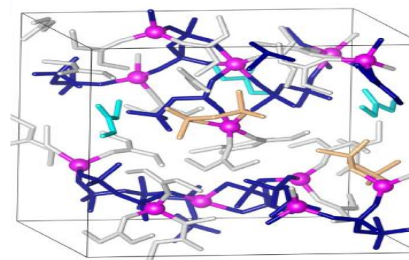
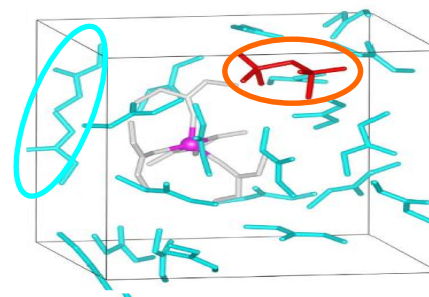
Free FSA⁻



Li⁺-associated FSA⁻
(three main positions)

CIP: 1Li⁺...FSA⁻
AGG-I: 2Li⁺...FSA⁻
AGG-II: 3Li⁺...FSA⁻

Approche simulation DFT-MD



● Li⁺ cations

— DMC libre

— DMC coordonné

— Libre FSA⁻

— Paire de FSA⁻

— Agrégats de FSA⁻

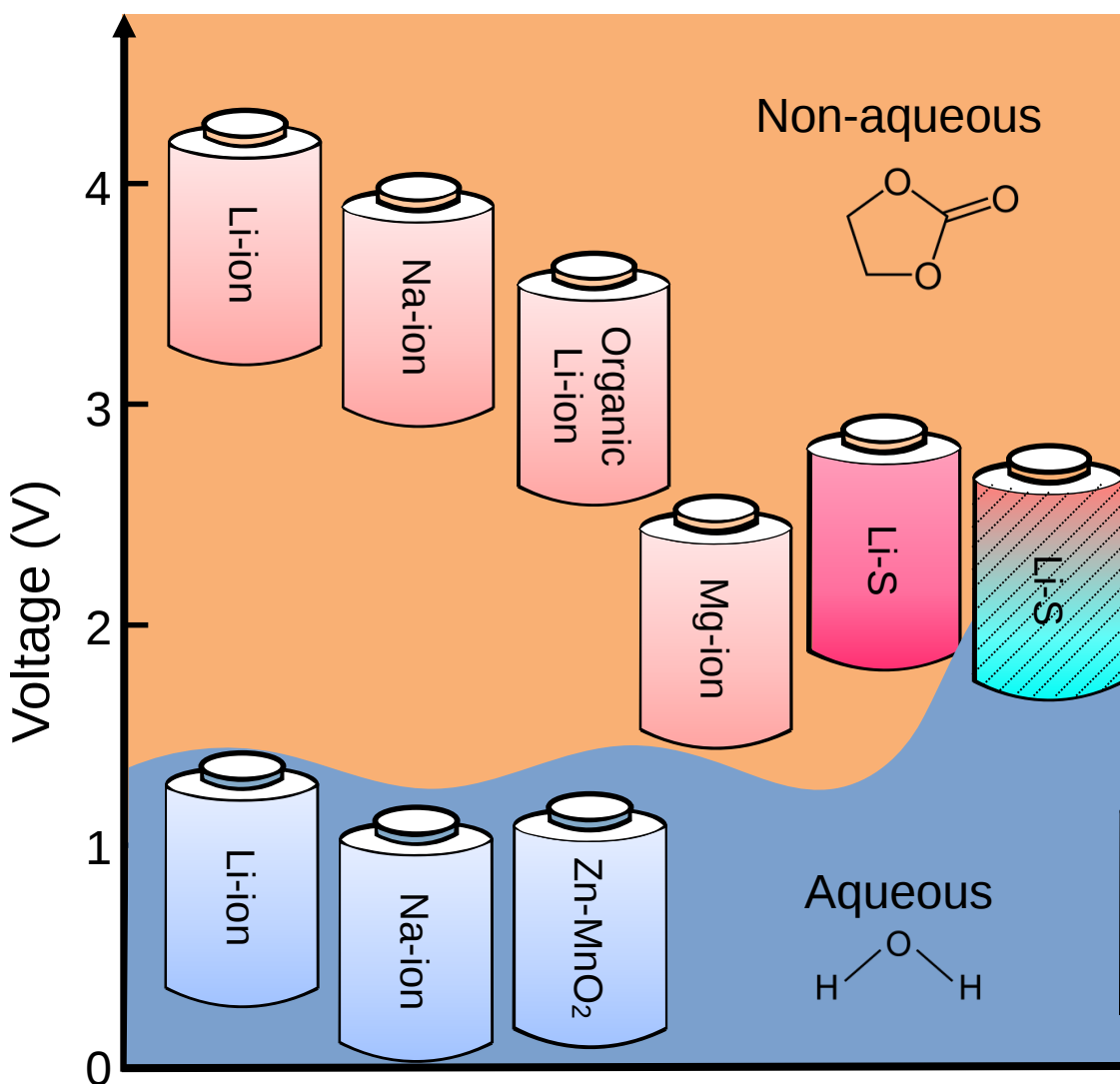
90% de DMC est coordonné au Li⁺, le reste étant libre

Tous les FSA-coordonnés au Li⁺ ; 80% of AGG

On parle de déplacement cinétique et non thermodynamique



Développement durable: une revisite des systèmes aqueux



Rapport performance/coût
(\$/kWh) questionnable

Challenge

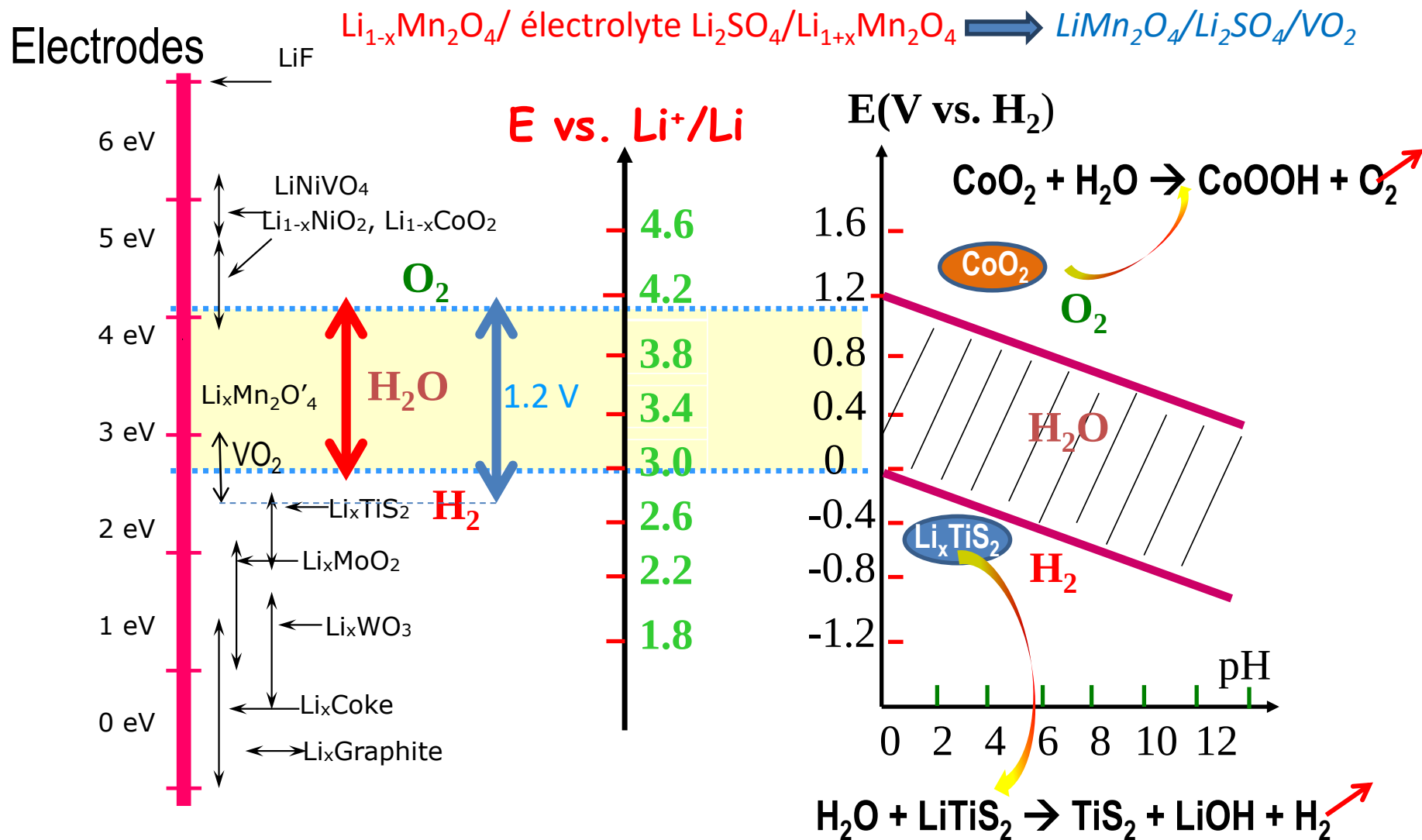
On doit retourner vers les systèmes aqueux mais avec **une approche différente**, notamment la possibilité d'une **chimie de surface** pour élargir leur domaine de fonctionnement en tension **> 2.5 V**.

Recherches actuelles dans le cadre du dév



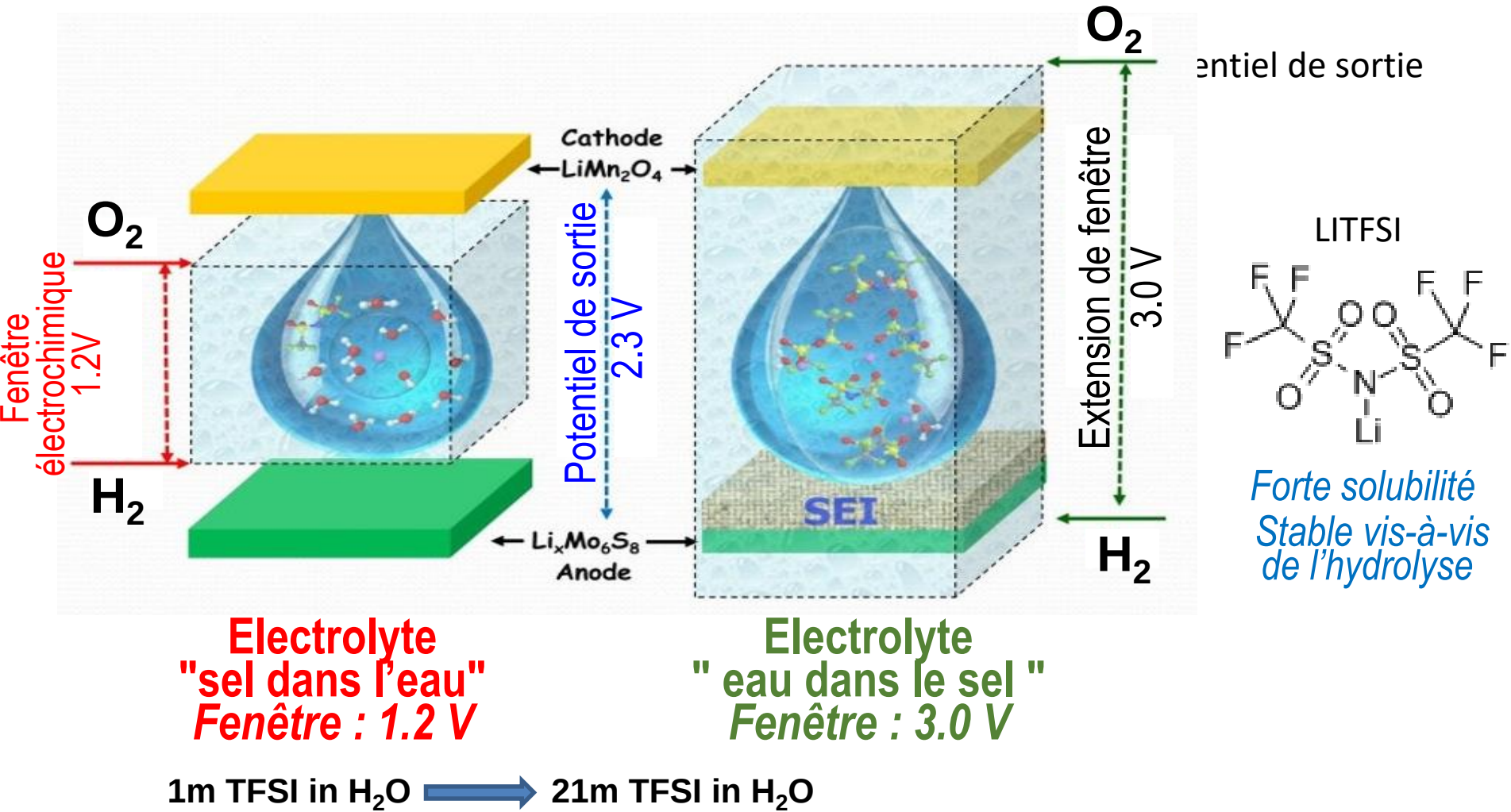
Quels problèmes à résoudre ?

□ Développement de systèmes à ions Li en milieu aqueux





Le concept WiSE extrapolé aux systèmes aqueux



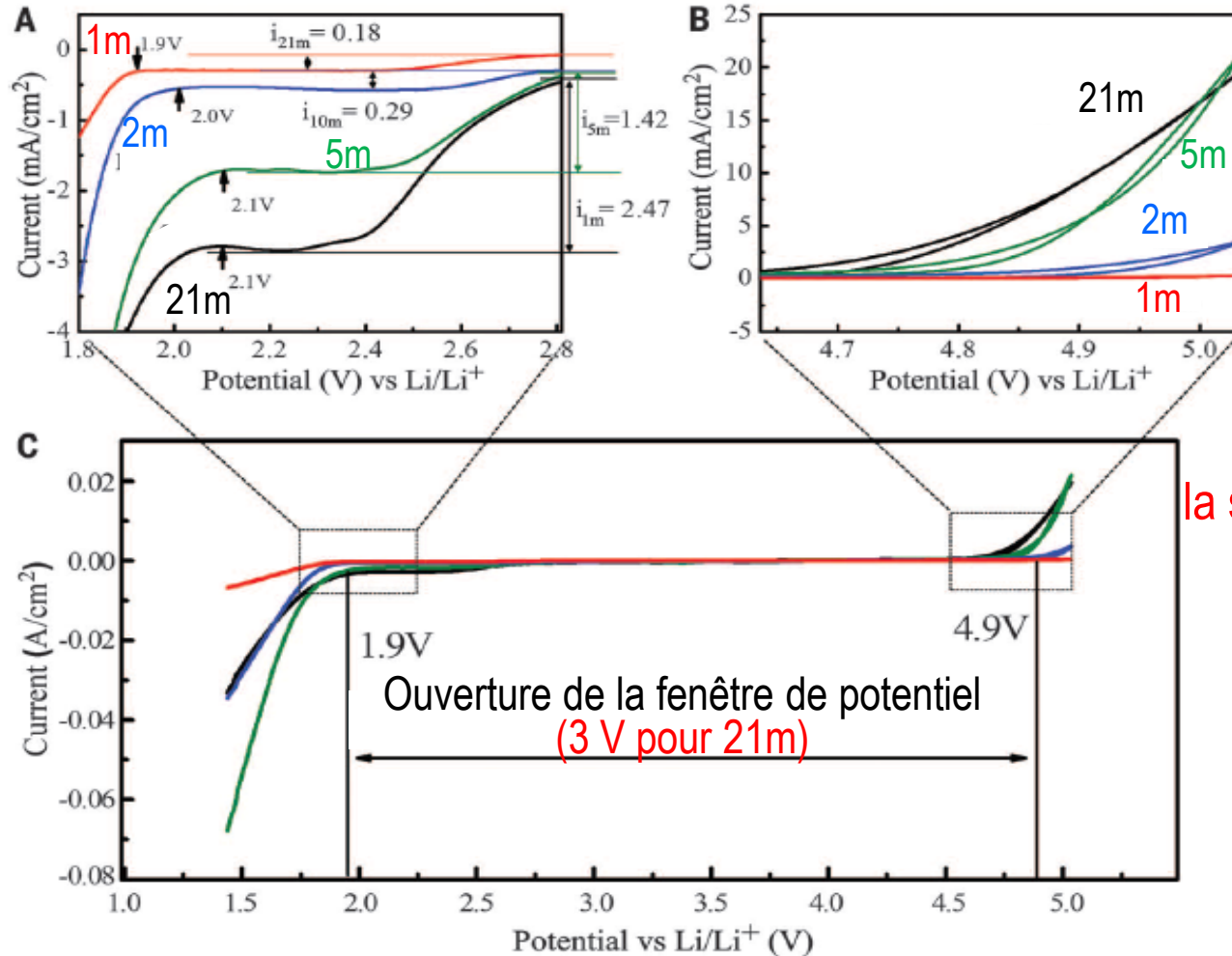
➤ Le concept est similaire au sel dans un électrolyte à solvant non -aqueux



The concept "WiSE" appliqué au système aqueux

(Elargissement de la fenêtre de potentiel de 1.2 à 3V)

❑ Cyclovoltammétrie via l'utilisation d'électrodes en acier.



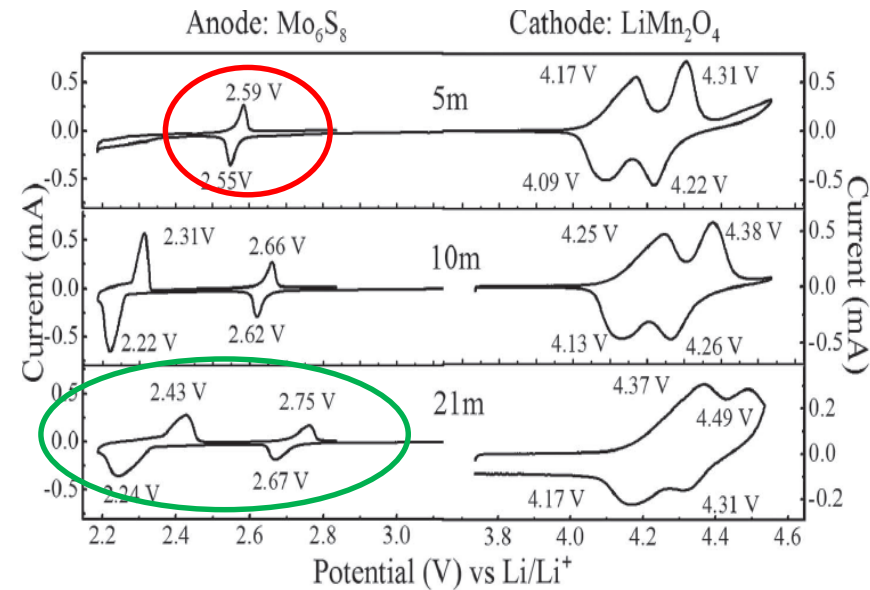
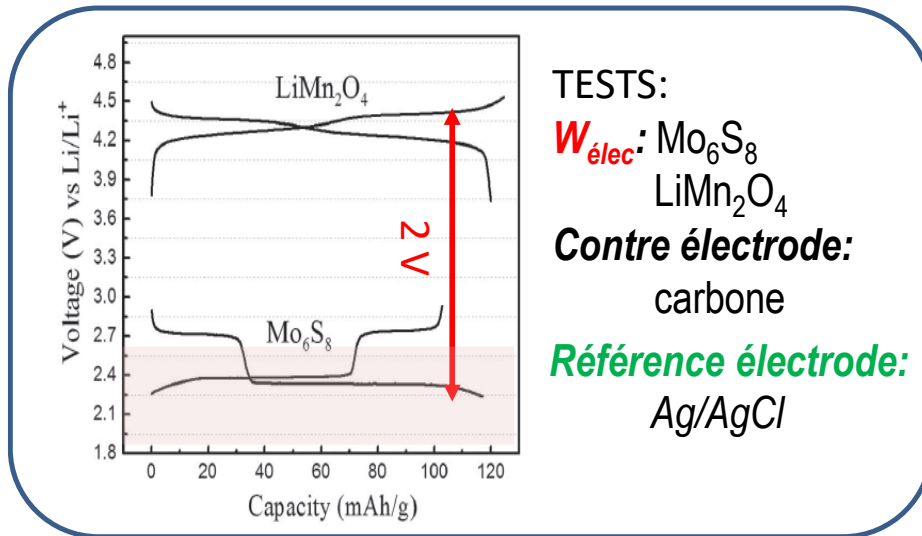
❖ Evolution de la stabilité vis-à-vis de H₂ and O₂

Chimie d'interface est modifiée en raison des changements de la sphère de solvation cationique

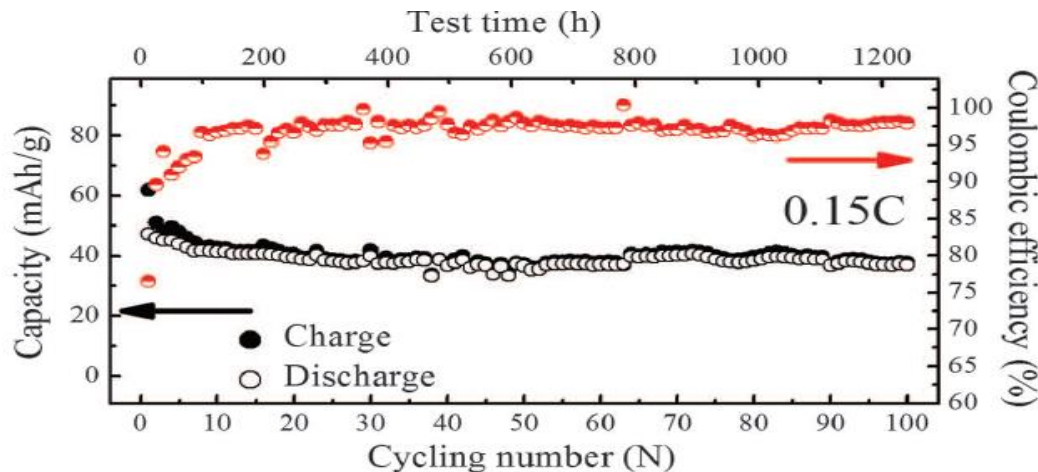


Une batterie Li-ion aqueuse de 2 volts reposant sur le WISE concept

□ Cyclovoltammétrie pour chacune des électrodes



□ Cellule complète $LiMn_2O_4/Mo_6S_8$

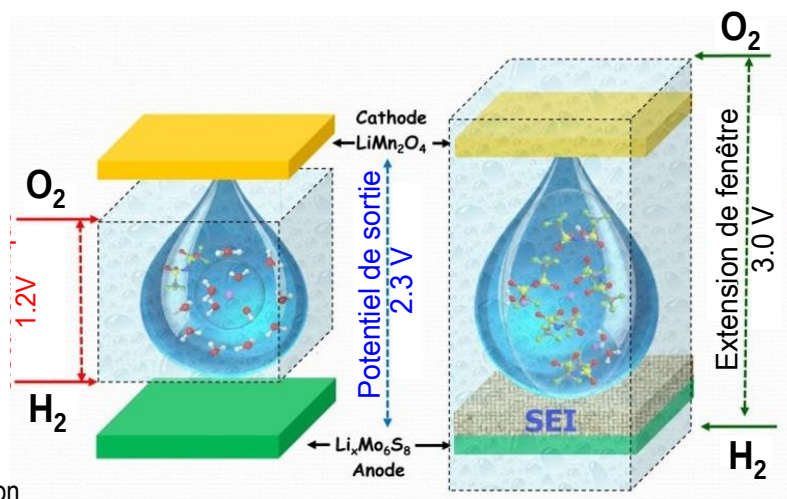
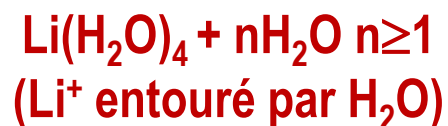
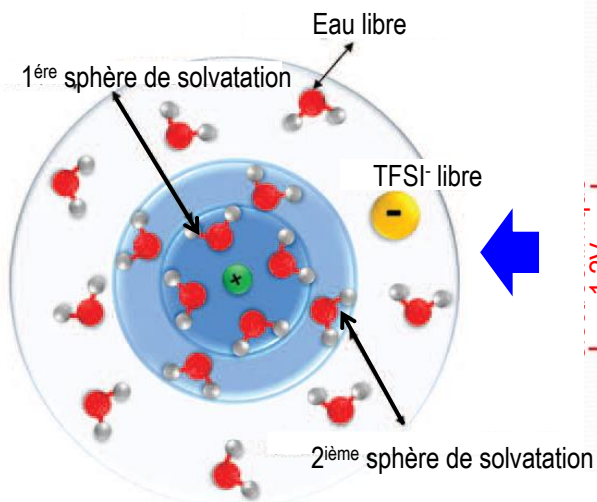


Capacité irréversible pour la création de la SEI à l'anode

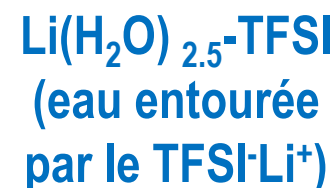
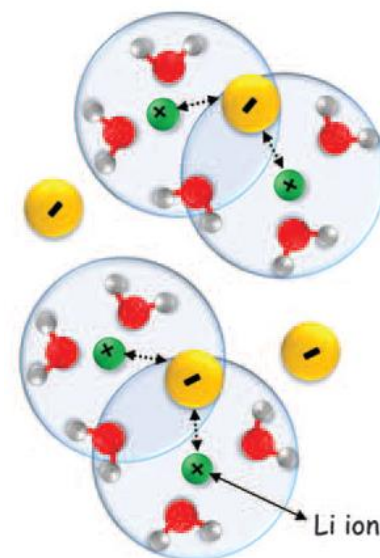


Quel type de chimie d'interface ?

☐ Sphère de coordination/solvatation



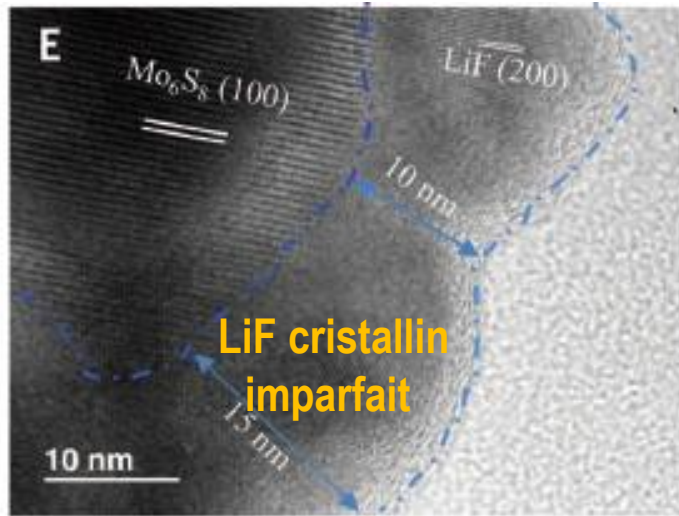
Electrolyse différent



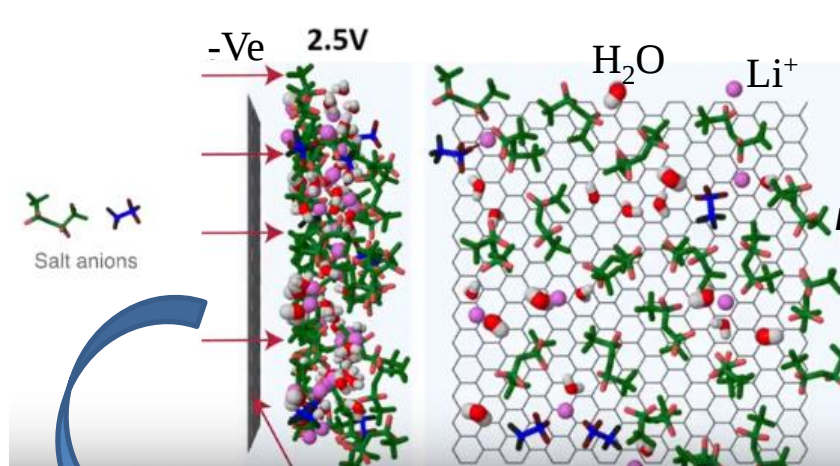
Par changement de concentration $1 \rightarrow 21$ molale, on déplace les murs d'oxydation et de réduction de l'eau: Comment ?



Comment expliquer l'augmentation de la fenêtre de stabilité ?

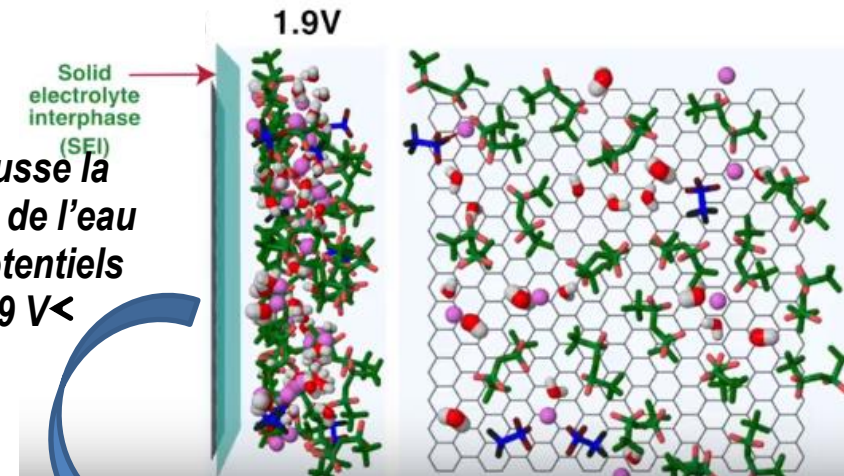


- TFSI dans la couche interne de Helmholtz (IHL) se décompose pour donner une SEI contenant des fluorures alcalins
- Pas de molécule d'eau à oxyder ou réduire à la surface de l'électrode



C'est principalement l'anion du sel dans la couche interne de Helmholtz (IHL) qui participe

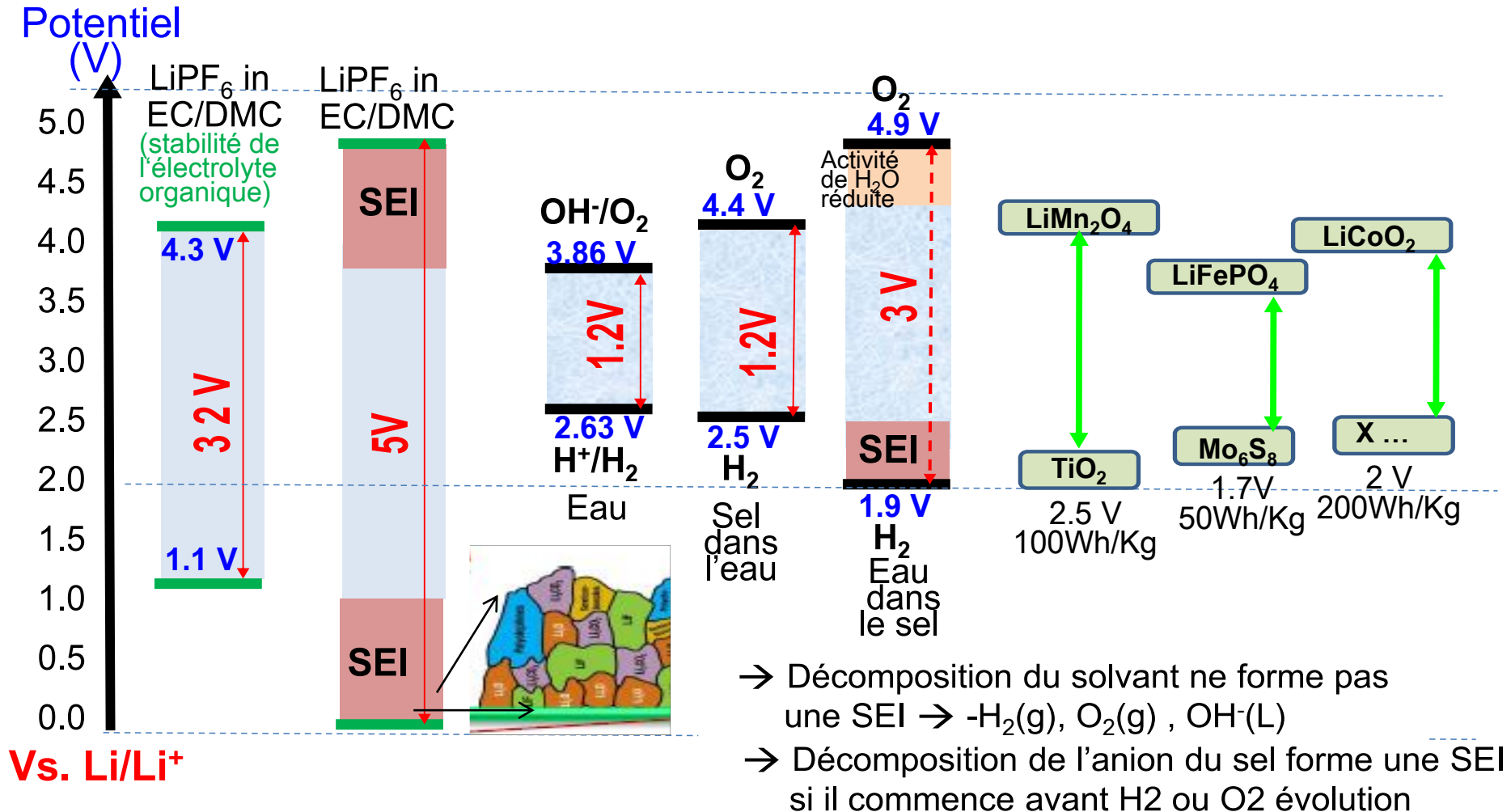
Cela pousse la réduction de l'eau à des potentiels $< 1.9 \text{ V}$



SEI se forme par décomposition du groupement anionique du sel



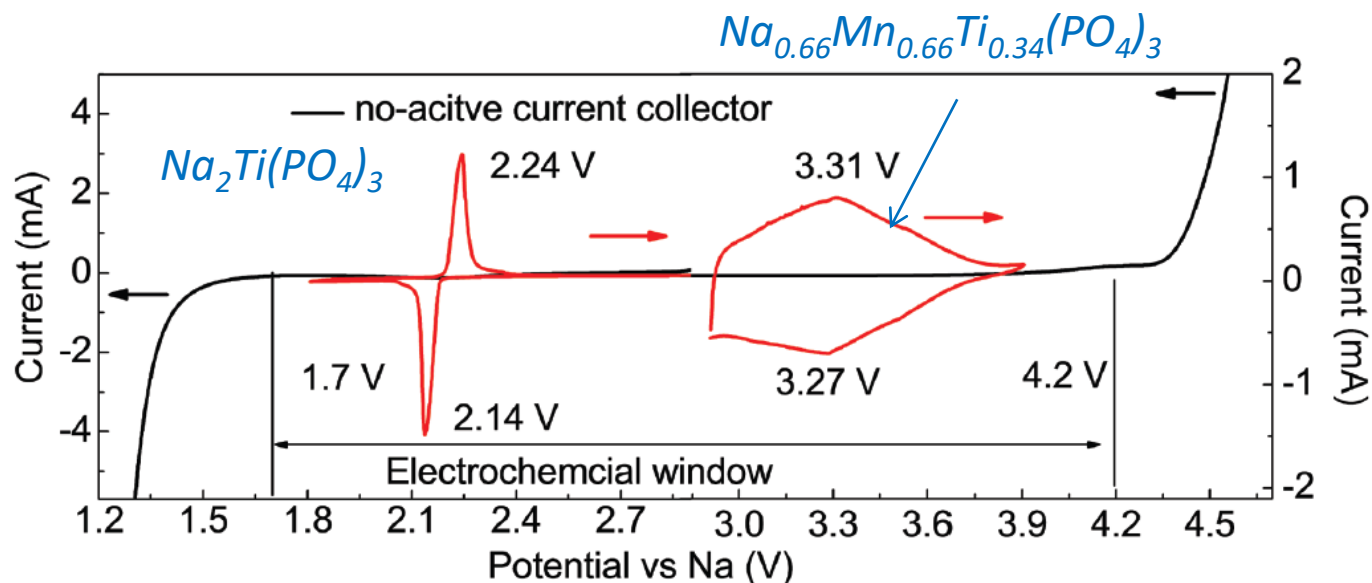
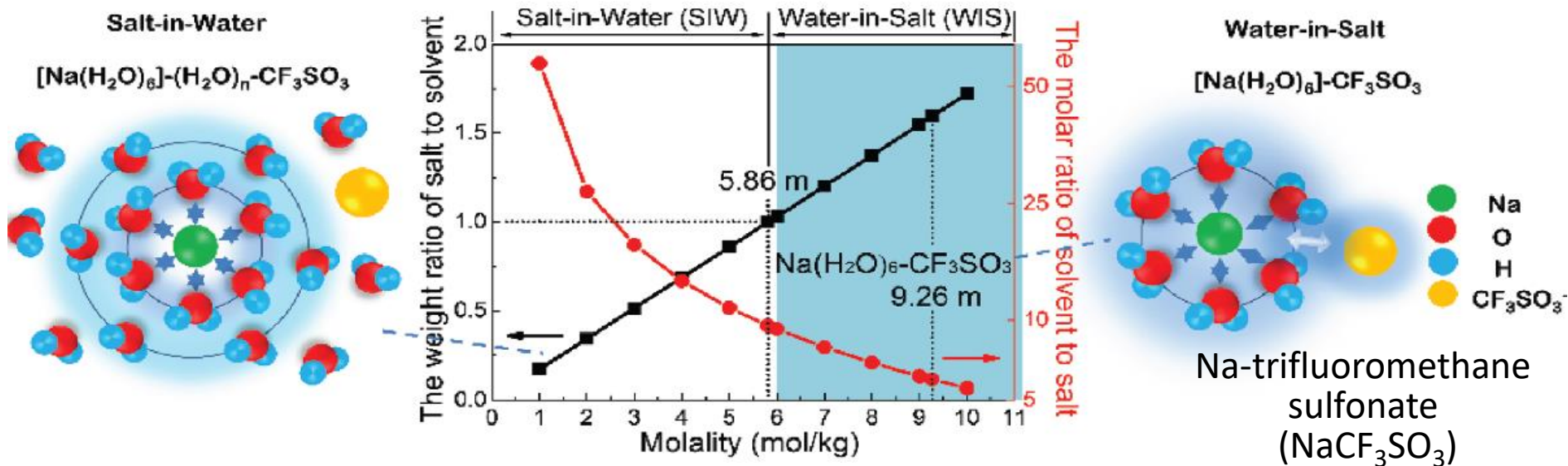
Généralisation du concept ?



Un sel de lithium idéal doit être à la fois **hautement soluble et chimiquement stable** dans l'eau mais également sensible à la **réduction électrochimique à un potentiel désiré** (> évolution H_2), produisant **un produit solide insoluble** dans les milieux aqueux

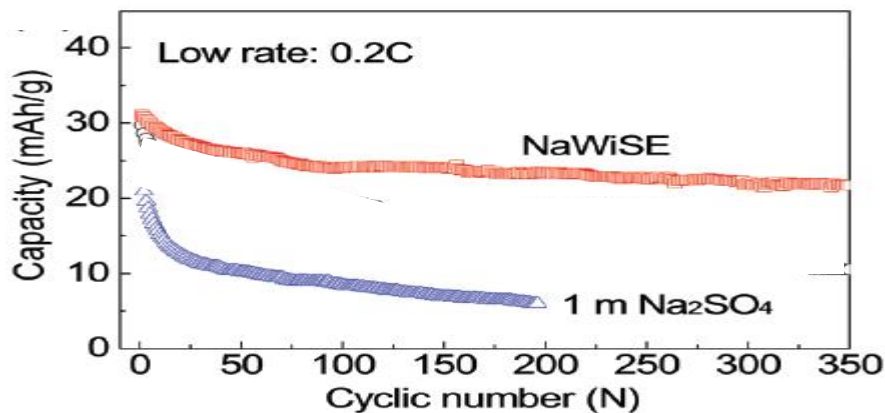
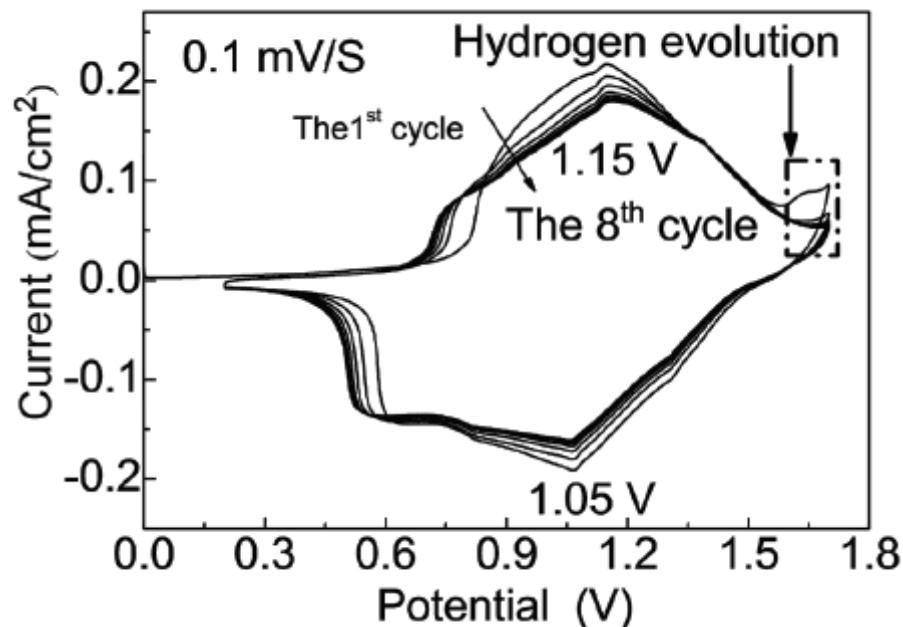
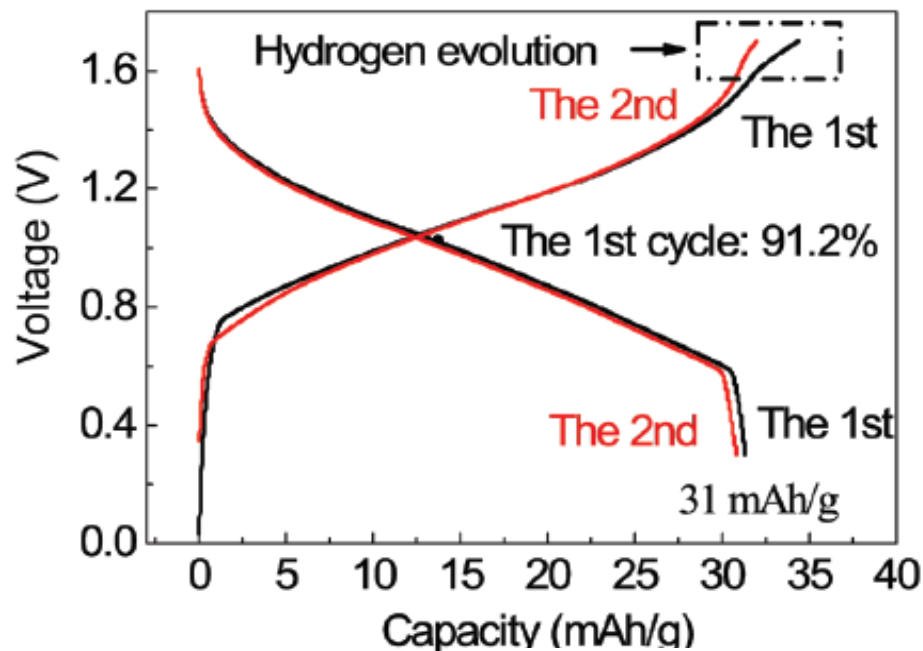


Généralisation du concept au système Na-ion



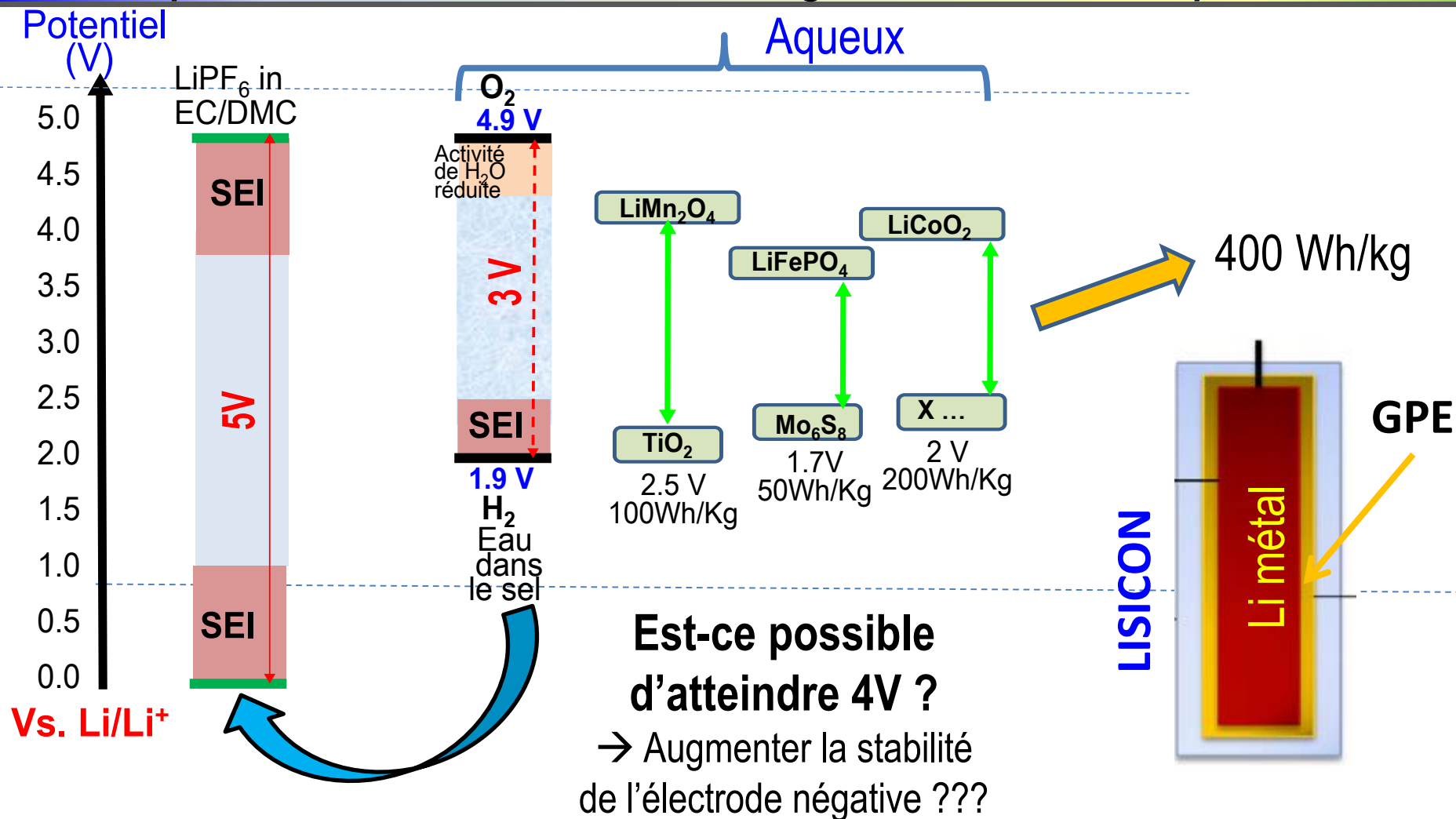


Démonstration d'un système Na-ion aqueux





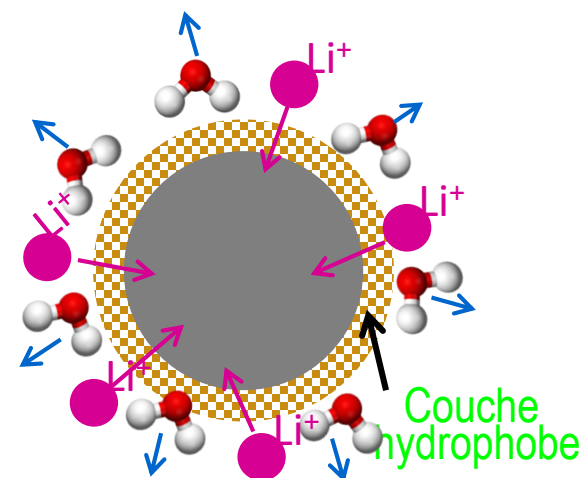
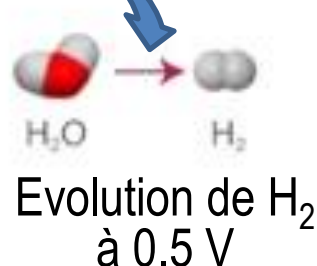
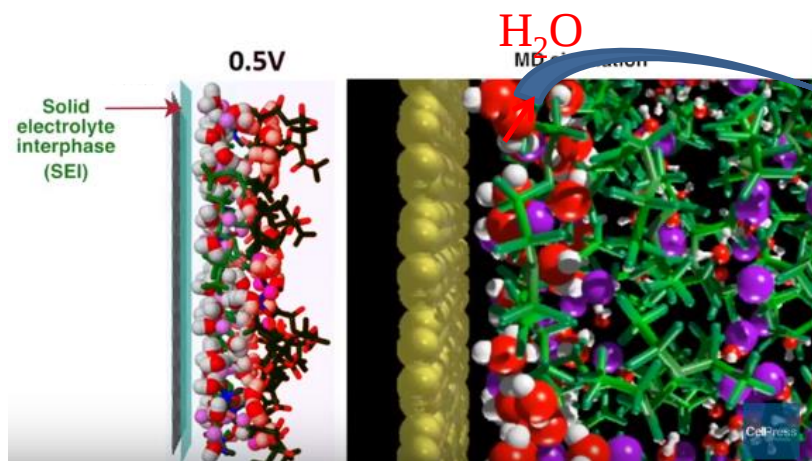
Le concept des électrolytes superconcentrés : peut-on accroître davantage la fenêtre de potentiel ?



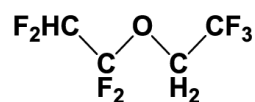
Faire fonctionner une anode de C ou de Li dans un électrolyte superconcentré en sel.



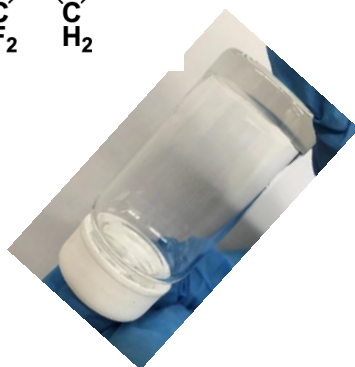
Comment aborder ce défi cathodique ???..



- ❑ Besoin de développer une couche hydrophobe protégeant le Li

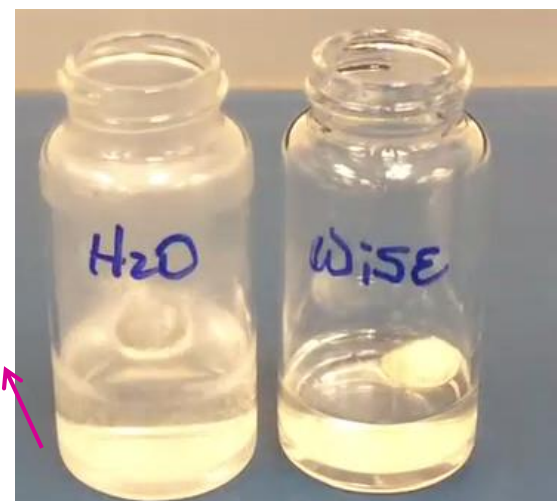


0.5 LiTFSI + 10% PEO
In HFE/DMC (95-5)



Additifs à base de F sont immiscibles avec les électrolytes WISE

Déposer sur la négative électrode un feuillet hautement hydrophobe

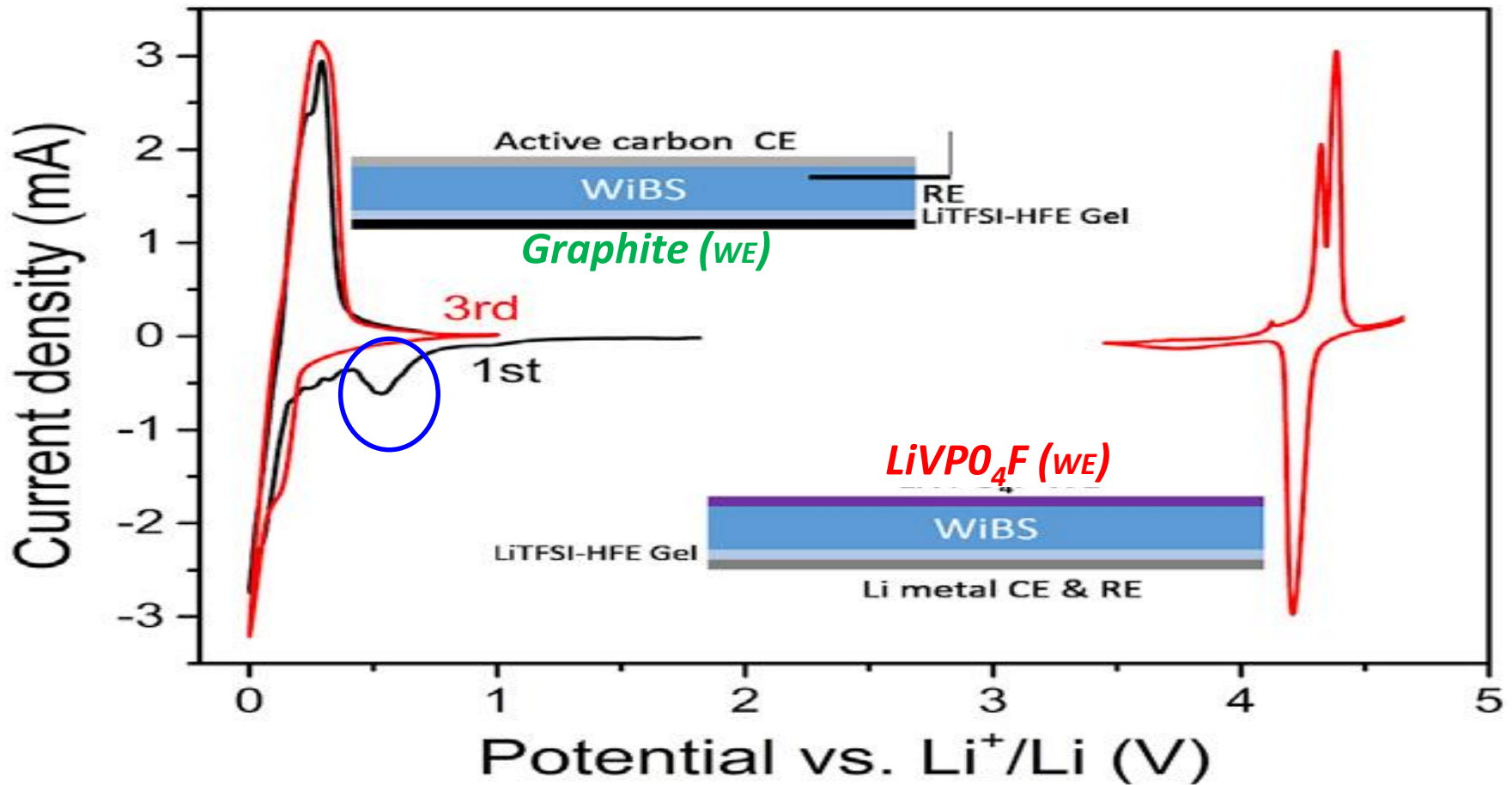




Subtiles développements du concept WISE.

❑ Validité de la preuve de concept

WiBS: (21M of LITFSI + 7M of LiOTf)



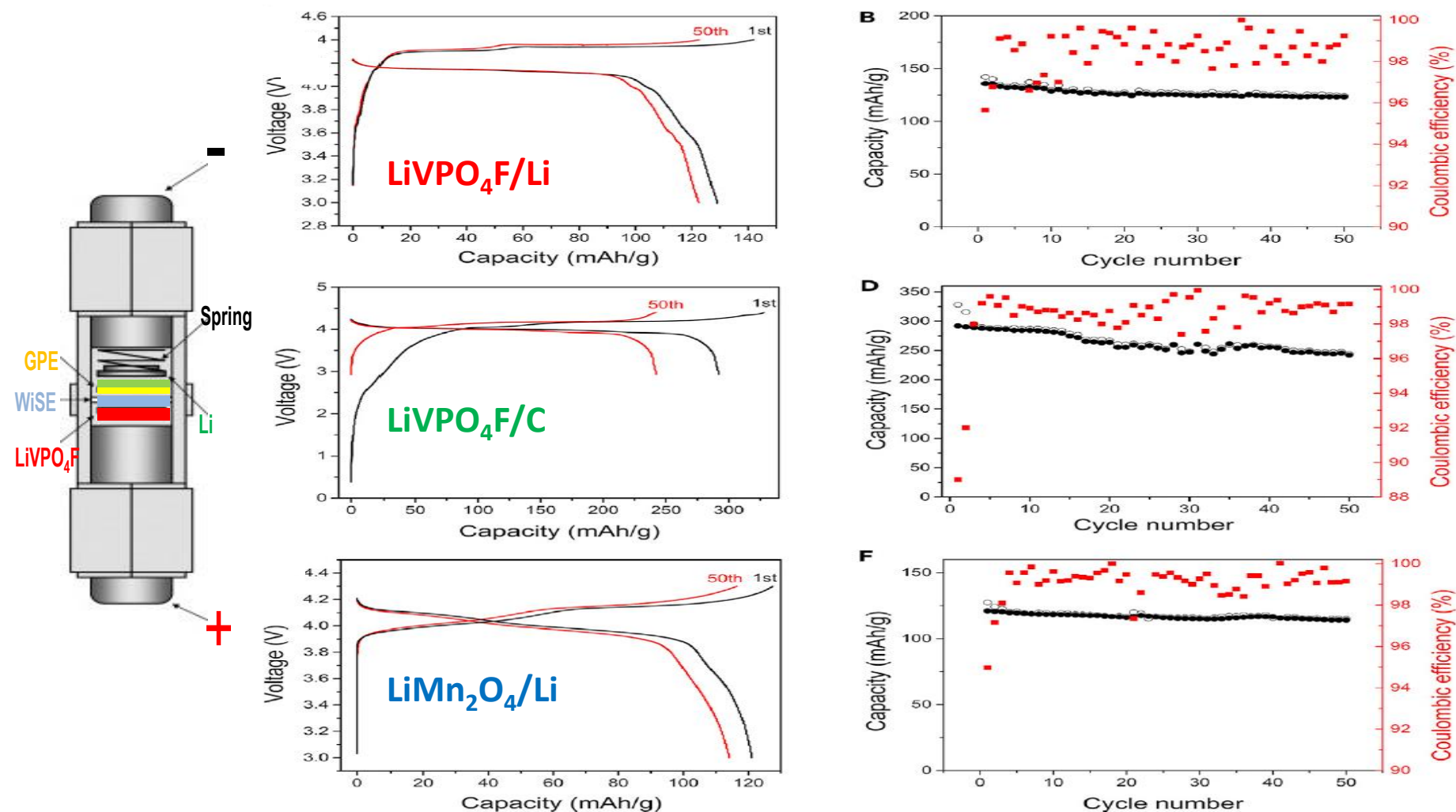
❖ La réaction d'évolution de H_2 est stoppée en utilisant un enduit de gel hydrophobe

❖ Cellules 4V ont pu être préparées avec un système aqueux



Approche double gel hydrophobe + WiSE pour des batteries Li-ion aqueuses à 4 V

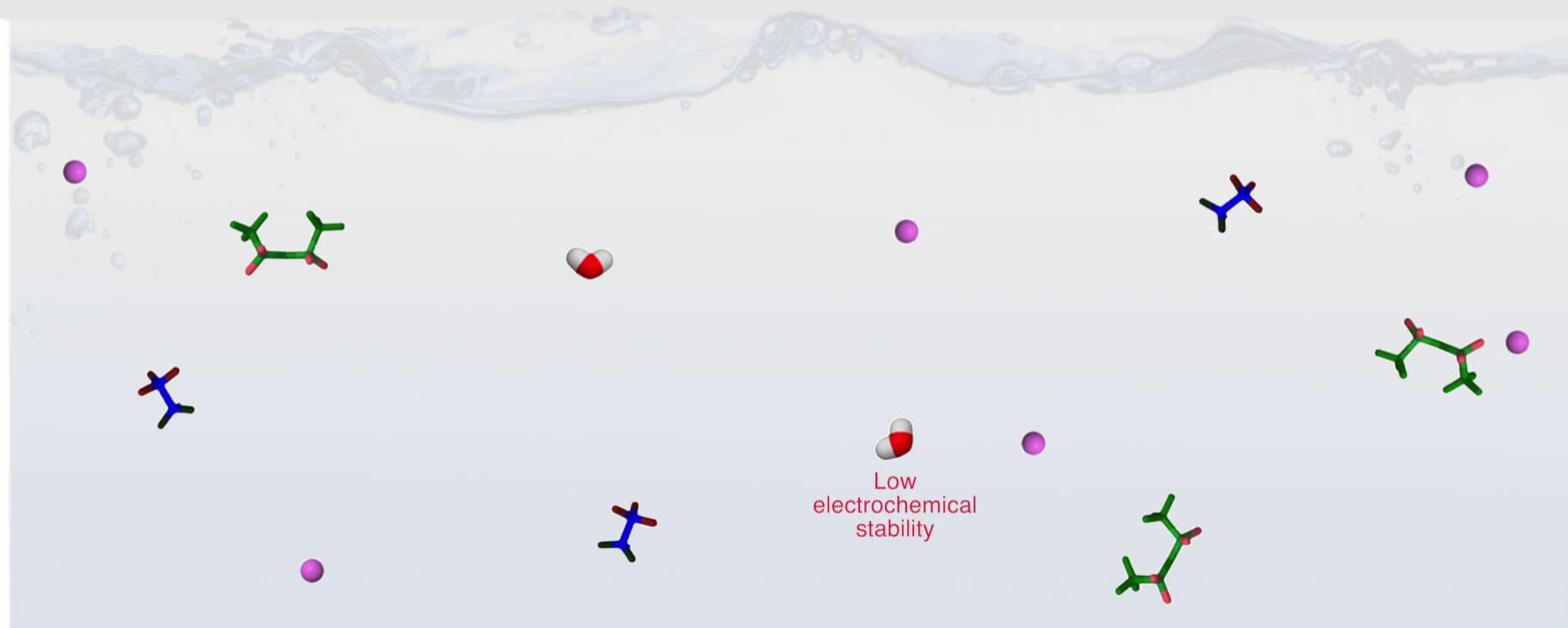
□ Divers systèmes à ions Li opérant à 4 V en milieu aqueux



Tests préliminaires encourageants, mais beaucoup d'autres paramètres à maîtriser



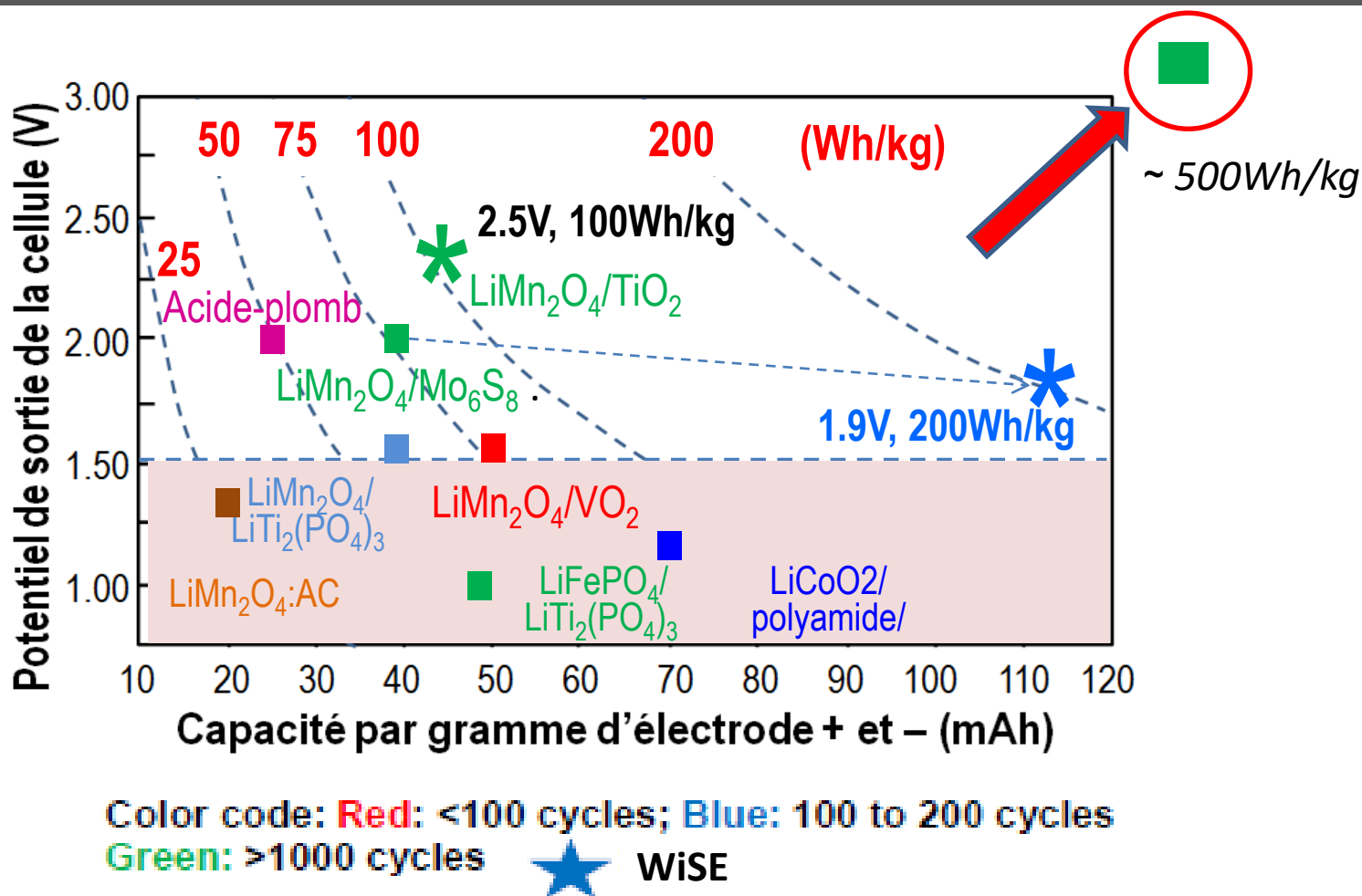
LITHIUM ION BATTERY



4.0 V Aqueous Li-ion Batteries



Le concept WiSE/Gel: A quoi peut-on s'attendre ?



Le Li-ion aqueux sera-t-il un jour compétitif vis-à-vis du Li-ion non-aqueux ?



Le concept WiSE or WiSE-Gel : que faut-il en conclure ?

- ❑ **Est-ce réellement un système aqueux ?**
 - 21m LiTFSI= 85% LiTFSI and 15% H₂O (par poids)
 - 21m LiTFSI+ 7m LiOTf= ~88% sel and 12% eau

- ❑ **Est-ce réellement un système bas coût ?**
 - LiTFSI- 150 euros/50g; LiOTf- 250 €/25 g;
 - Eau purifiée- 144 €/ 500 ml,
 - Est-ce possible d'éviter l'usage d'une salle sèche ?? --

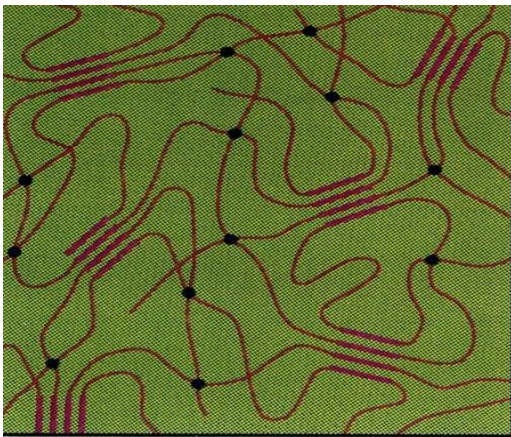
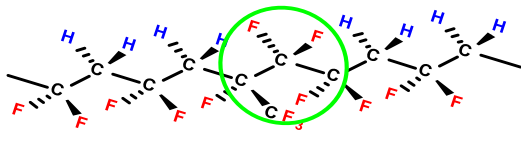
- ❑ **Autres incertitudes**
 - Quel est l'effet de la température sur le cyclage ?
 - Quelles sont les cinétiques de transfert de charge ?
 - Performances en puissance ?

- ❑ **Identifier les mécanismes réactionnels**

Source d'idées pour développer une chimie de surface du
Li adéquate, ouvrant ainsi la voie à des batteries Li rechargeables

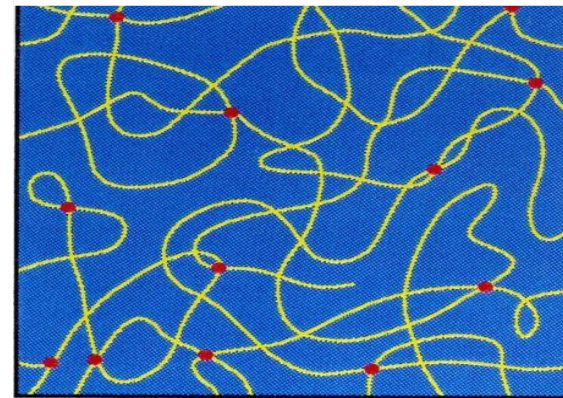
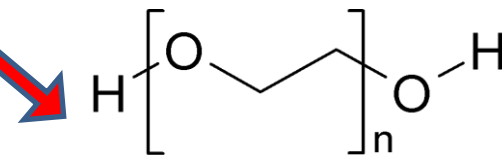


Des électrolytes super concentrés aux électrolytes gélifiés et polymères solides



Polymère + Plastifiant
(PVDF-HFP
+ LiPF_6 in EC-PC)

G. Feuillade (1975)



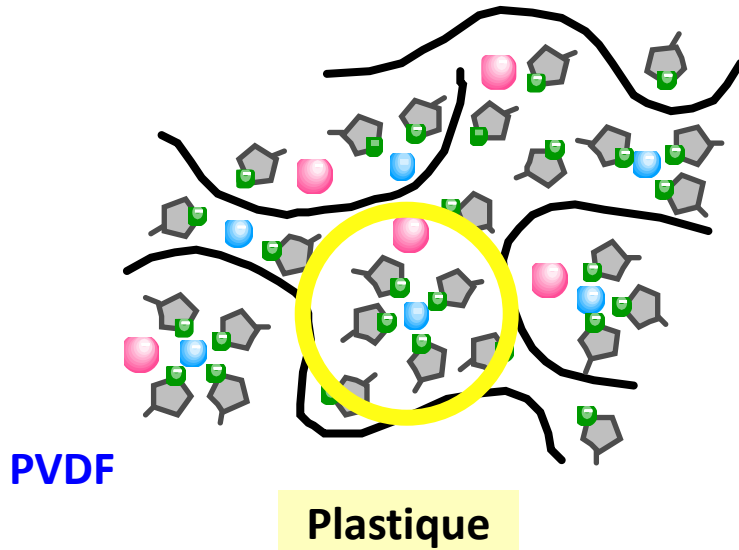
Poly(ethylene oxide)
PEO $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-$
+ Lithium salt

Wright et Armand (1979)



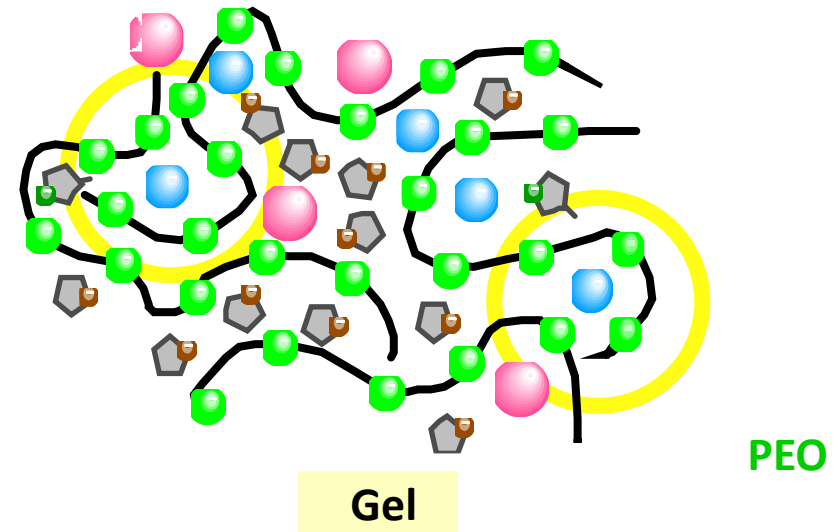
Choix du couple polymère/plastifiant détermine la nature de la membrane polymérique: Gel vs. Plastique

➤ Importance du nombre donneur du polymère vs. celui du solvant ?



$$D_{N \text{ solvant}} > D_{N \text{ polymère}}$$

- Interactions polymère-solvant faibles
✓ Migration des ions solvatés



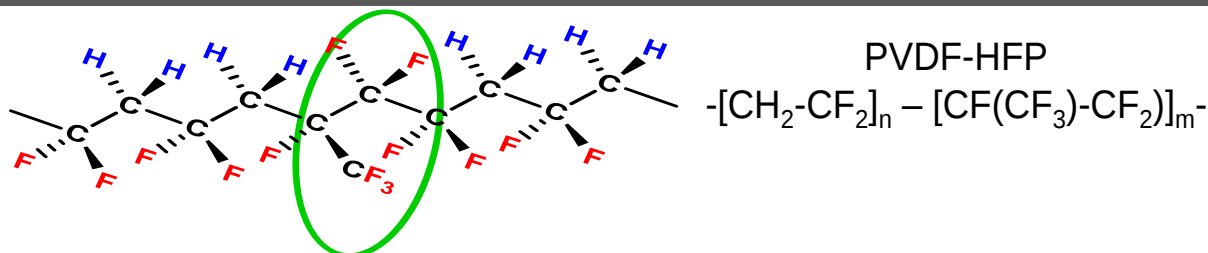
$$D_{N \text{ polymère}} > D_{N \text{ solvant}}$$

- Interactions polymère-cation importantes
✓ Solvant pas entraîné

$$D_{N \text{ PVDF}} \approx 0 < D_{N \text{ carbonates}} \approx 15 < D_{N \text{ PEO}} \approx 22$$

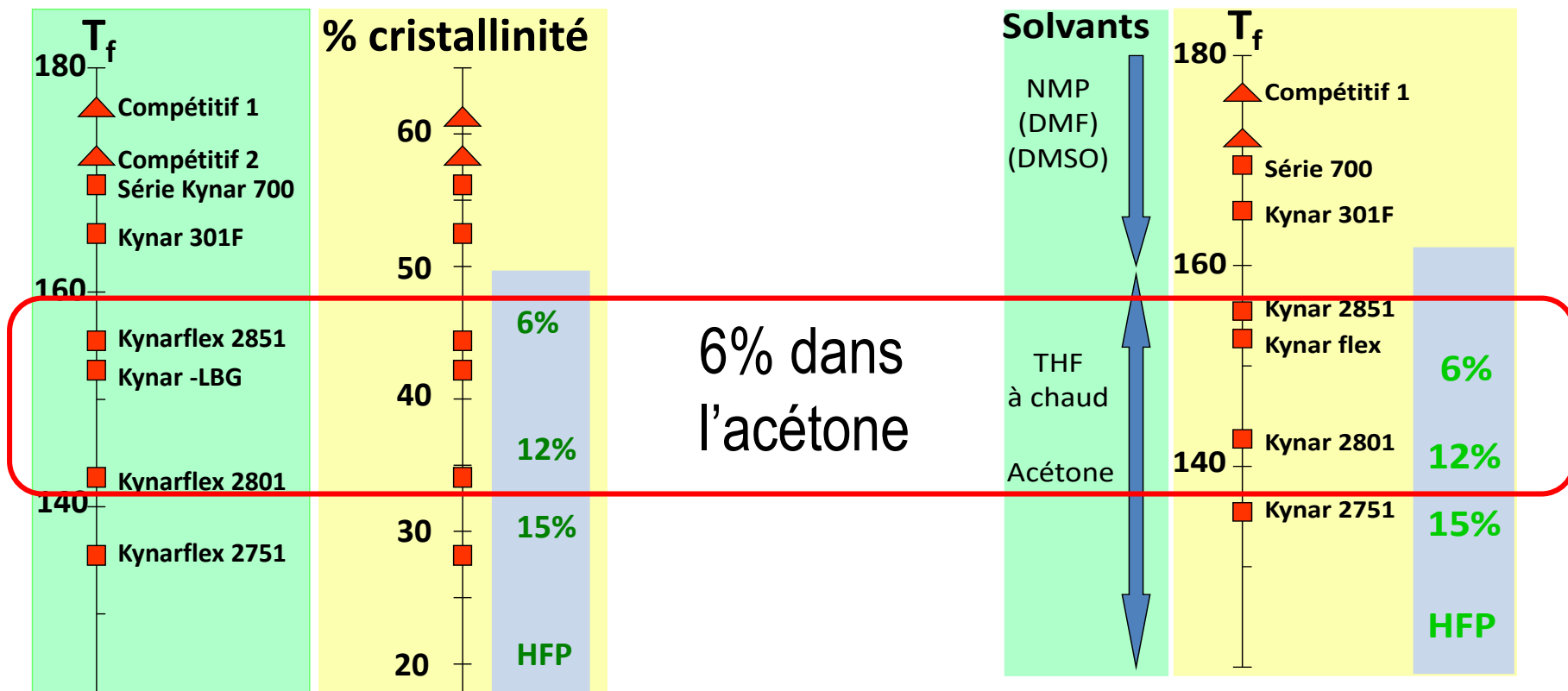


Choix d'une matrice à base du copolymère: Fluorure de poly(vinylidene) – hexafluoropropylene



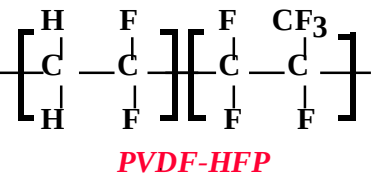
□ Effet du taux de HFP sur la cristallinité

□ Effet du taux de HFP sur la dissolution



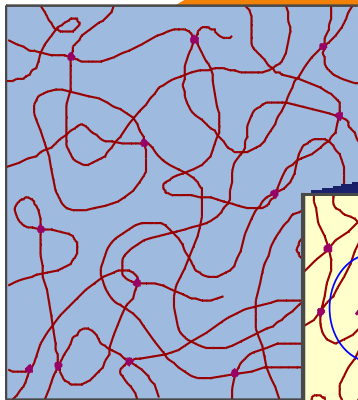


La Matrice Polymère: PVDF:HFP

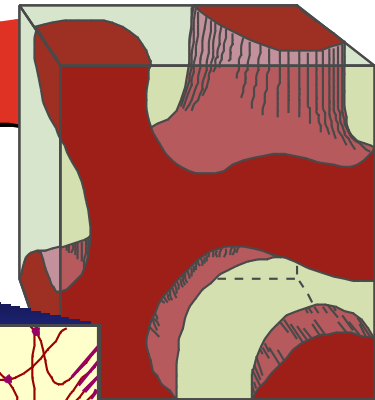
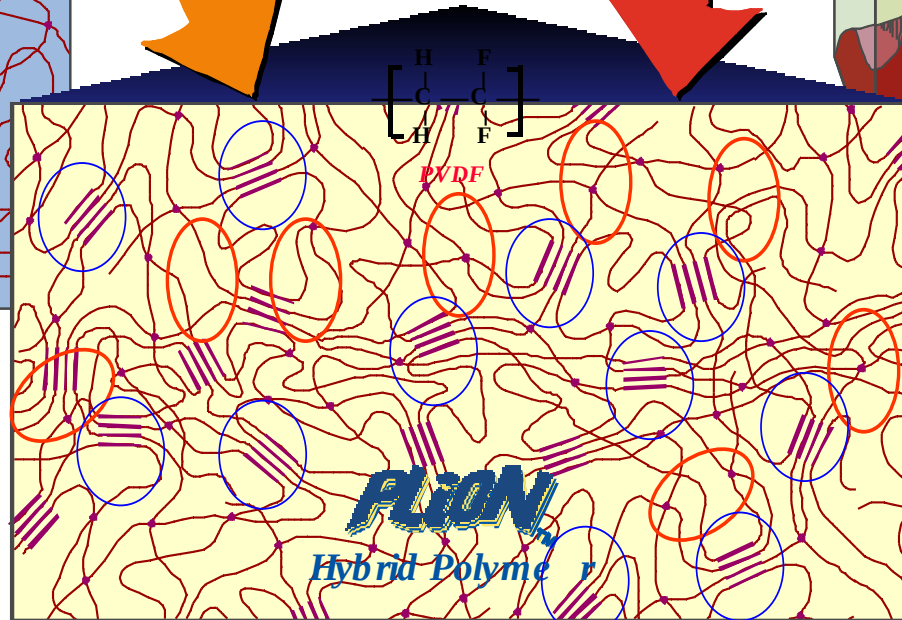


Rétention de solvant

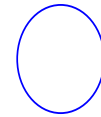
Stabilité thermomécanique



Phase amorphe



Phase cristalline

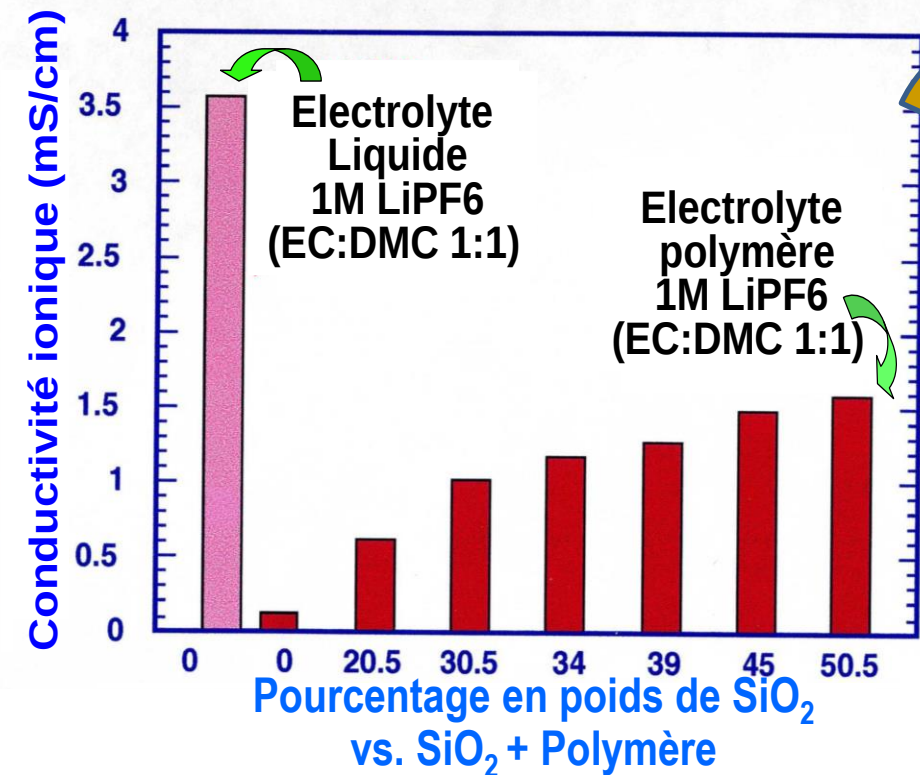


Conductivité ionique ajustable

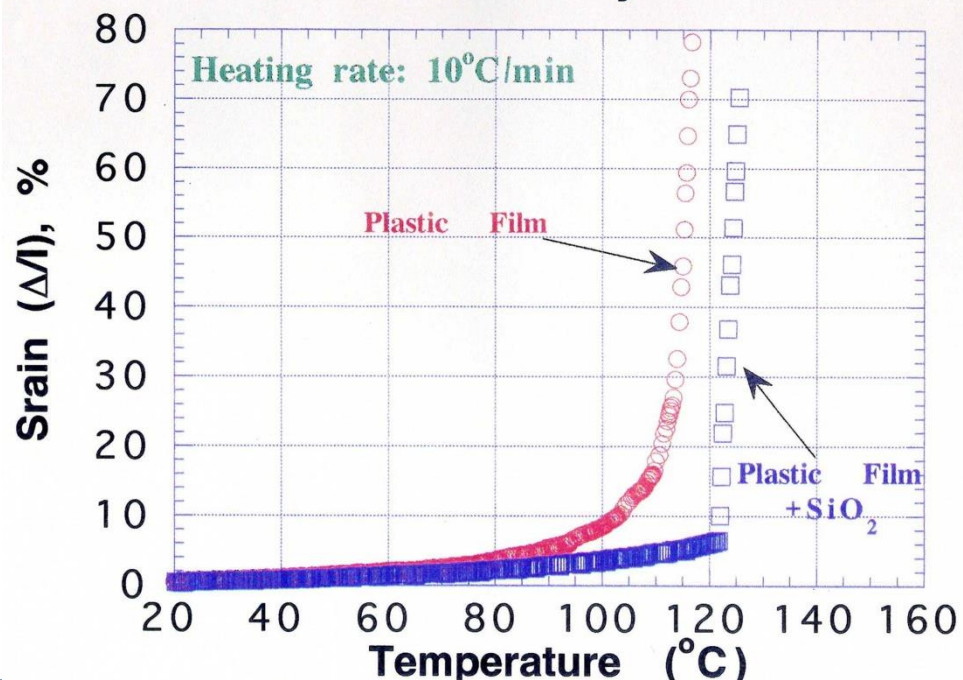
-
- Taux de HFP augmente σ
 - Ajout de plastifiant (porosité)
 - Ajout de silice fortement divisée

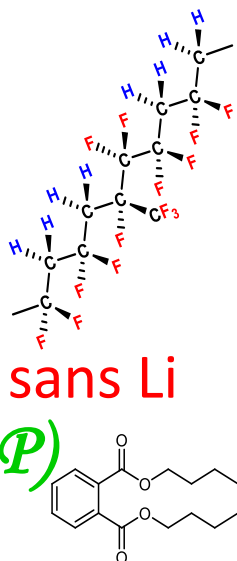
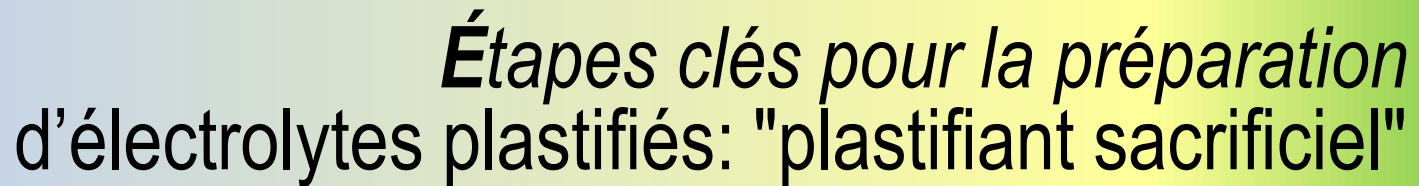


Améliorer la conductivité de la membrane polymérique via l'ajout de SiO_2 nanométrique



Fluage thermique dynamique
des électrodes plastiques





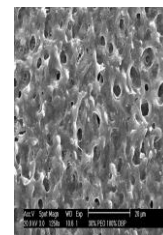
Film poreux

Film d'électrolyte

Enduction

Retrait du plastifiant par l'éther

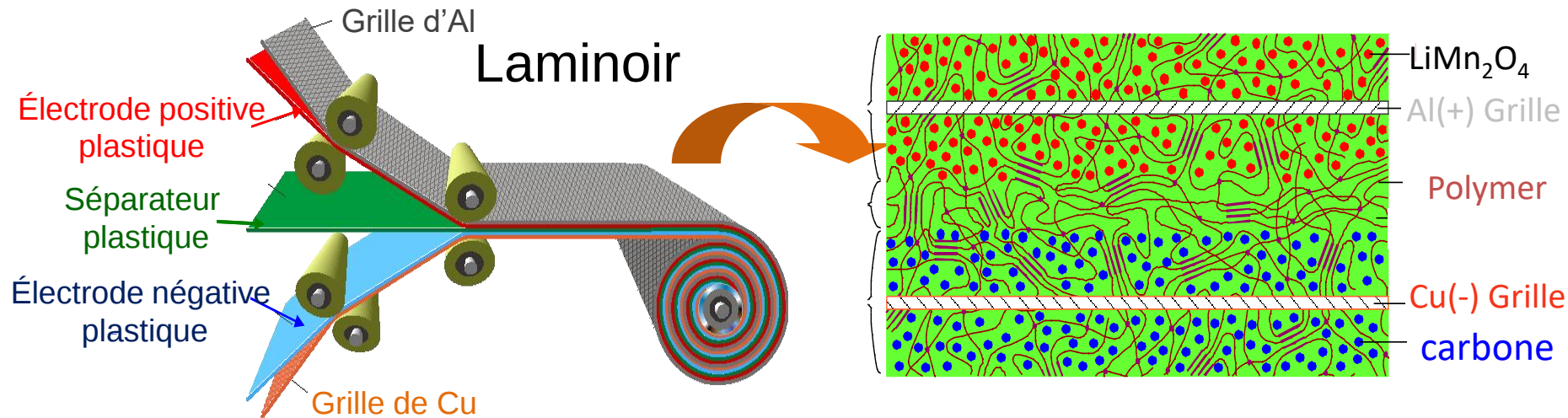
Ajout de
l'électrolyte
 $\text{LiPF}_6 + \text{EC} + \text{DMC}$



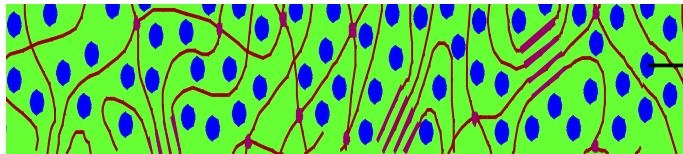


Construction de la batterie plastique

$\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C}$

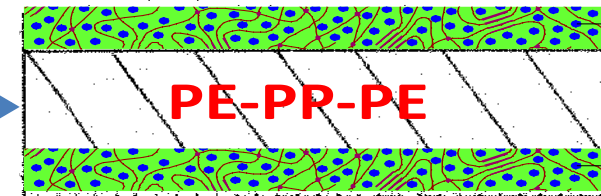


□ Autres aspects applicatifs de la matrice PVDF-HFP/ SiO_2



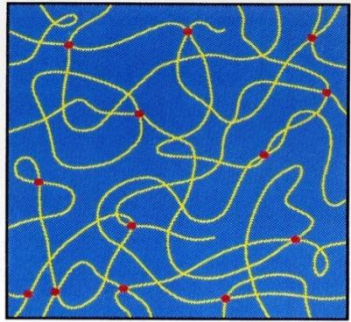
Séparateurs céramiques
dans les cellules 18650

Z. Zhang, US Patent N° 6432586



Protection 2 cotés

Des électrolytes gélifiés à des électrolytes polymères tout solide



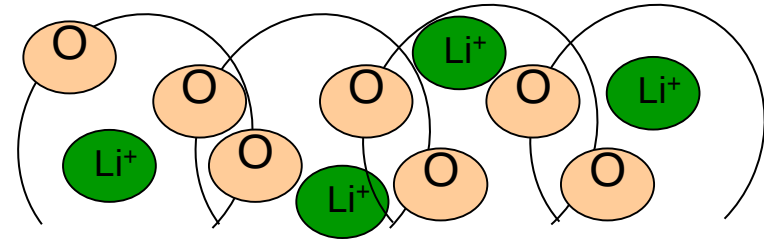
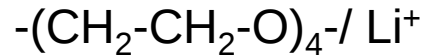
Absence de liquide



Meilleure sécurité

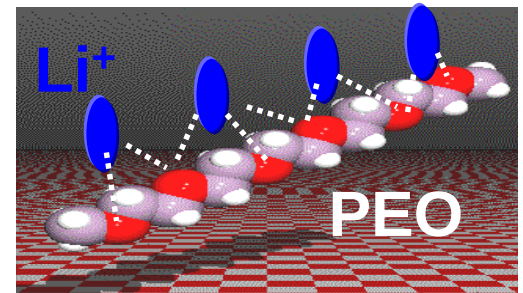
1978 M. Armand et son groupe

- Proposition d'utiliser les complexes polyéthers-Li comme électrolytes solides pour batteries à ions Li



□ Rappels de paramètres physico-chimiques pour PEO

- 1 Constante diélectrique: $\epsilon = 7-8$**
→ Faible
- 2 Nombre donneur (DN): ~ 22**
→ Complexe cations
- 3 Le nombre accepteur (AN)**
→ Faible pouvoir de solvation des anions
- 4 Conductivité ionique (faible)**

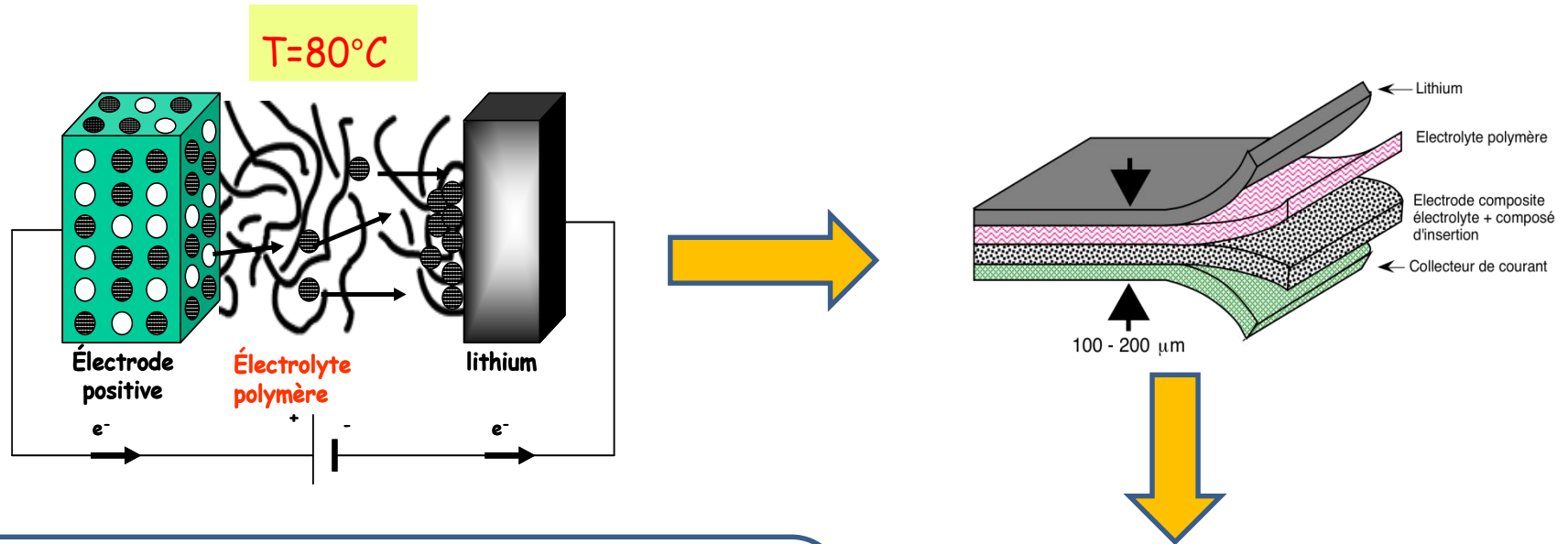


Mouvement du Li^+ couplé aux mouvements des chaînes



Développement de la technologie Li métal polymère

Initiée par Hydro-Québec en 1982
et concrétisée par Bolloré (2011)



- ⊕ - limitation de la formation de dendrites
- ⊖ - faible conductivité ionique (*nécessité d'opérer à 80°C*)
- Faible nombre de transport $t_{\text{Li}^+} < 0.3$ (*Limitation en puissance*)



Projet Autolib
(blue car)

Recherches dédiées à augmenter σ mais également t_{Li^+}



Stratégies pour augmenter la conductivité de la matrice polymère

□ Ajout de particules inorganiques nanométriques (~ 10%)

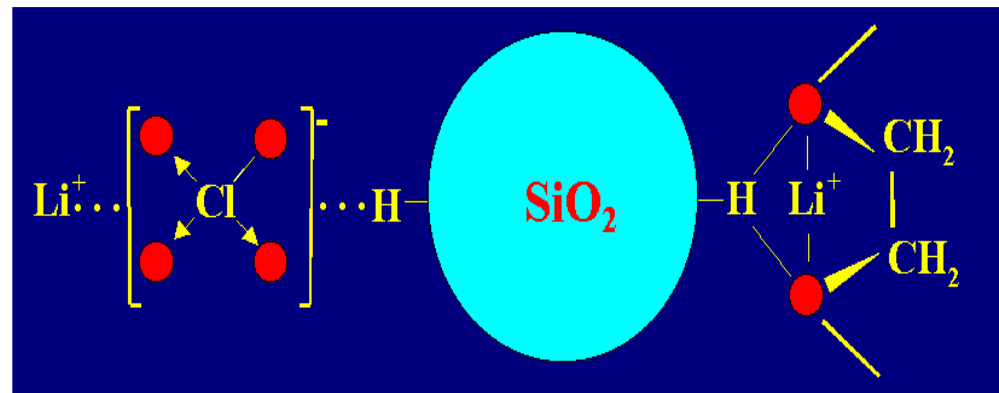
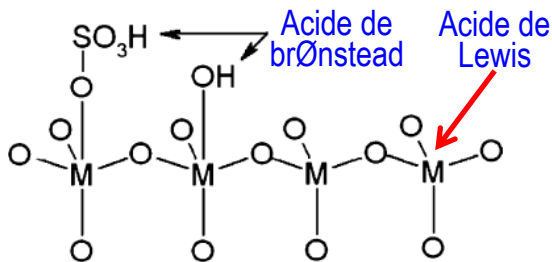
① Electrolytes combinant Li-PEO avec des conducteurs inorganiques (NASICON,.)

① Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 , TiO_2

(Modèle basé sur le concept d'acide-base de Lewis)



Fonctionnalisation des surfaces par des super-acides



Electrolyte	Additif	Temp.°C	t_{Li^+}
$(\text{PEO})_{20}\text{LiClO}_4$	Aucun	40	0.31
$(\text{PEO})_{20}\text{LiClO}_4$	Al_2O_3	40	0.61

$\sigma = 10^{-5}$ à 10^{-4} Scm^{-1}

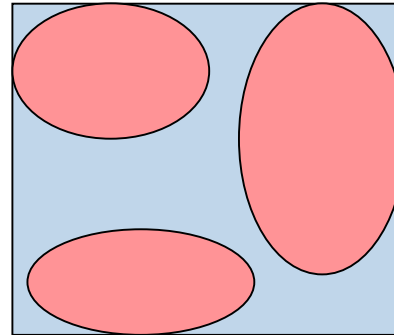
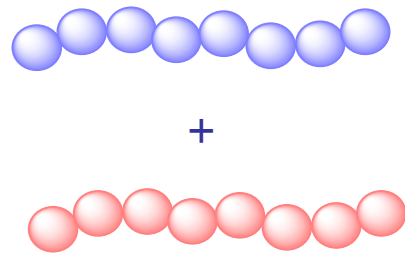
Les groupes superacides immobilisent les espèces basiques du PEO et des anions et donc facilite le mouvement du Li^+



Nouvelles directions poursuivies ces dernières années

Comment modifier les propriétés d'un polymère ?

● Mélange de polymères

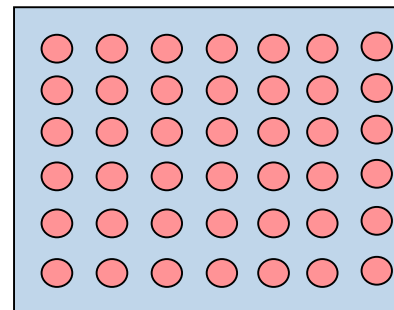
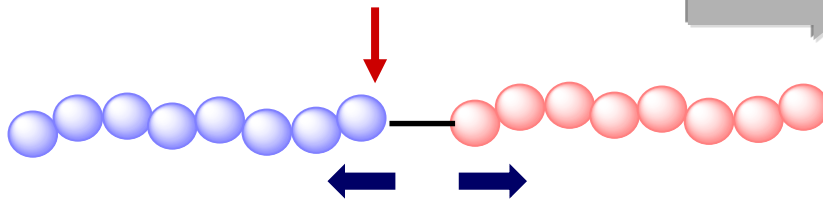


Pas d'amélioration
dans les propriétés

Séparation de phases à l'échelle macroscopique

● Utilisation de blocs copolymères (BCE)^{1,2,3}

Liaison covalente



Synergie des
propriétés

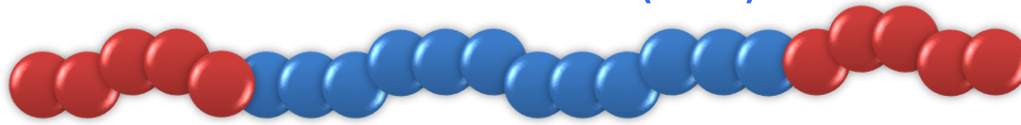
Séparation de phases à l'échelle nanoscopique

Comment augmenter t^+ ainsi que la résistance mécanique ?



Des résultats prometteurs avec des polymères tri-blocs

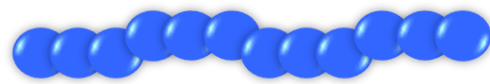
Bloc conducteur (PEO)



B — A — B

D'autres fonctionnalités :
renforcement mécanique ,
modification de t^+ ...

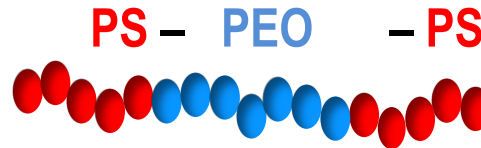
PEO homopolymère



+ Sel LITFSI

Bonne conductivité

PEO à base de BCE



+ Sel de LITFSI

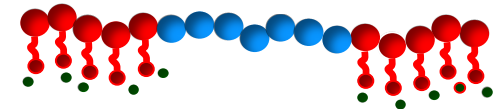
+ Bonnes propriétés
mécaniques

Greffage

d'anions TFSI

Monoanion ion BCE

PSTFSILi - PEO - PSTFSILi

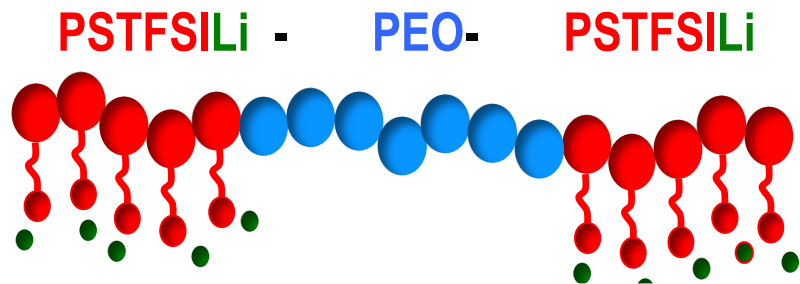


+ Augmentation de t^+

+ Limitation de la croissance
dendritique

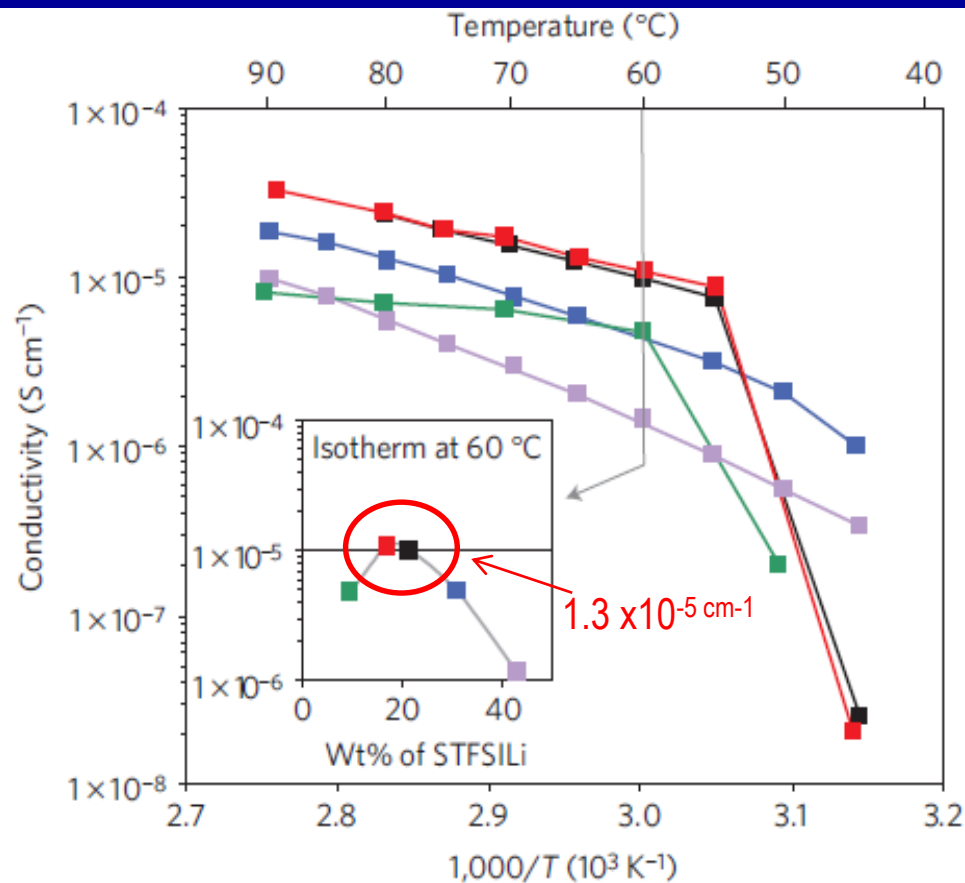
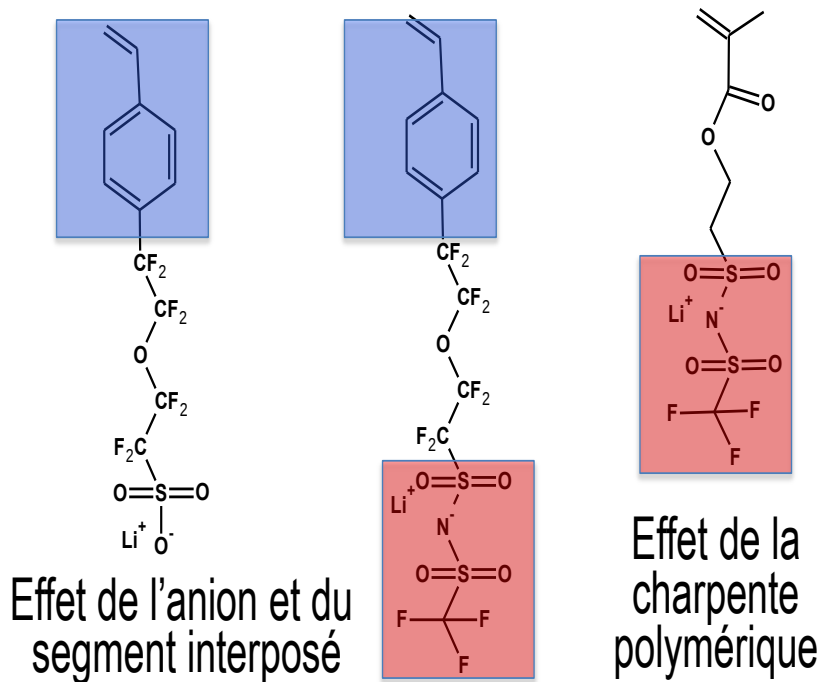


Validation du concept



Conductivité vs. % en poids de PSTFSILi/PEO

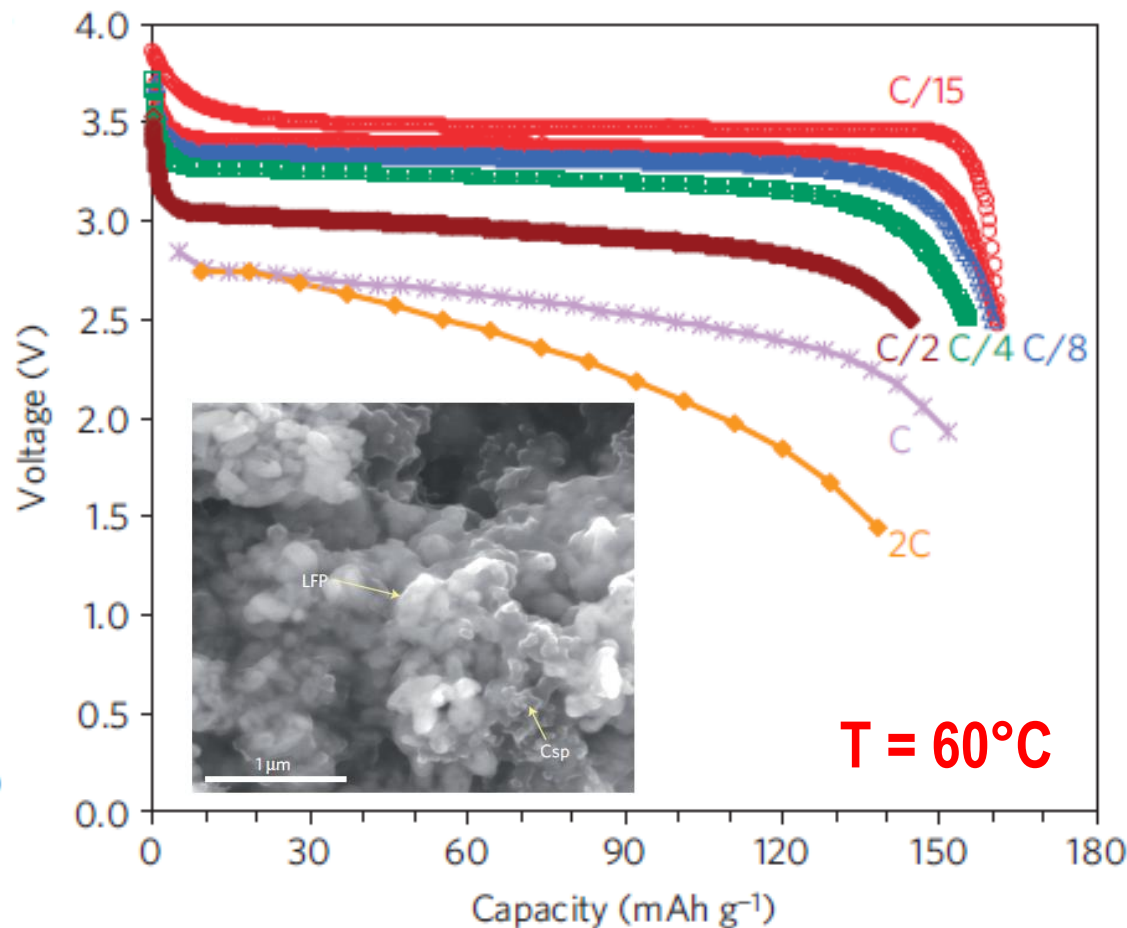
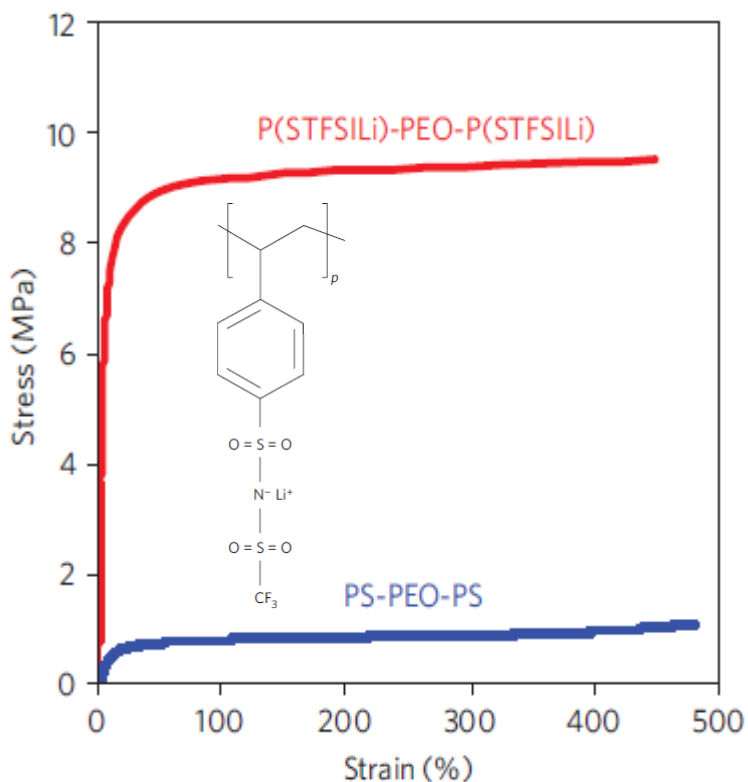
□ Nouveau concept ouvre de nombreuses possibilités



► Nombre de transport > 0.85



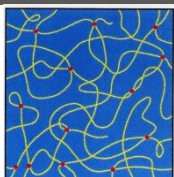
Performances dans des cellules Li/PE/LiFePO_4



Améliorations conséquentes en terme de propriétés mécaniques, de conductivité, de stabilité à haut potentiel, cependant une température de fonctionnement de 60°C reste trop élevée



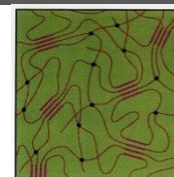
Dernière innovation au niveau des électrolytes solides/gélifiés



Matrice polymère solide,
bonne propriétés mécaniques
mais σ limitée



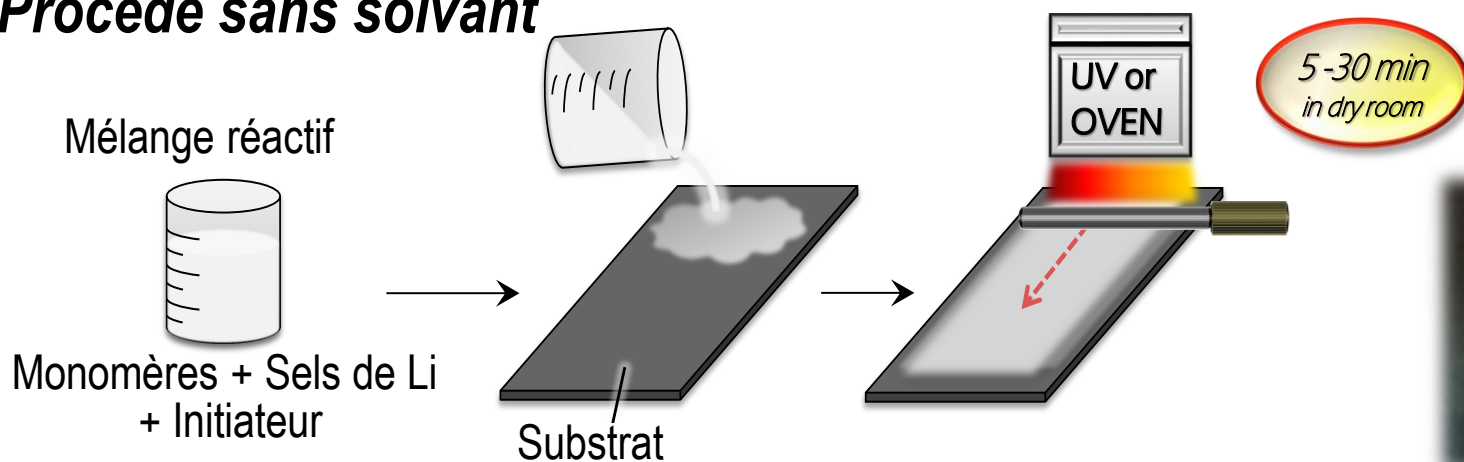
Meilleure attache
chimique de l'électrolyte
à la matrice polymère via un
Procédé de fabrication plus rapide



Matrice plastique pour laquelle
l'électrolyte est piégé dans
la matrice polymère

Polymérisation radicalaire induite par les UV ou thermiquement

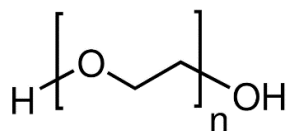
● Procédé sans solvant





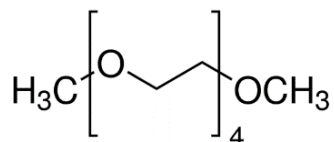
Originalité de l'approche: choix des réactifs

PEO



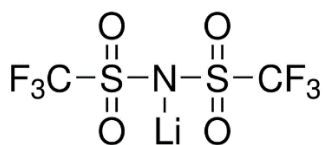
39%

Tetraglyme



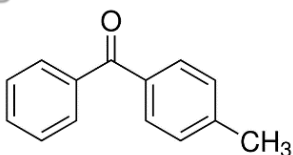
39%

LiTFSI



15%

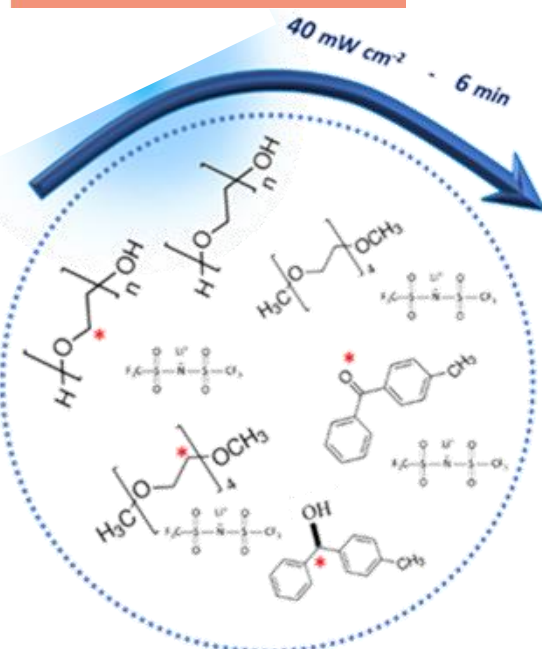
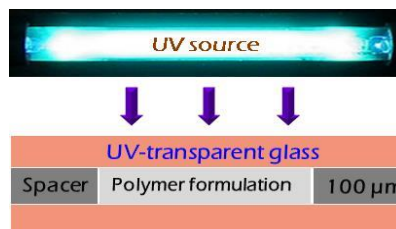
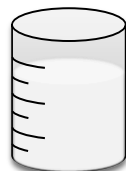
Me-BP



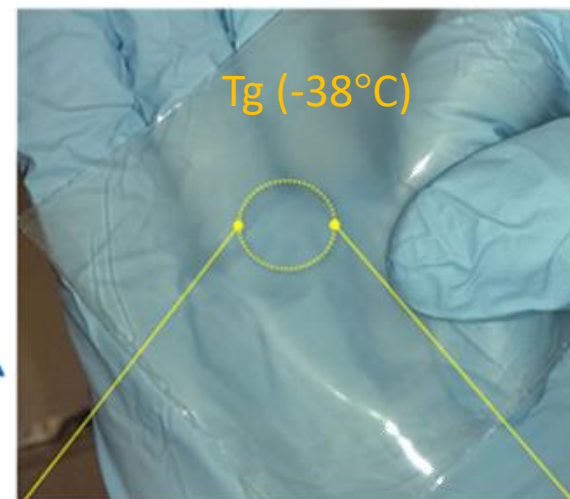
Presse
chauffante
"90°C pour
15min."



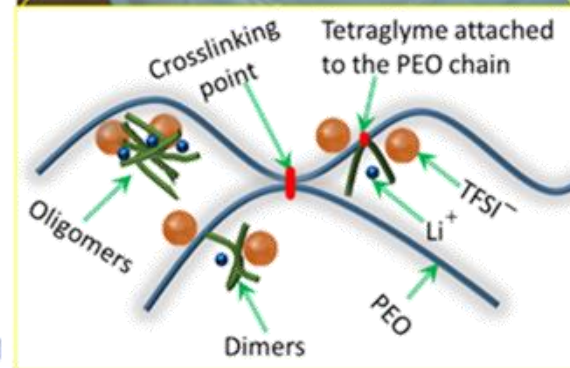
Mélange
à 70°C



* = Excited under UV irradiation/ or free radical



T_g (-38°C)

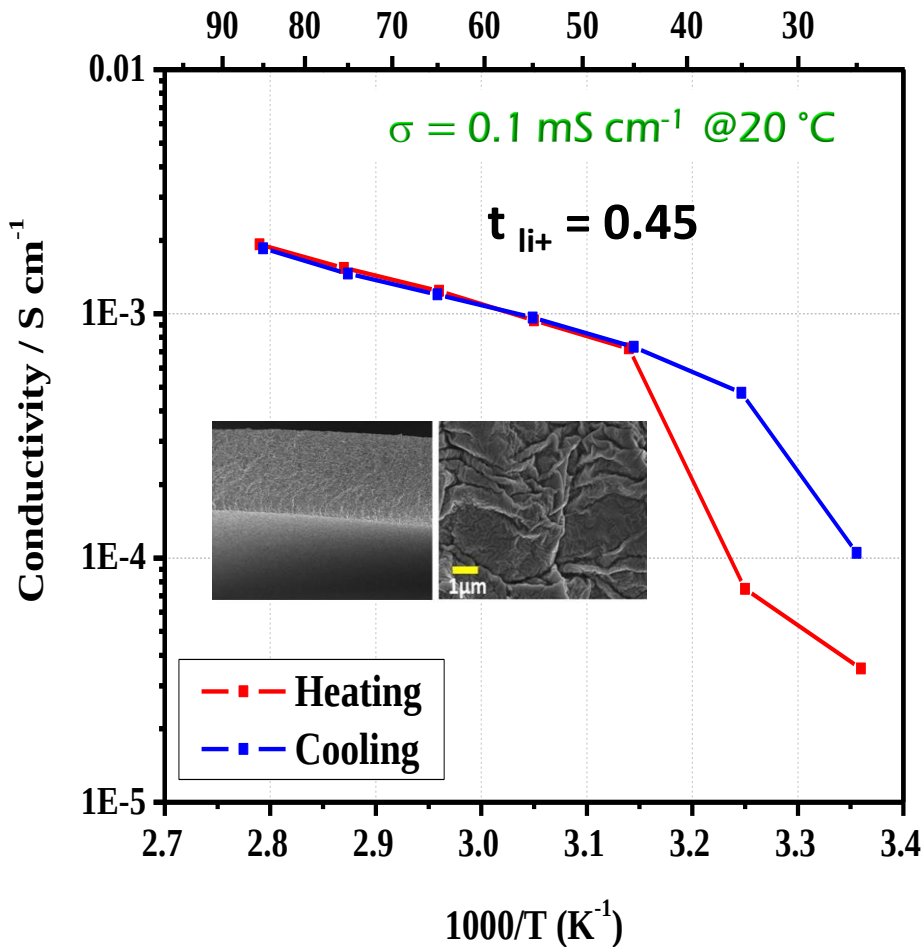


Clé du procédé: greffage du tétraglyme à la matrice polymère

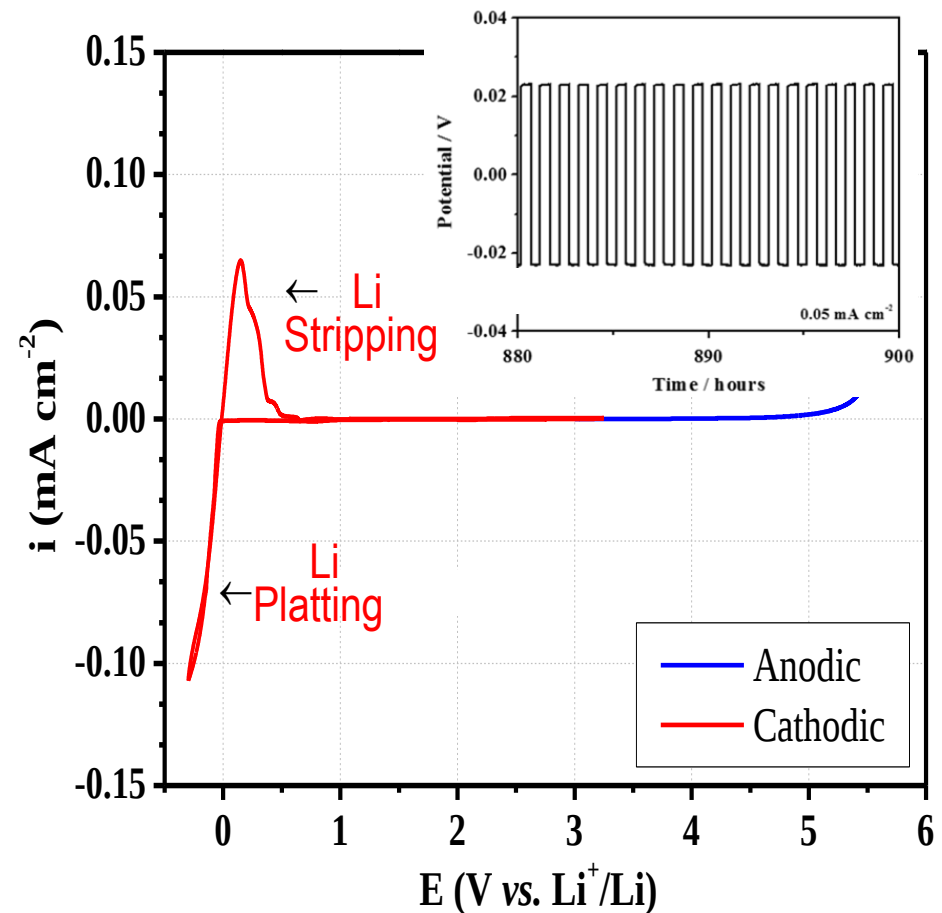


Propriétés de transport et stabilité électrochimique de la membrane

□ Ionic conductivity



□ Stabilité électrochimique

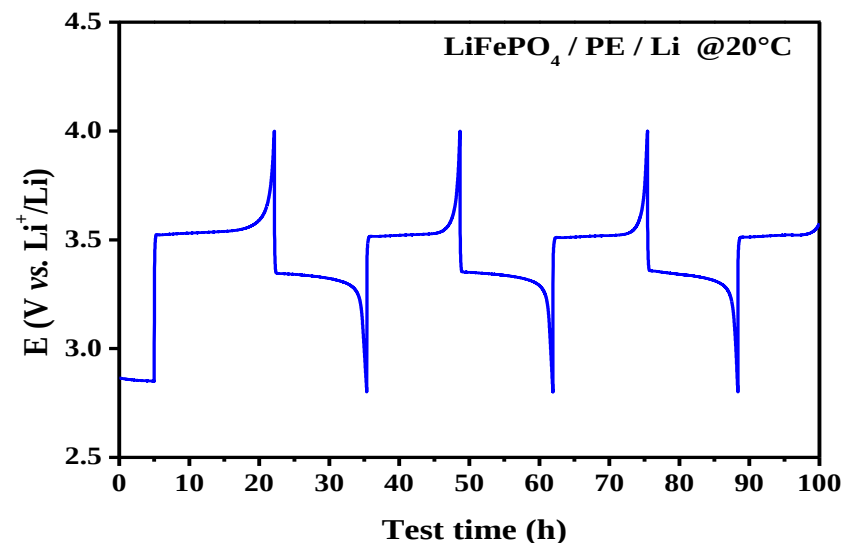


Réunit plusieurs critères, conductivité ionique, stabilité électrochimique et stable SEI

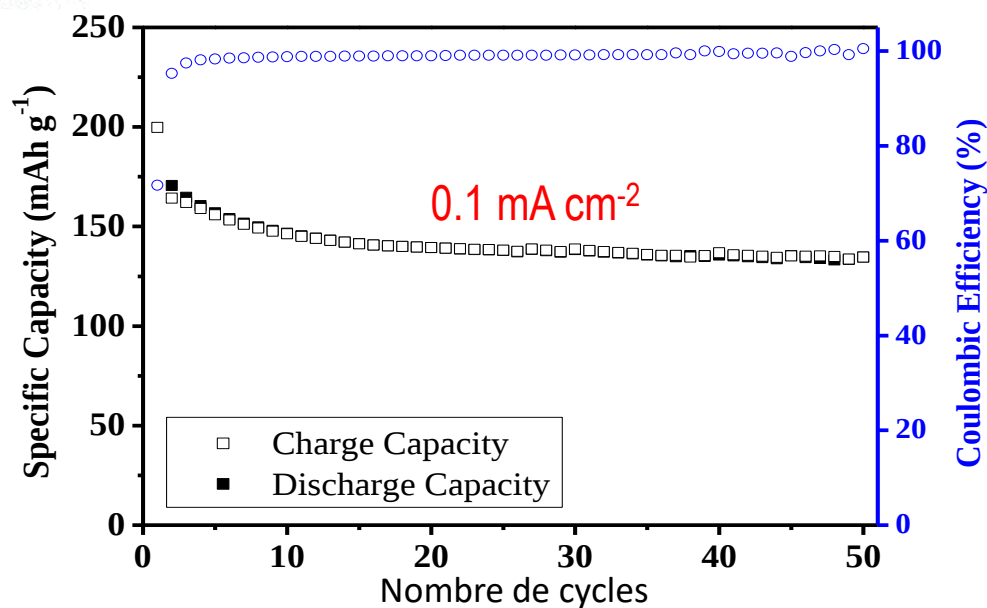


Assemblage d'une cellule $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$ utilisant la matrice polymérique

Positive Li métal

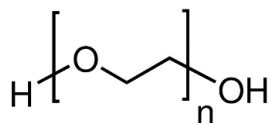


Les composants du film électrolyte sont déposés sur la cathode avant l'étape de chauffage à chaud



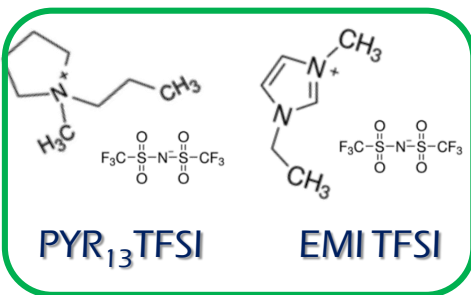


Généralisation du procédé sans solvant



PEO

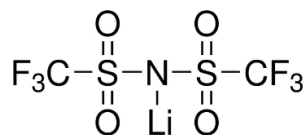
Liquides
ioniques



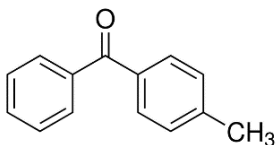
Mélange
à 60°C

Presse
chauffante

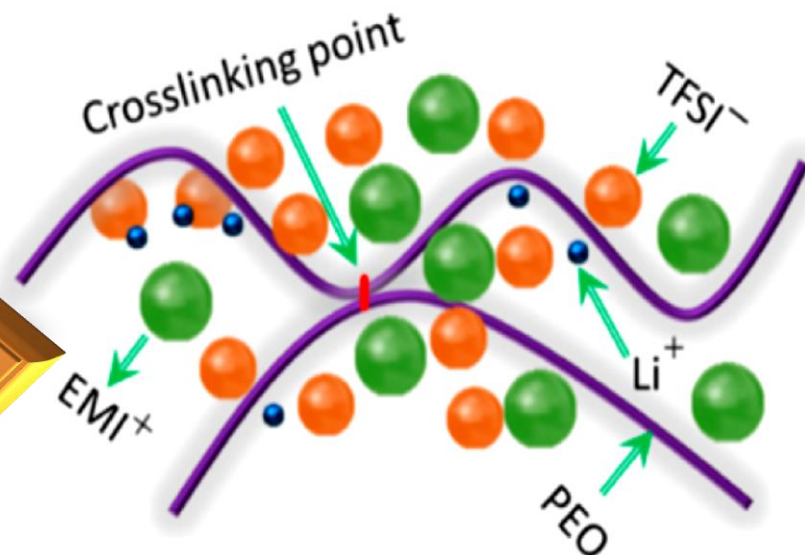
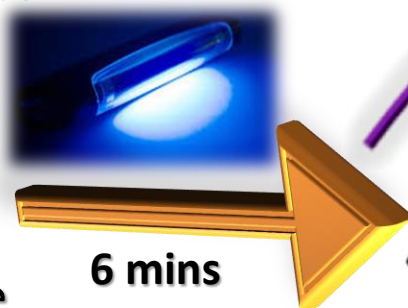
6 mins



LiTFSI



Me-BENZOPHENONE



Procédé sans solvant

Electrolytes polymères pouvant être fortement
modifiés par l'utilisation de différents plastifiants



Merci pour votre attention

Charles Delacourt, *Chargé de recherche, Laboratoire de Réactivité et de Chimie des Solides, UMR CNRS7314*
Etude de la réactivité aux interfaces électrochimiques d'électrodes pour le stockage et la conversion d'énergie

