



COLLÈGE
DE FRANCE
— 1530 —

Chaire Chimie du Solide - Energie

Electrolytes/interfaces

26 février 2018



De l'enrobage de particules à l'utilisation
d'additifs à fonctions variées pour contrôler la
SEI au niveau des électrodes

J.M. Tarascon



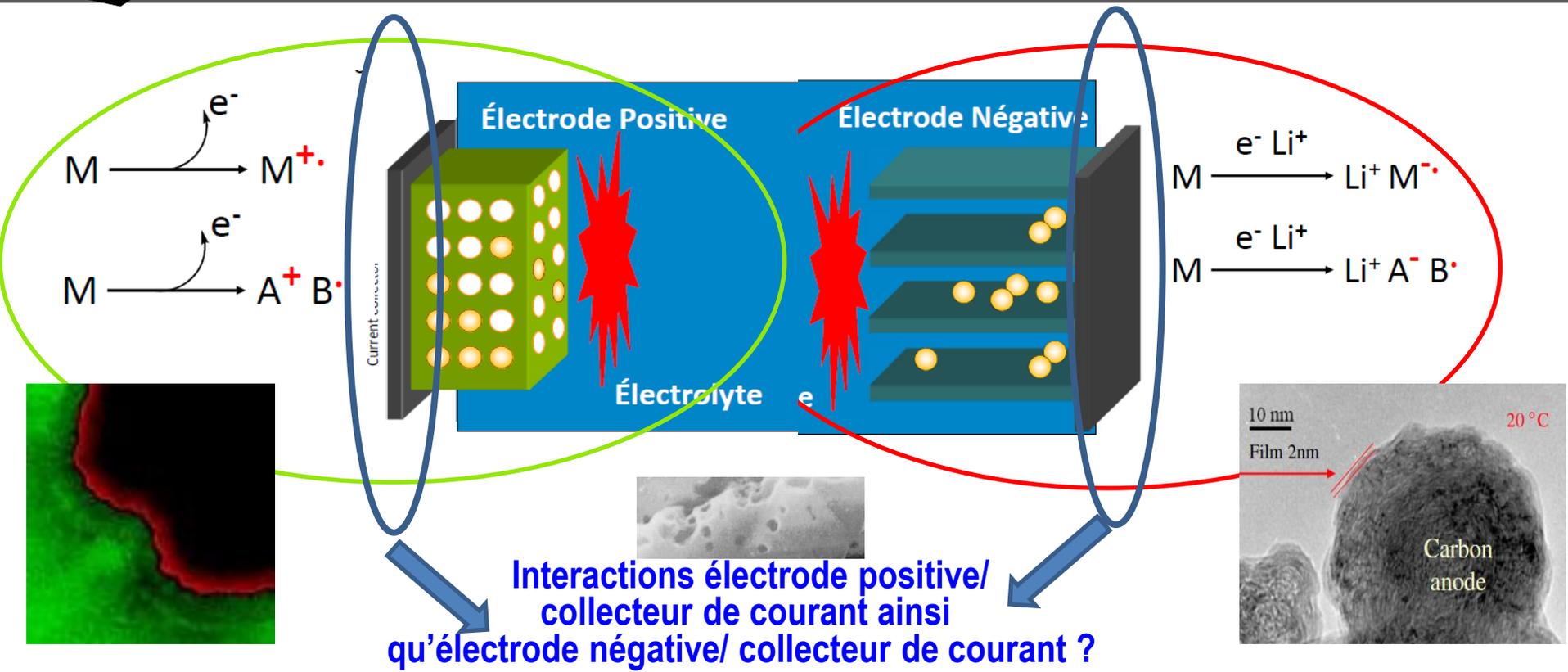
UPMC
1800 PARIS UNIVERSITAS

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



ENERGIE
RS₂E

Compréhension des réactions aux interfaces électrodes/collecteurs de courant



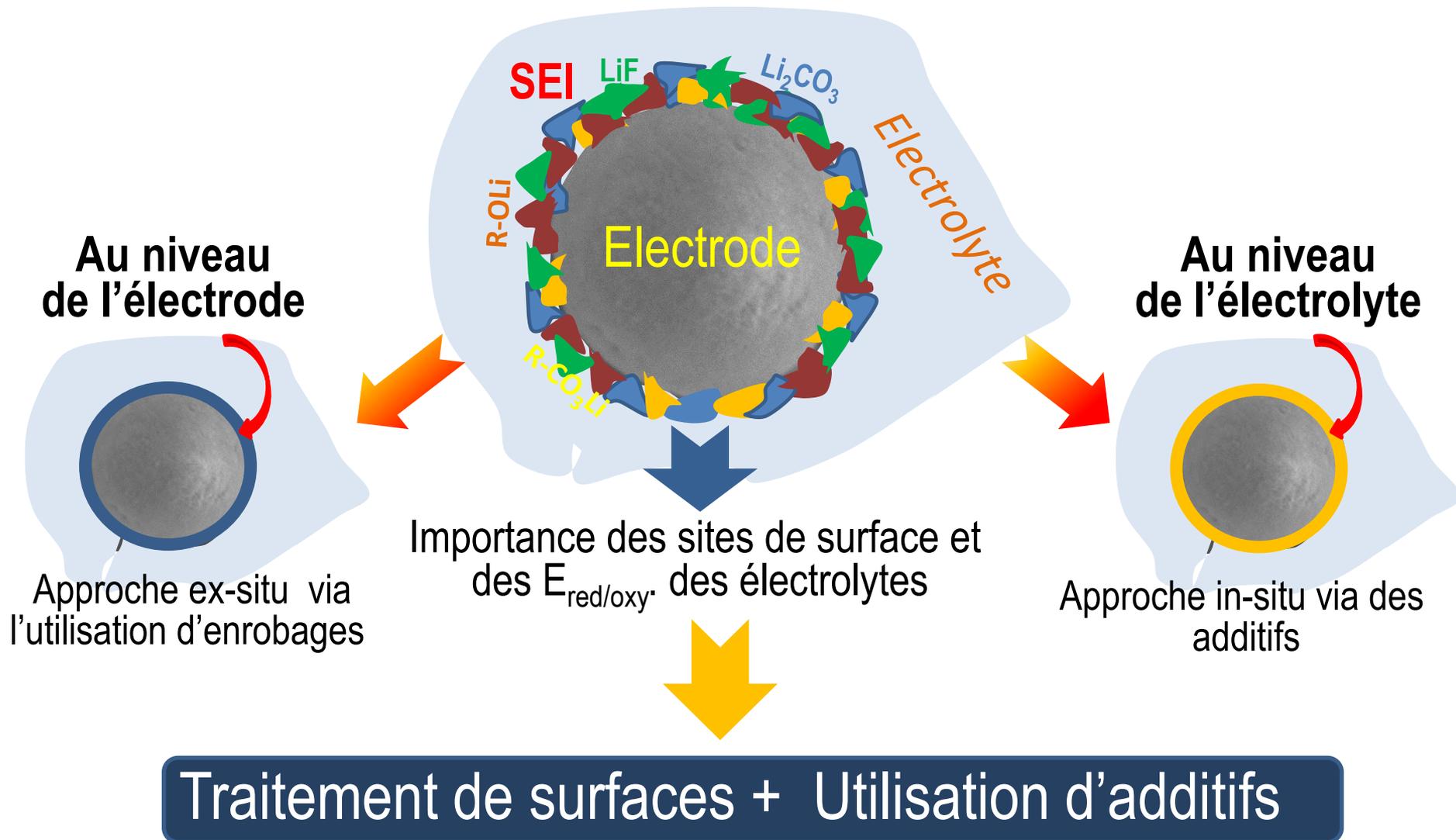
Comment maîtriser la formation/croissance de la SEI afin de la rendre coopérative tout en minimisant la corrosion de l'Al ?





Moyens d'agir sur la SEI

Décomposition catalytique de l'électrolyte à la surface du matériau



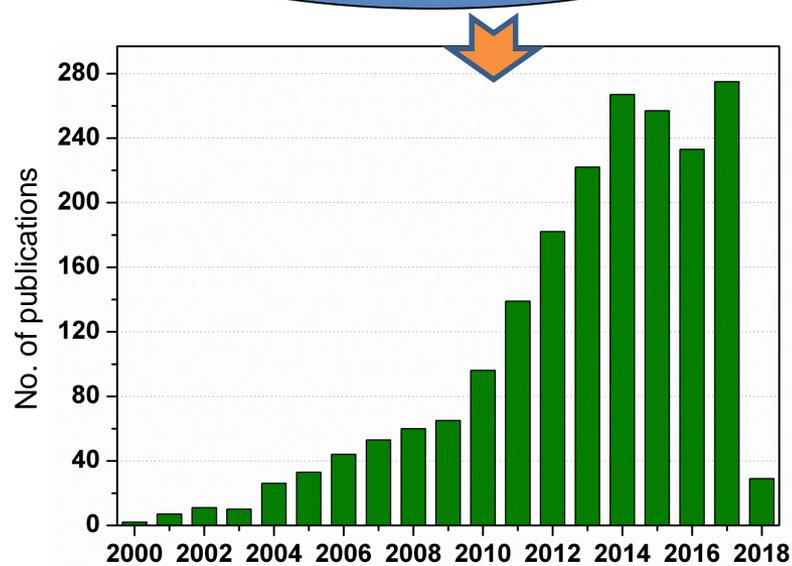
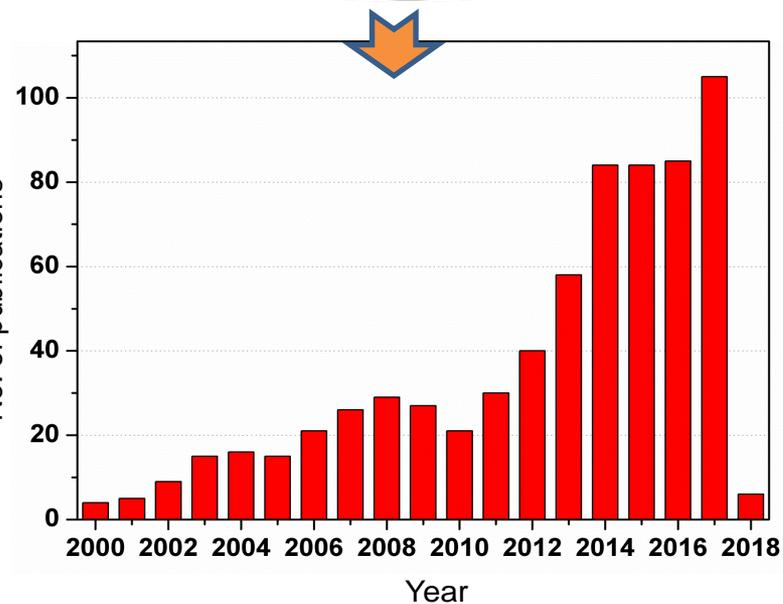


Les additifs et les enduits: un vaste domaine dans l'optimisation des accumulateurs

Améliorer/
contrôler/
modifier
la SEI

Ajout d'additifs
(sels, molécules et autres)
dans l'électrolyte

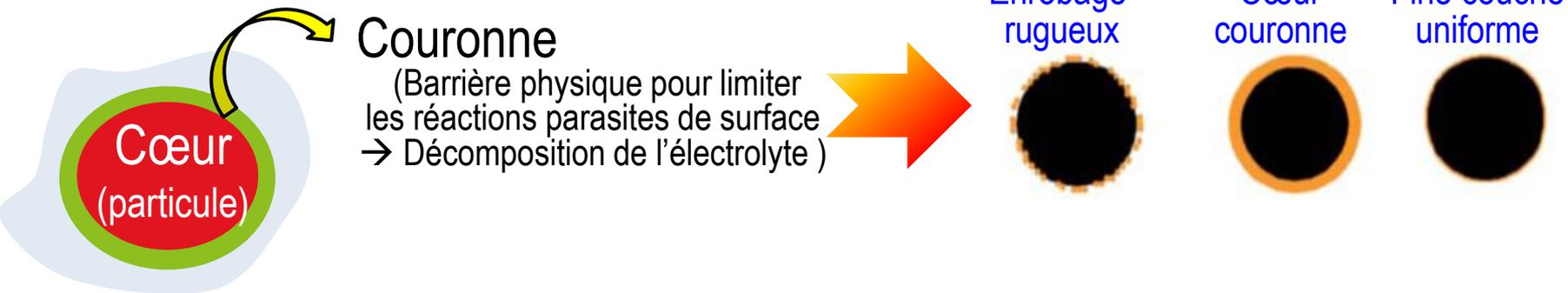
Modifier la surface des
électrodes par greffage,
chimie d'enrobage
et autres



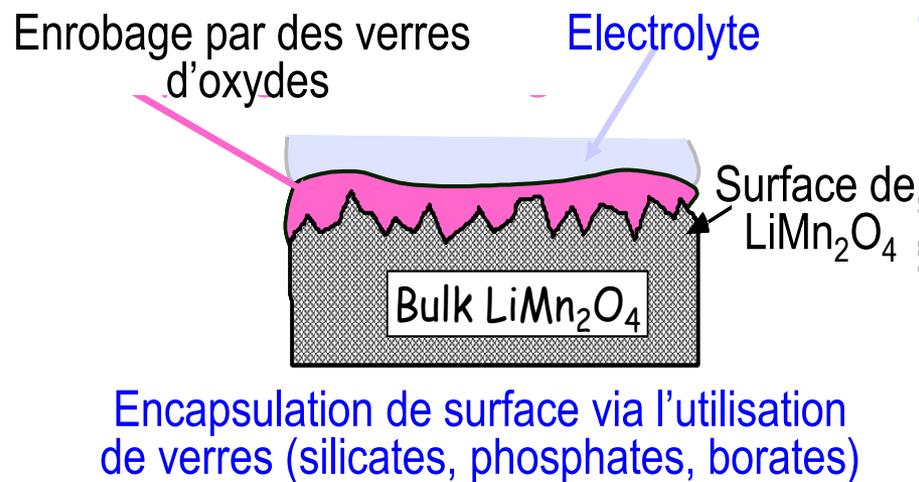
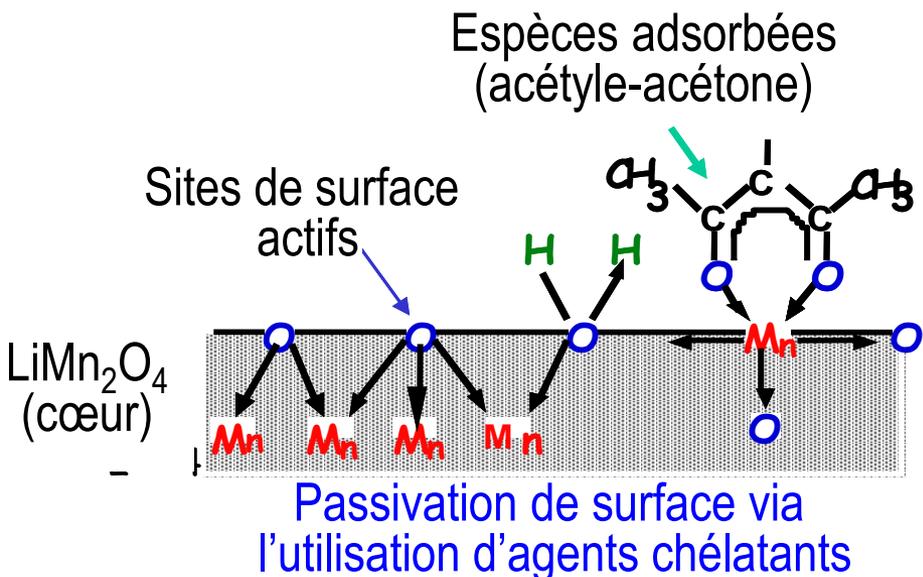


Protection des électrodes par enrobage

► Limiter la dissolution des métaux

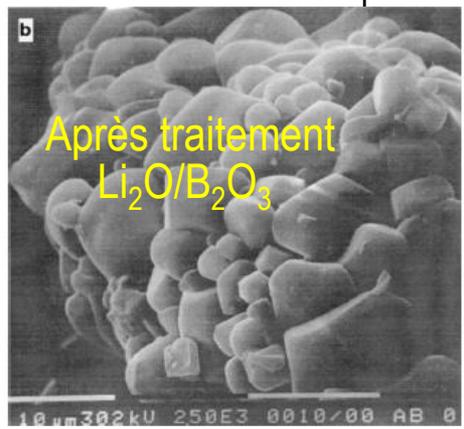
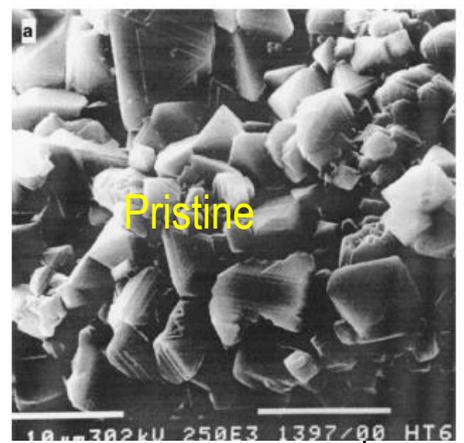
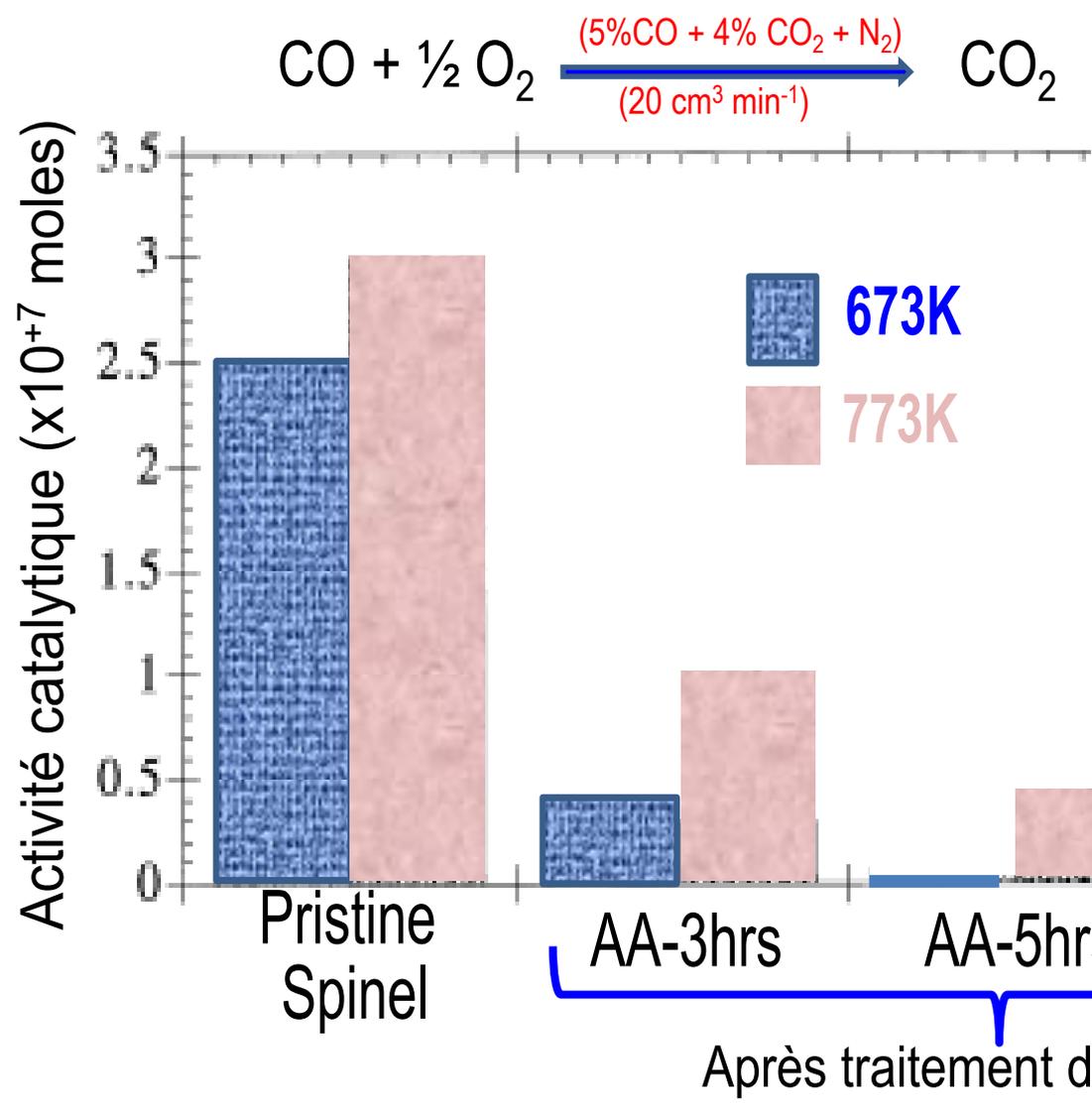


Eviter la dissolution du Mn avec LiMn_2O_4 associée à la présence de HF (LiPF_6)





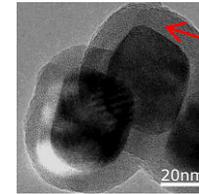
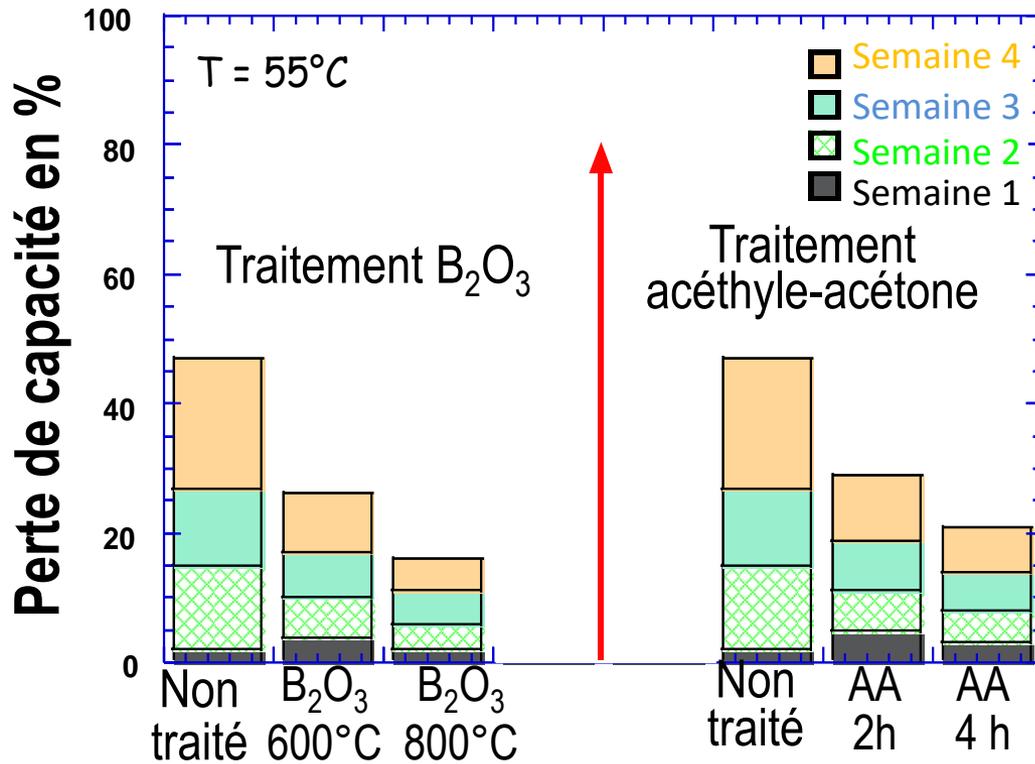
Efficacité de l'enrobage via la mesure de l'activité catalytique



Performances électrochimiques des poudres de LiMn_2O_4 enrobées

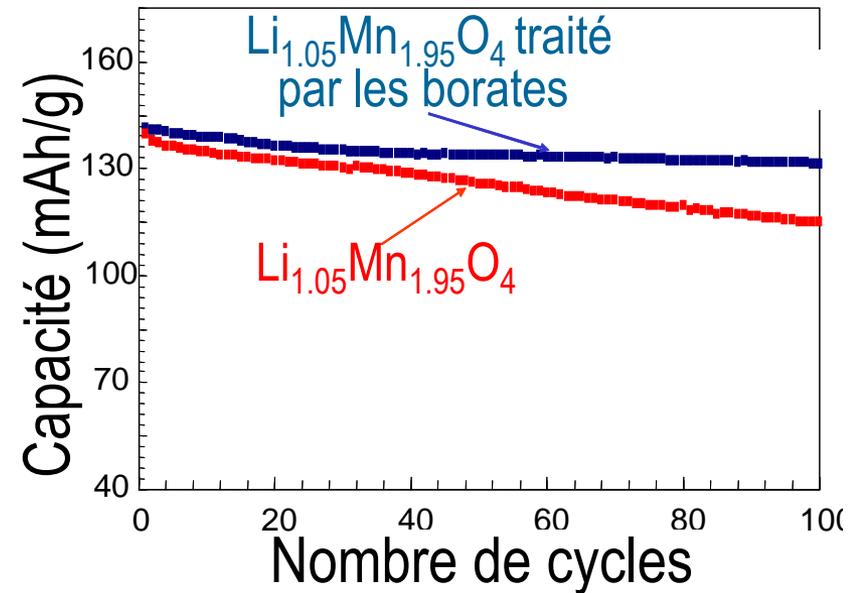


Autodécharge à 55°C



Maîtriser l'épaisseur

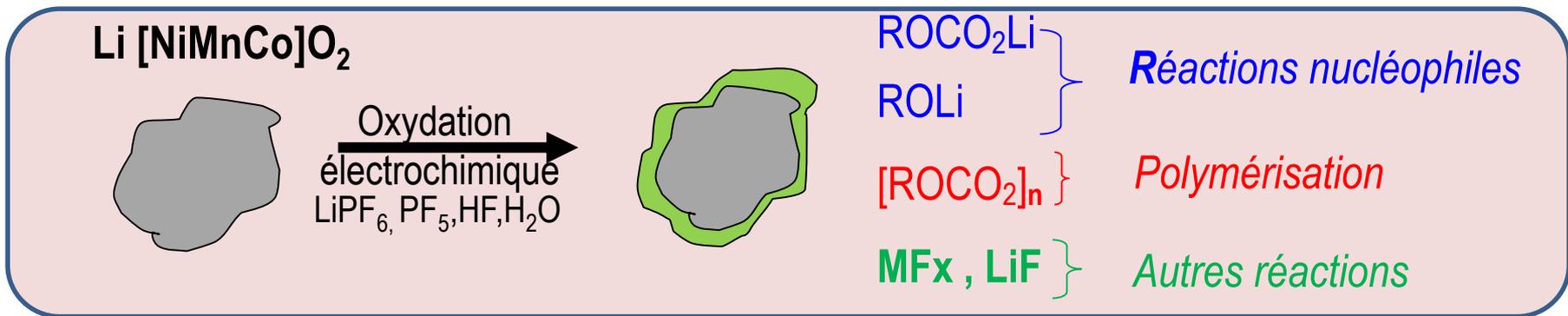
Cyclage à 55°C



1^{ère} démonstration de l'aspect positif de l'enrobage, qui a été rapidement adopté par la communauté

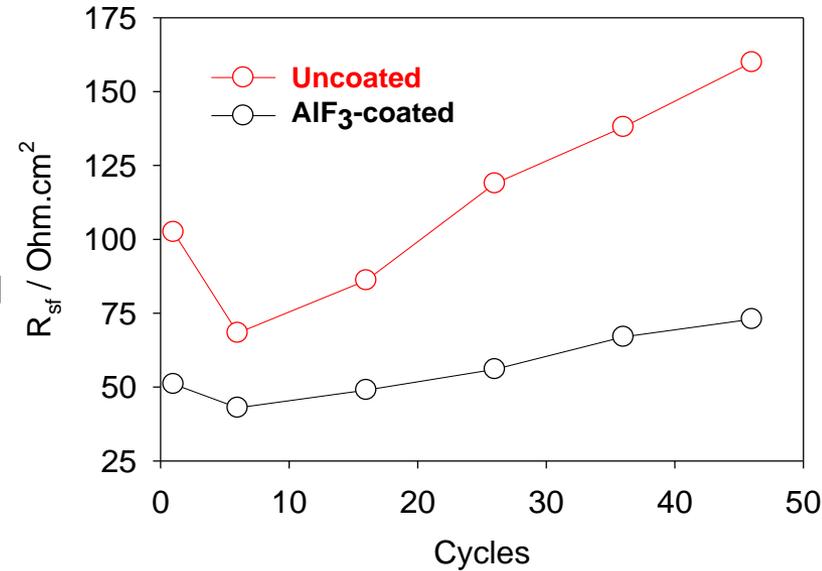


Large diversité d'enrobages pour les oxydes



➤ Revêtements basiques (MgO, ZnO), amphotères (Al₂O₃) et acides (ZrO₂)
→ Agir comme des zones tampons entre l'électrolyte et les liaisons iono-covalentes de l'électrode

➤ Revêtements de type AlF₃ ou AlPO₄
→ Un enduit d'AlF₃ diminue la chute de capacité due au développement d'espèces **LiAlF₄** au lieu d'espèces **LiF** hautement résistives à l'interface (Facilite le processus de transport de Li)



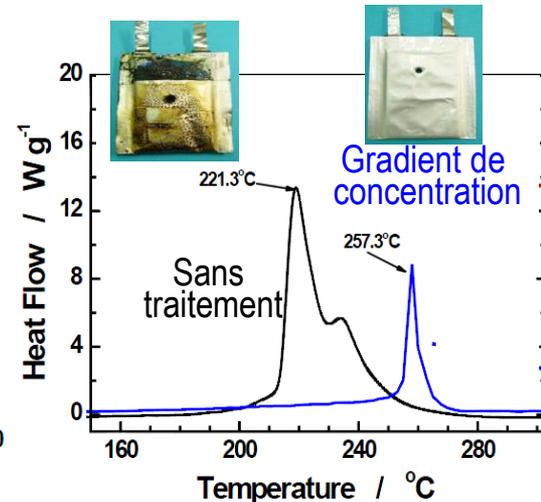
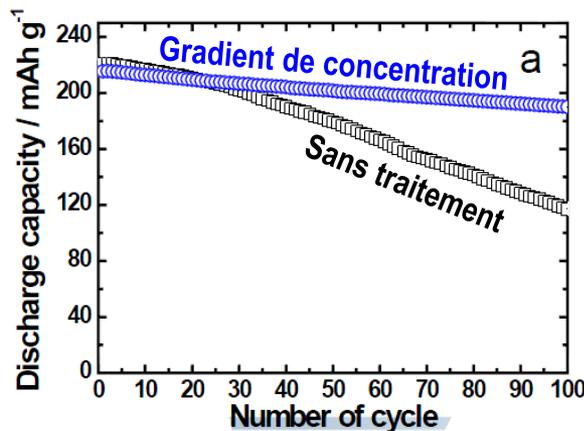
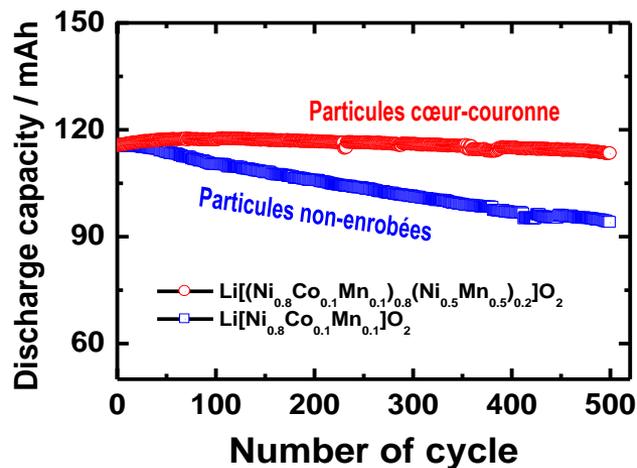
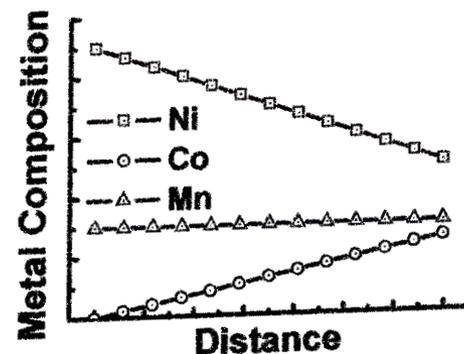
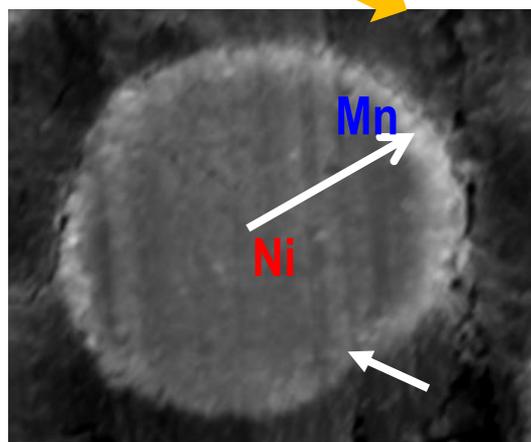
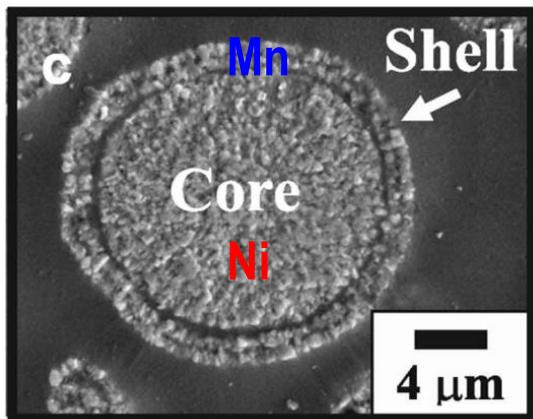


Elaboration d'oxydes lamellaires cœur-couronne

► Le cœur apporte la densité d'énergie

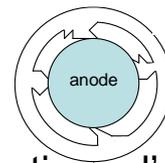


► La couronne apporte la stabilité thermique





L'approche enrobage étendue à l'électrode négative fonctionnant à base d'alliage Li_xSi_y

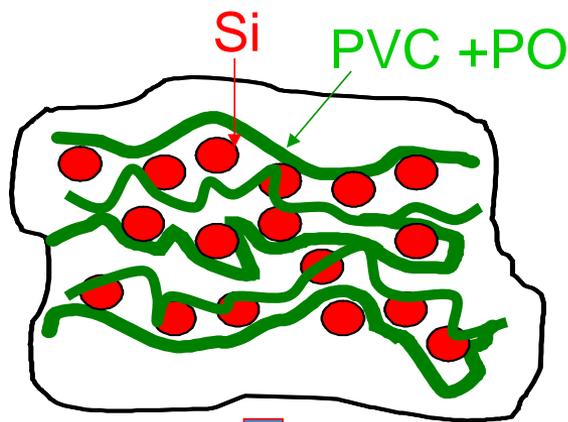


Fractures répétées de la SEI

(Problématique d'une SEI en constante évolution)

Comment ???

Si_{nano} enrobé par du C

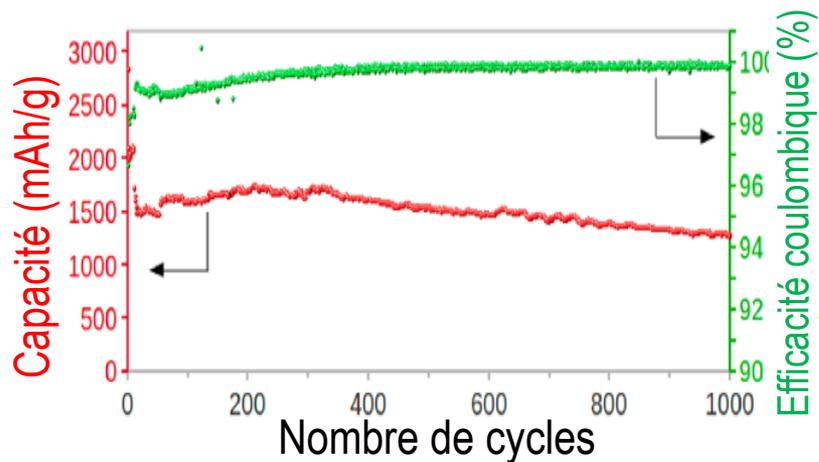


4-6 h 900°C
(N₂)

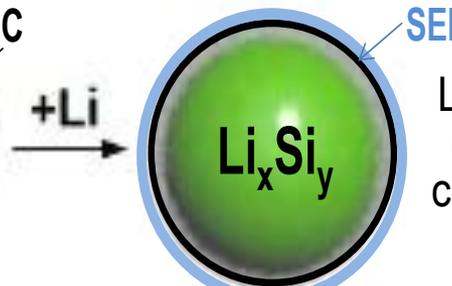
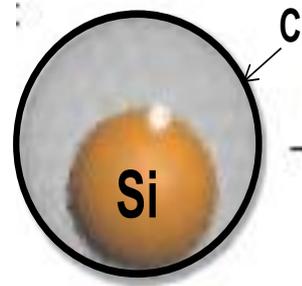
Nano-recouvrement
par du Carbone



Extension limitée
du Si ($\Delta x = 1$)



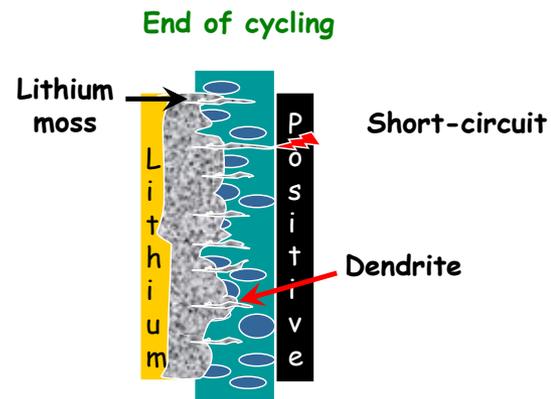
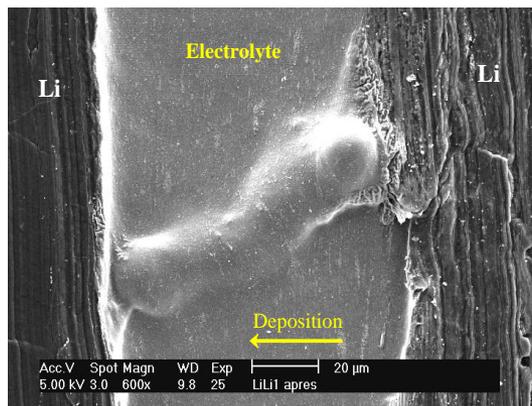
Si_{nano} au coeur de coquilles de C



Le Si peut se dilater sans
casser la SEI

Des traitements d'alliages à celui de l'électrode de Li: un domaine en renouveau

La problématique récurrente: formation de dendrites

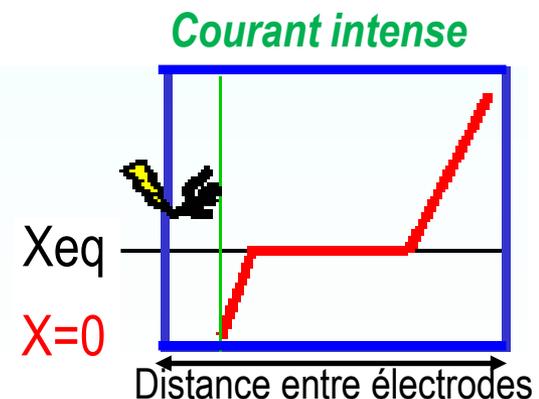
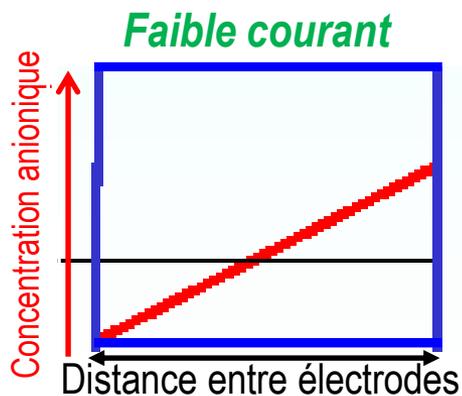
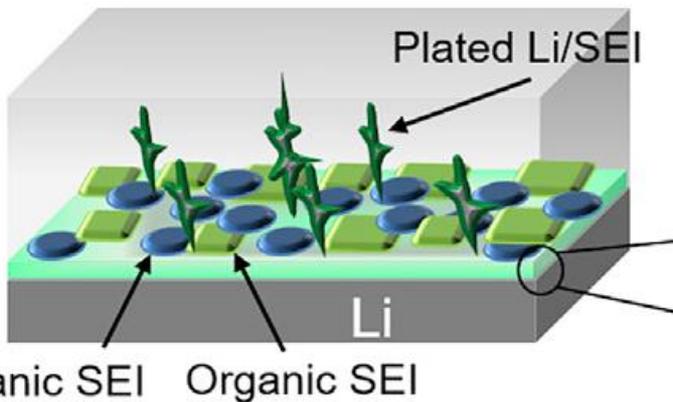


Origine des dendrites

: 2 théories

Non-uniformité de la SEI

Gradient de concentration associé à $t_{Li^+} < 1$

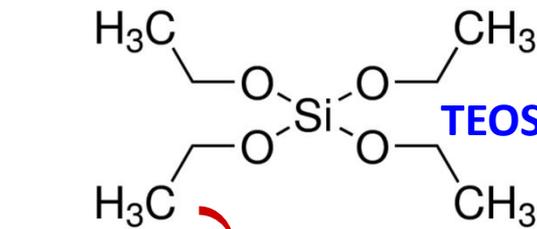
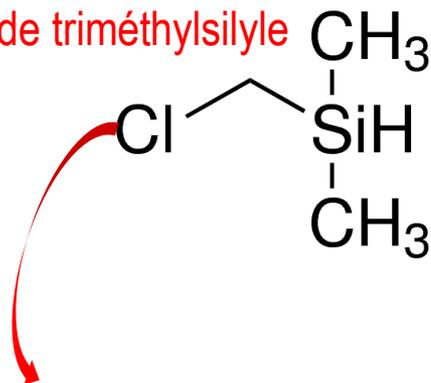




Protection de la surface du Li par l'application d'enduits

□ Traitement des surfaces par des molécules à base de Si

Chlorure de triméthylsilyle

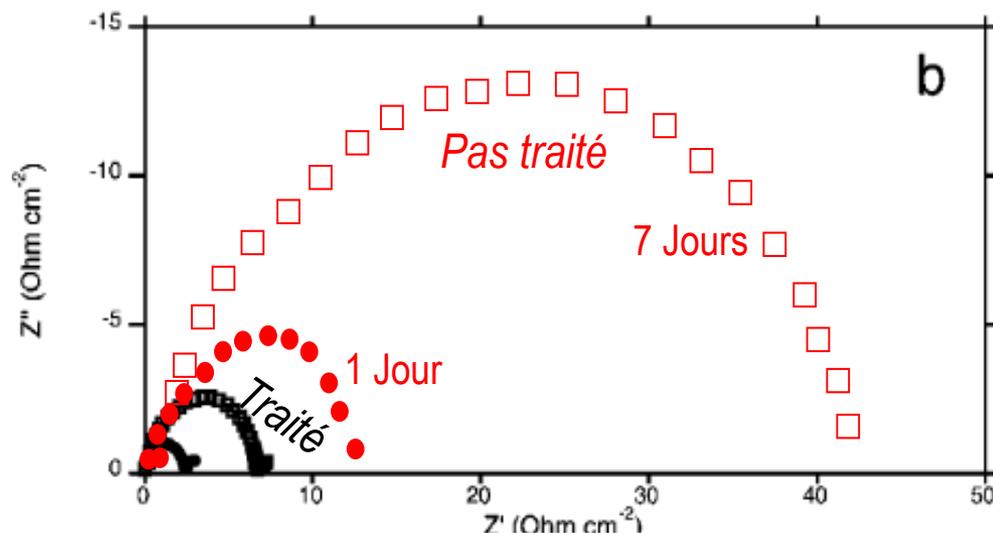
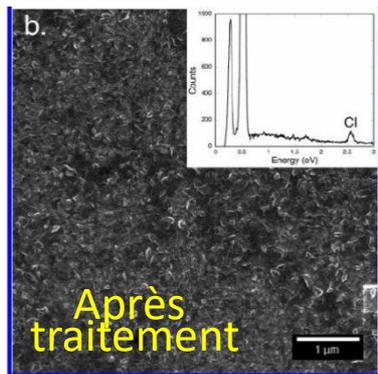
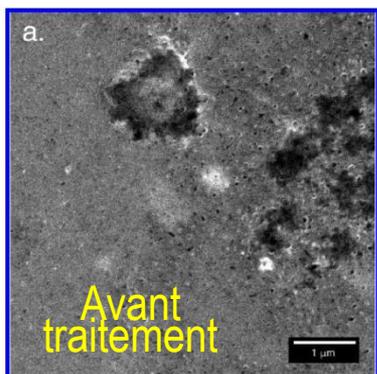
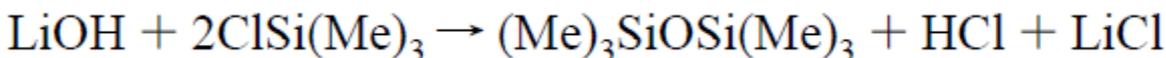
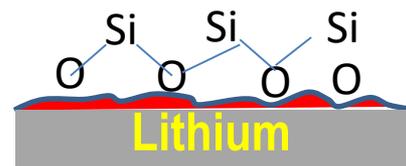


TEOS

Orthosilicate de tétraéthyle

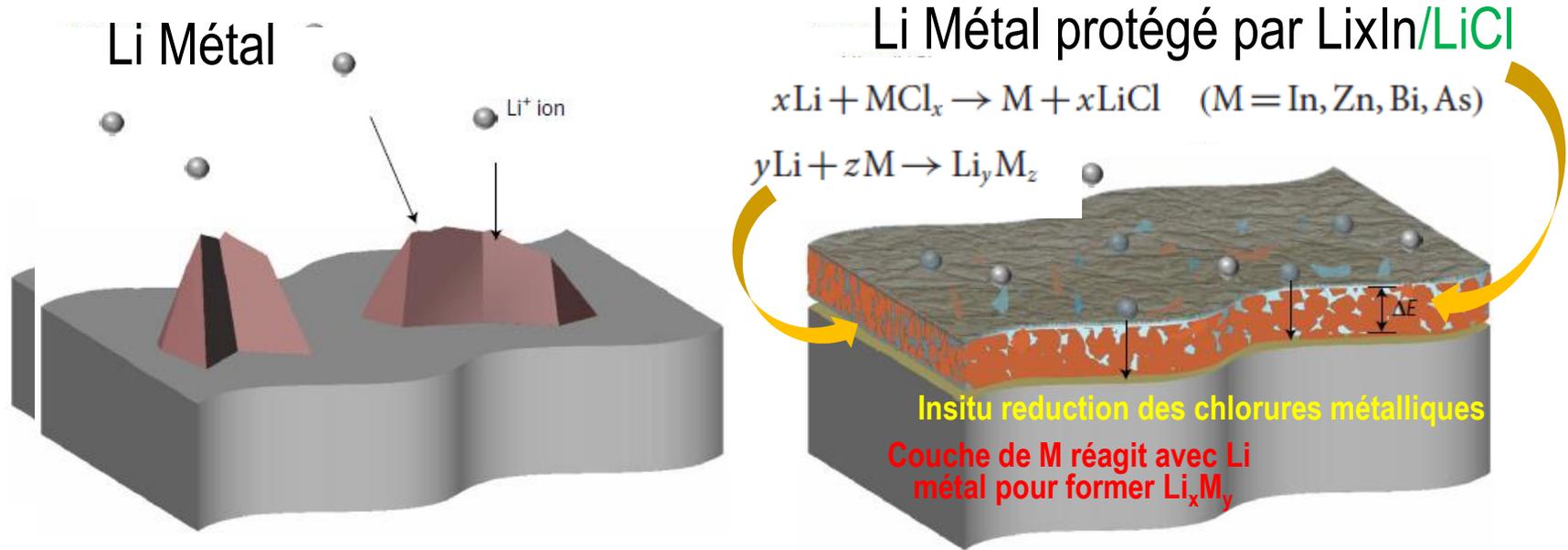
LiOH

Lithium



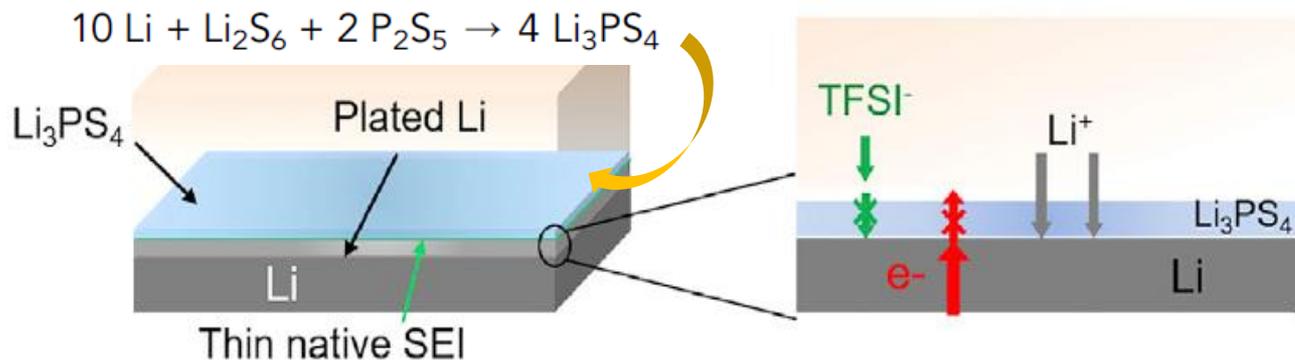
Protection de la surface du Li : suite

Protection par un alliage créé insitu



Protection in-vivo du Li

Addition de Li₂S₆ et P₂S₅ dans l'électrolyte (LiTFSI-DOL/DME)

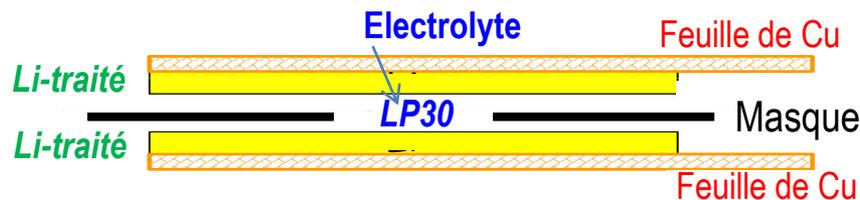


Réactivité du Li avec Li₂S₆ est plus élevée que celle du DME (2.3 V s. 1.7V), c'est donc La phase amorphe Li_xPS₄ qui se forme en premier

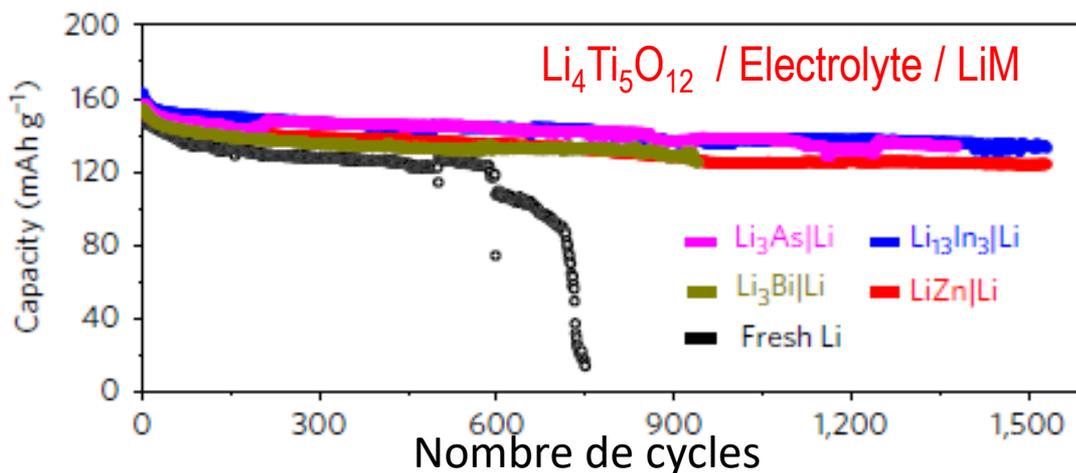
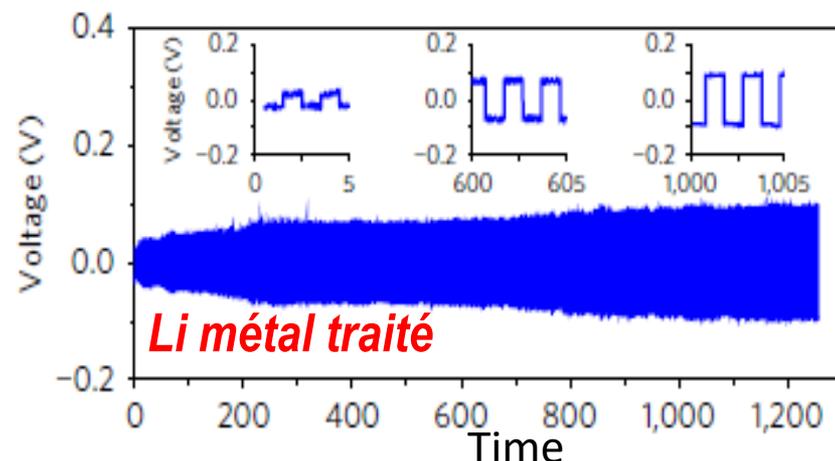
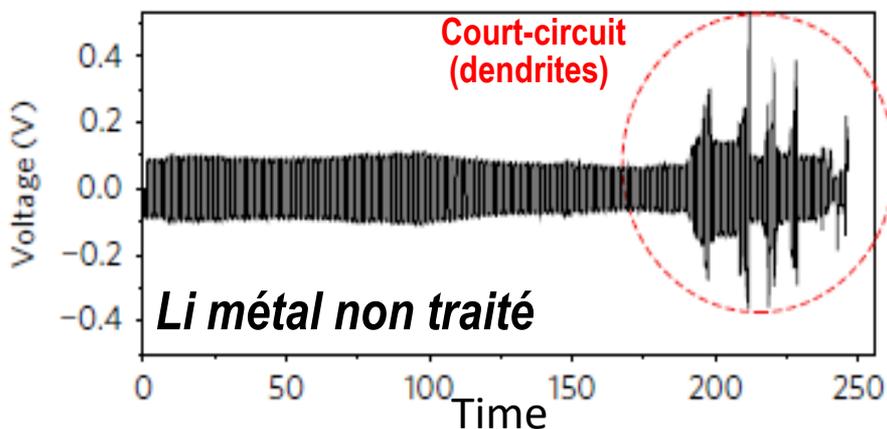


Bienfait de ces nouvelles approches pour l'électrode de Li: limitation des dendrites

Cellules symétriques



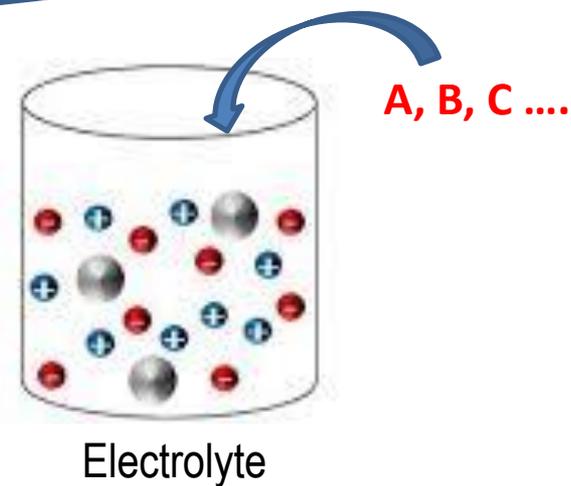
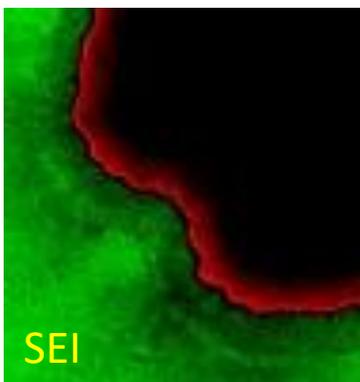
Cycles de dépôts et retraits du Li



Meilleur mais loin d'être la panacée



De l'approche d'enrobage à l'utilisation d'additifs pour modification de la SEI





Ajout d'additifs dans des électrolytes: Pourquoi ?

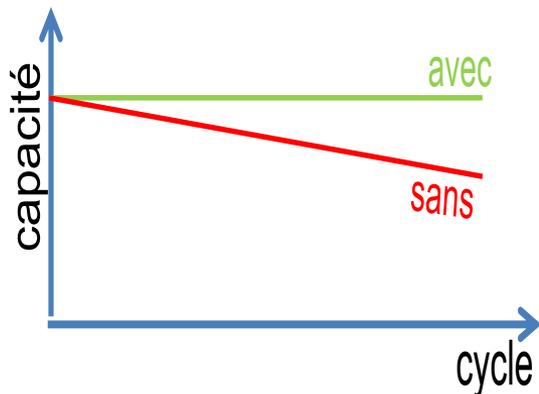
- Introduire une «**fonctionnalité**» ou un «**rôle**» **spécifique/ désiré** dans le système électrolytique

(Plusieurs **additifs séparés** voire des **additifs multifonctionnels**)

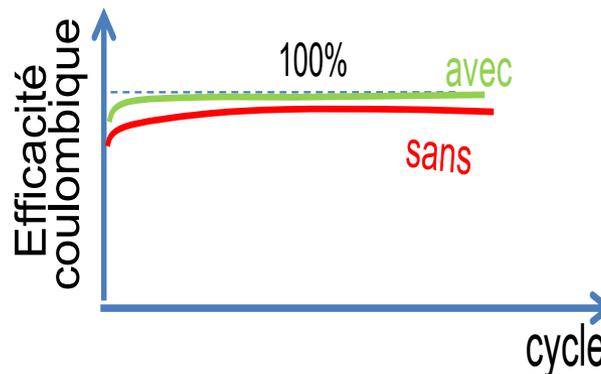
- Ajout en **faibles quantités** (quelques pour cent), afin de ne pas changer les propriétés principales de l'électrolyte

Additifs sont choisis pour une amélioration spécifique

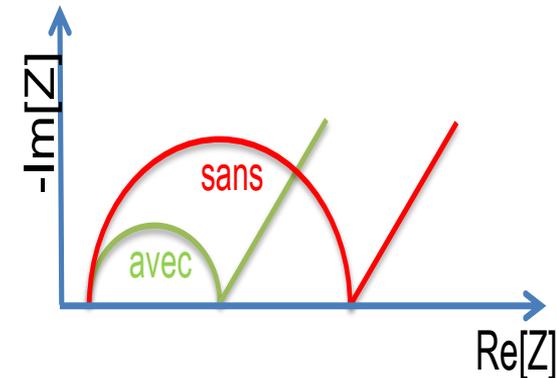
Performances



durée de vie



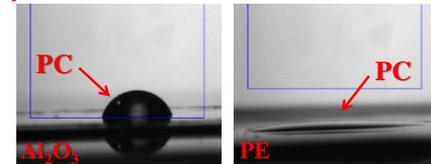
sécurité





Les additifs dans les électrolytes: une multitude de rôles ciblés

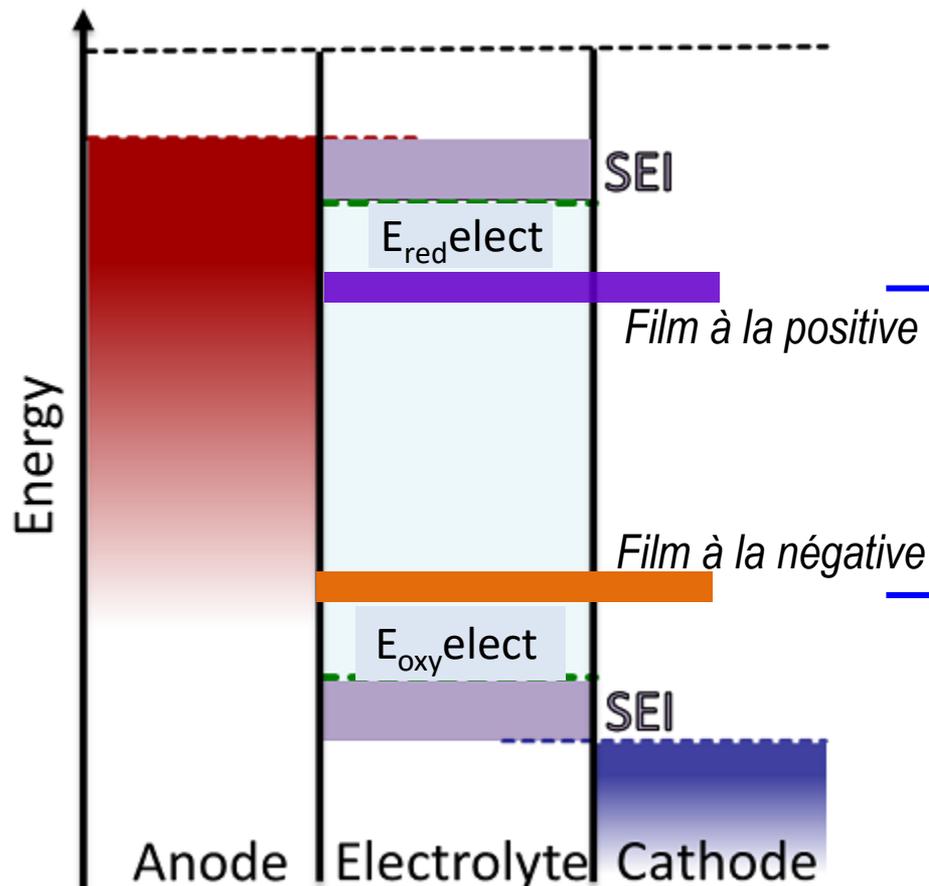
- ▶ Additifs électrolytiques pour la passivation anodique (SEI)
- ▶ Additifs électrolytiques pour une meilleure protection de la cathode
- ▶ Additifs électrolytiques pour un meilleur mouillage du séparateur
- ▶ Additifs électrolytiques pour l'ignifugation
- ▶ Additifs électrolytiques pour capturer des composants indésirables (ex:HF)
- ▶ Additifs électrolytiques pour la protection en surcharge
- ▶ Autres fonctions souhaitées: protection contre les sur-décharges, vieillissement ..



Batteries commerciales contiennent des électrolytes à base de plusieurs additifs
Nombreux, innombrables brevets et papiers !

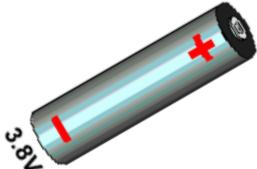


Stratégie sous-tendant l'approche des additifs



➡ Des additifs qui s'oxydent ou se réduisent avant la décomposition des solvants pour former préalablement un film conducteur ionique afin de limiter les réactions parasites à l'interface électrode /électrolyte

Approche théorique + Approche expérimentale

 + 

(LUMO et HOMO)
(Relations linéaires avec E_{red_elect} , E_{oxy_elect})

(Essais et erreurs)



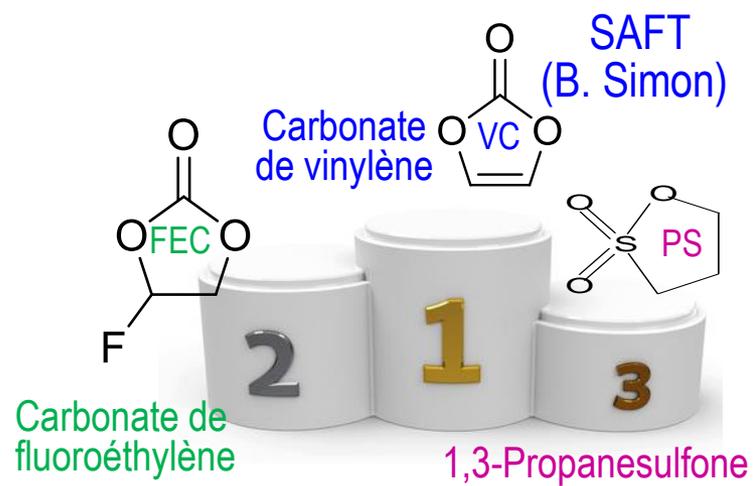
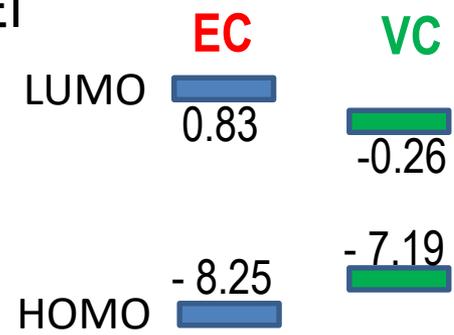
- ▶ Contrôle de l'épaisseur du dépôt ?
- ▶ Compatibilité chimique avec l'autre électrode ?
- ▶ Taux d'additif idéal ?



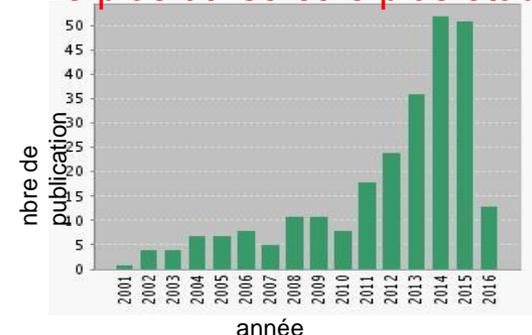
Choix d'additifs organiques pour l'électrode négative

HOMO-LUMO pour des molécules pouvant former une SEI

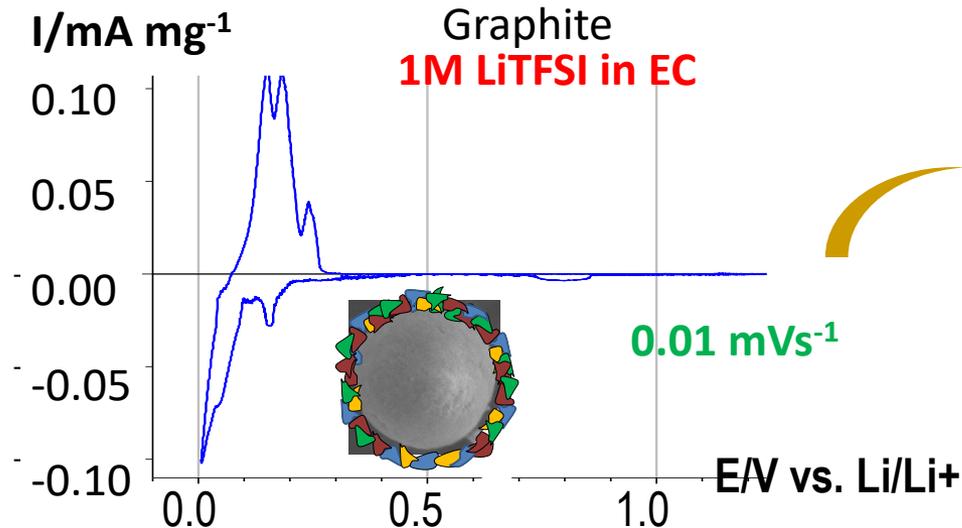
Material	HOMO (eV)	LUMO (eV)	BE(Li ⁺) (eV)	
			Gas	Solvent
(1) Vinylène carbonate	-7.19	-0.26	1.55	0.27
(2) Vinylethylene carbonate	-8.04	-0.84	1.74	0.32
(3) Phénylethylene carbonate	-7.42	-0.96	1.76	0.32
(4) Fluoroéthylene carbonate	-8.72	0.37	1.53	0.27
(5) Trifluorométhyl propylene carbonate	-8.76	0.36	1.53	0.27
(6) Succinic anhydride	-8.01	-1.03	1.42	0.23
(7) Maleic anhydride	-8.38	-3.41	1.31	0.19
(8) Phthalic anhydride	-8.17	-2.86	1.49	0.19
(9) 1,3-Benzodioxol-2-one	-7.08	-1.09	1.54	0.22
(10) Methyl benzoate	-7.33	-1.48	1.61	0.25
(11) α-Bromo-γ-butyrolactone	-7.76	-1.10	1.65	0.18
(12) Methyl chloroformate	-8.53	-0.40	1.27	0.17
(13) Vinyl acetate	-7.09	-0.53	1.46	0.25
(14) Allyl methyl carbonate	-7.64	-0.24	1.51	0.24
(15) Ethylene sulfite	-8.00	-0.77	1.55	0.27
(16) Propane sultone	-8.29	0.37	1.53	0.06
(17) Propene sultone	-8.12	-1.55	1.53	0.06
(18) Butane sultone	-8.57	0.71	1.54	0.02
(19) Propylene sulfite	-7.96	-0.71	1.60	0.28
(20) Butylene sulfite	-7.81	-0.61	1.65	0.28
(21) Dimethyl sulfite	-7.63	-0.32	1.53	0.24
(22) Diethyl sulfite	-7.39	-0.27	1.79	0.32
(23) Glycolide	-8.15	-0.83	1.38	0.26
(24) Dimethyl glycolide	-7.91	-0.75	1.46	0.25
(25) Tetraméthyl glycolide	-7.67	-0.58	1.55	0.26
(26) N-acetyl caprolactam	-7.21	-0.81	1.57	0.22
(27) Succimide	-7.35	-0.80	1.51	0.29
(28) 2-Vinylpyridine	-6.70	-1.47	1.56	0.19
(29) 2-Cyanofuran	-7.19	-1.57	1.53	0.23
(30) Methyl cinnamate	-6.69	-2.03	1.70	0.27
(31) Vinyl ethylene sulfite	-7.83	-0.96	1.59	0.27
(32) Chloroéthylene carbonate	-8.79	-0.43	1.51	0.25
(33) Fluoro propane sultone	-8.75	0.29	1.37	-0.02
Ethylene carbonate (EC)	-8.25	0.81	1.70	0.33
Propylene carbonate (PC)	-8.16	0.83	1.68	0.33



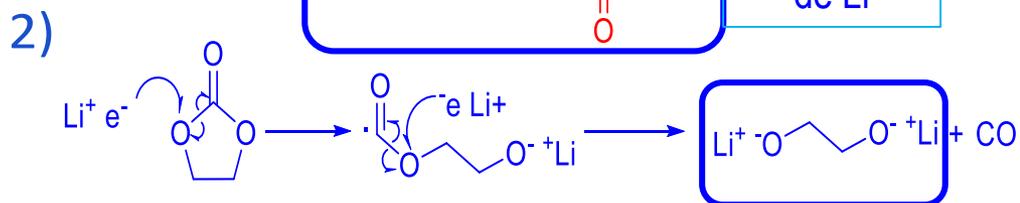
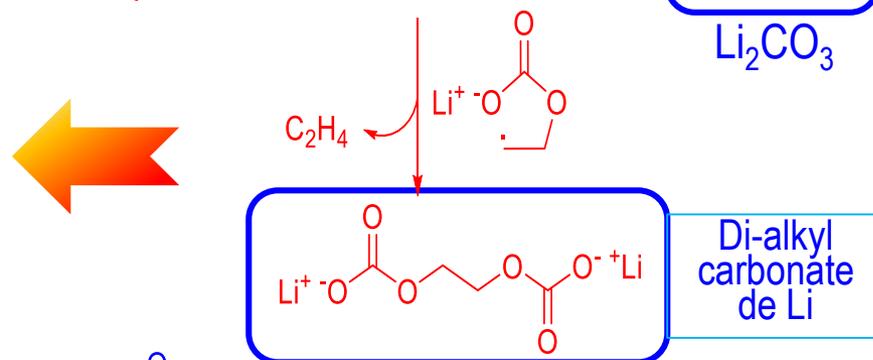
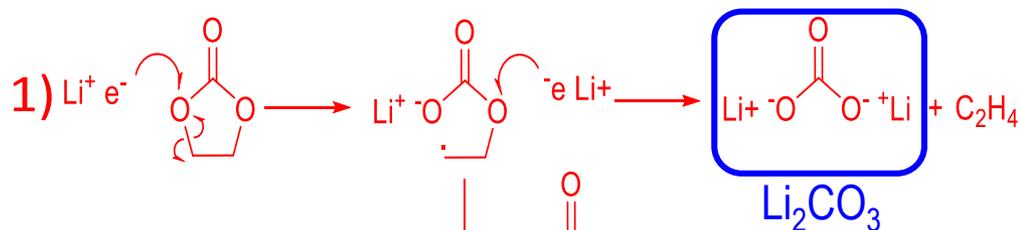
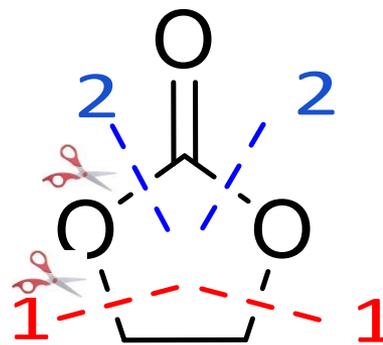
Le plus utilisé et le plus étudié



Produits de décomposition pouvant se former dans une cellule graphite/EC/Li



Carbonates cycliques



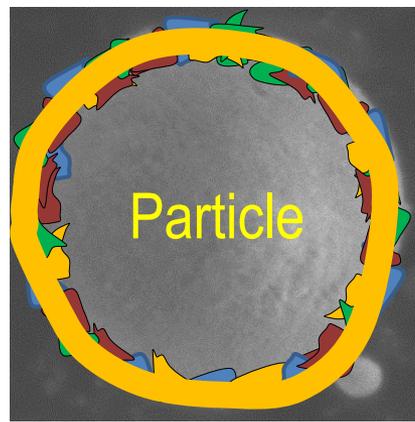
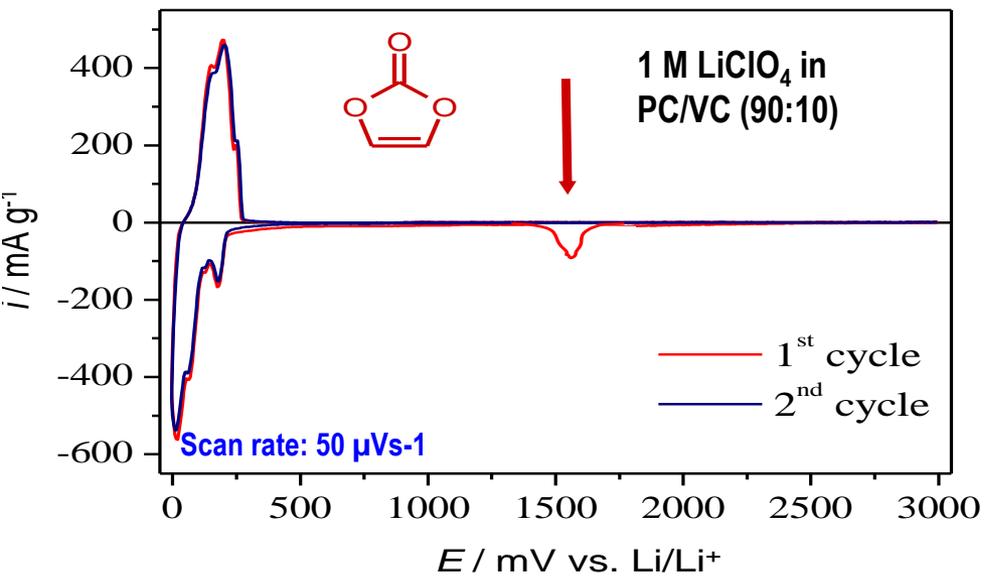
Produits de décomposition se forment d'autant plus à bas potentiel sur des surfaces non protégées

Mono-anions plus solubles que les di-anions

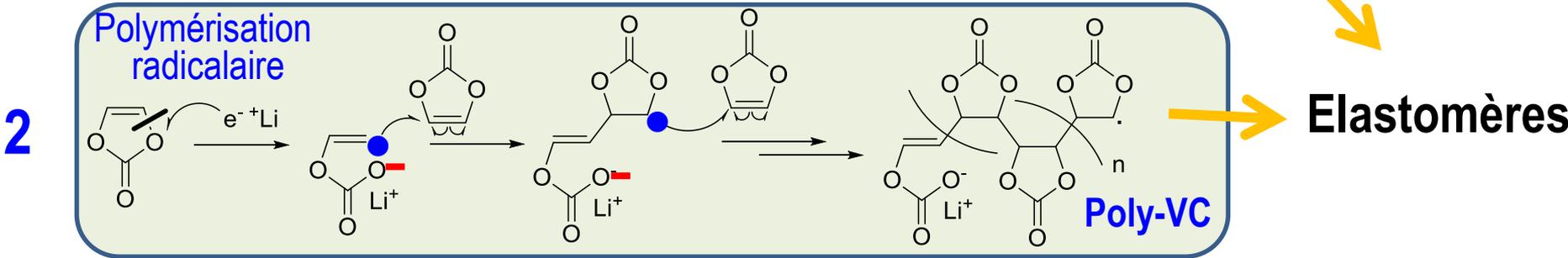
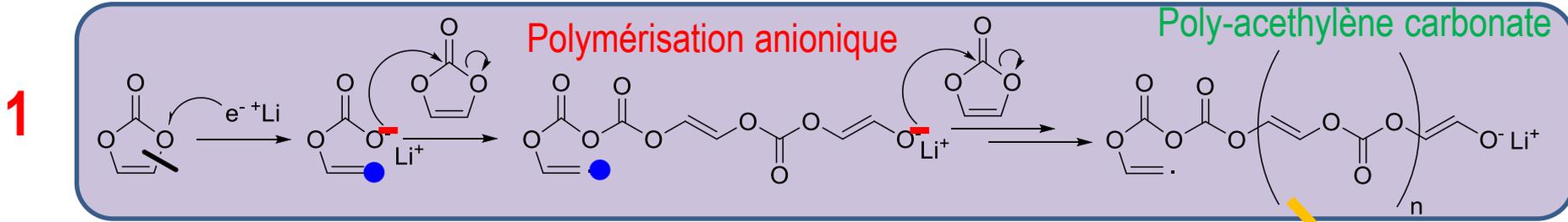
Solubilité des espèces formées dépend du cation également



En quoi la présence de VC va-t-elle changer la donne ?



- ▶ SEI plus homogène
- ▶ plus fine
- ▶ Plus isolante.
- ▶ Meilleure tenue mécanique





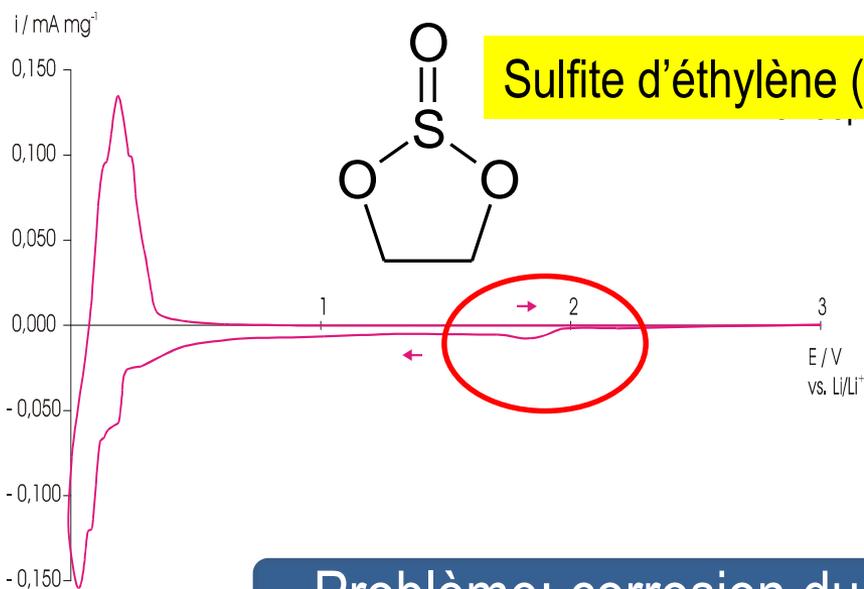
Additifs contenant S comme hétéro-élément

Ce sont souvent des dérivés de carbonates cycliques et linéaires et autres composés carbonés ("analogues du soufre")

Sulfures: S_x^{2-} , **SO₂**, **Sulfites:** Sulfite d'éthylène, de propylène, sulfites de di-méthyl, di-éthyl and de benzyl, **Thiocarbonates:** S,S-dialkyl dithiocarbonates ethylene trithiocarbonate

Principe de fonctionnement

- Décomposition réductive basée sur le fait que S dans un état d'oxydation élevé peut être réduit (Ex: S^{4+} dans les sulfures et SO_2) (bénéfiques pour la SEI)



Electrolyte: 1 M $LiClO_4$ in PC/ES (95:5 v/v).
Graphite: TIMREX® KS 6.
Scan rate = 0.05 $mV s^{-1}$.

Problème: corrosion du collecteur de courant ?



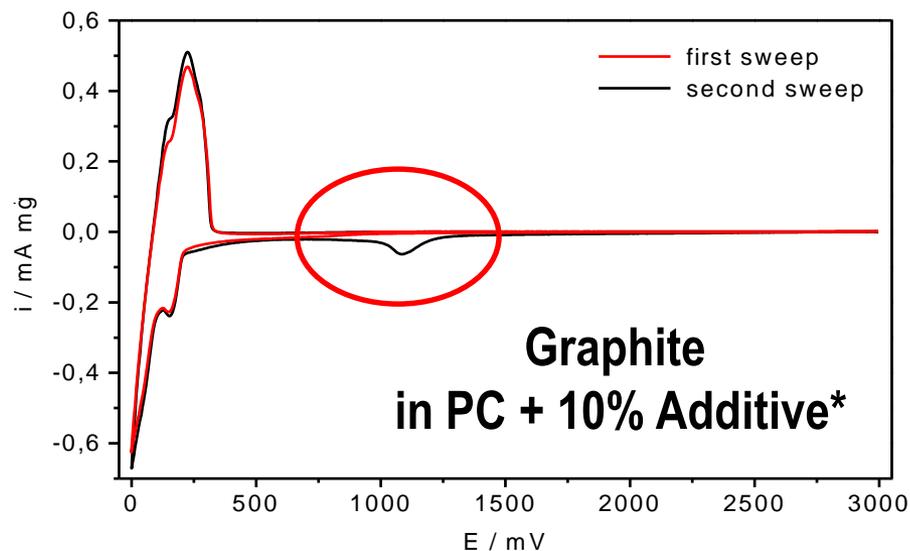
Additifs contenant (F, Cl, Br) comme hétéro-éléments

Très souvent ce sont des composés dérivés de carbonates cycliques ou linéaires

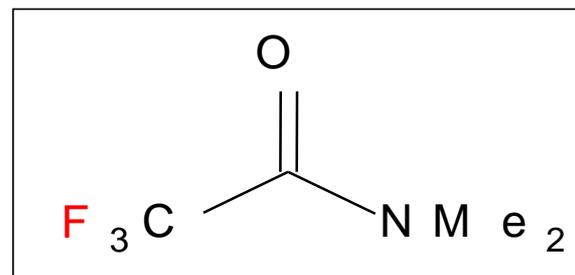
Chloro ethylene carbonate, Trifluoropropylene carbonate, Fluoro ethylene carbonate, Bromo butyrolactone, 4,5-dichloro ethylene carbonate, Partially fluorinated linear carbonates, partially fluorinated ethers (1995), urethanes, and acetamides.

Principe de fonctionnement

► Décomposition réductive pour formation de Li-X (bénéfique pour la SEI)



N,N-dimethyl trifluoro acetamide
(DTA)

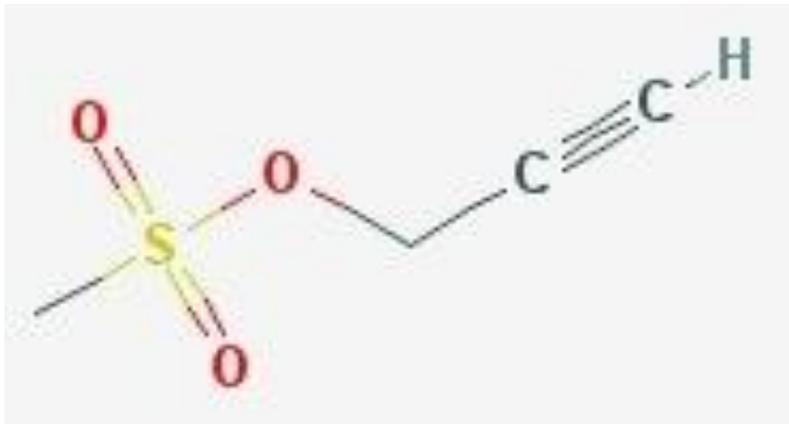


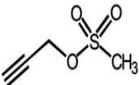
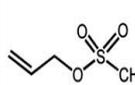
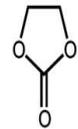
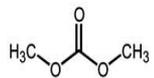
Les composés Cl et Br sont susceptibles d'être oxydés au potentiel des cathodes

Additifs à base de triple liaison $C\equiv N$

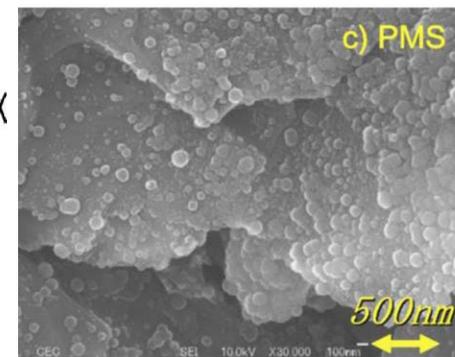
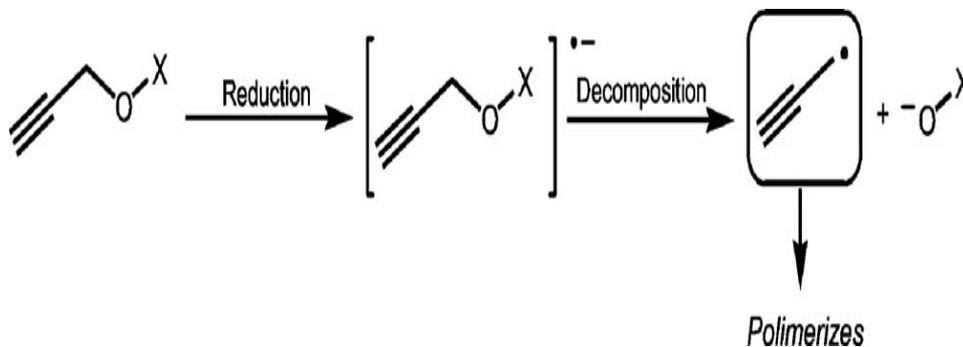
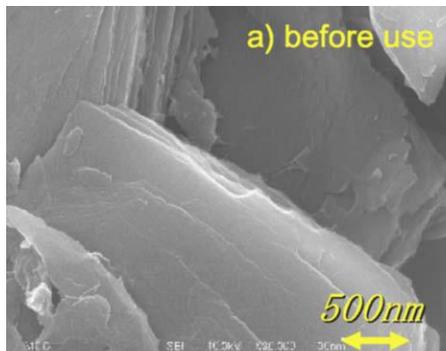


Propargyl methanesulfonate PMS



Compound				
	PMS	AMS	EC	DMC
LUMO / eV	-0.22	-0.12	1.18	1.05
HOMO / eV	-10.88	-10.27	-11.78	-11.62
Red. Pot. / V vs Li/Li ⁺	1.24	1.31	0.75	-
Ox. Pot. / V vs Li/Li ⁺	6.21	5.65	6.00	-

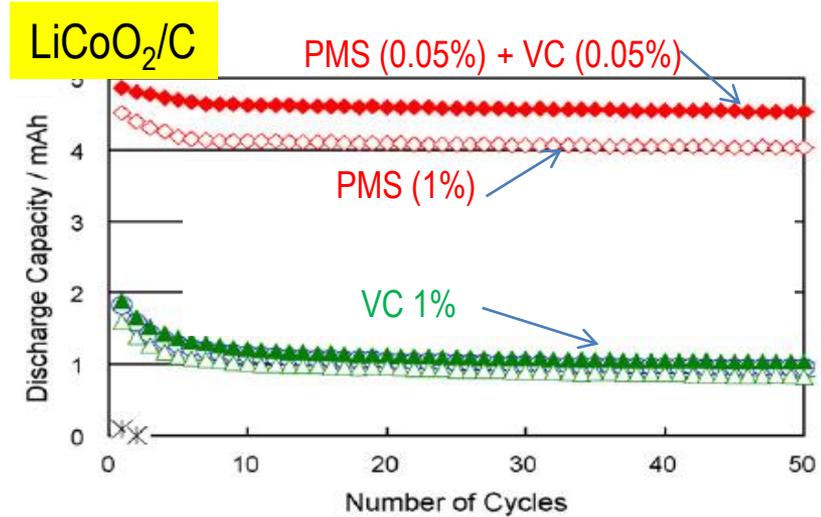
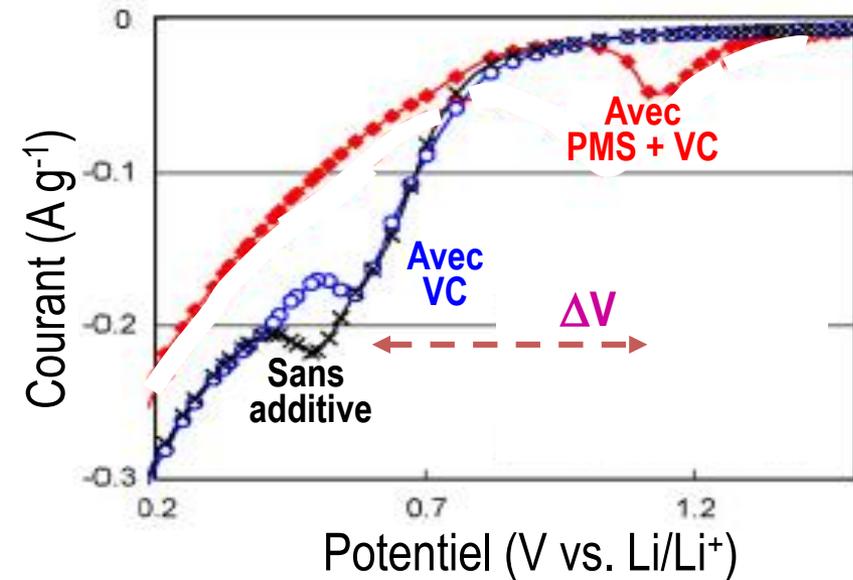
Formation d'un élastomère par polymérisation



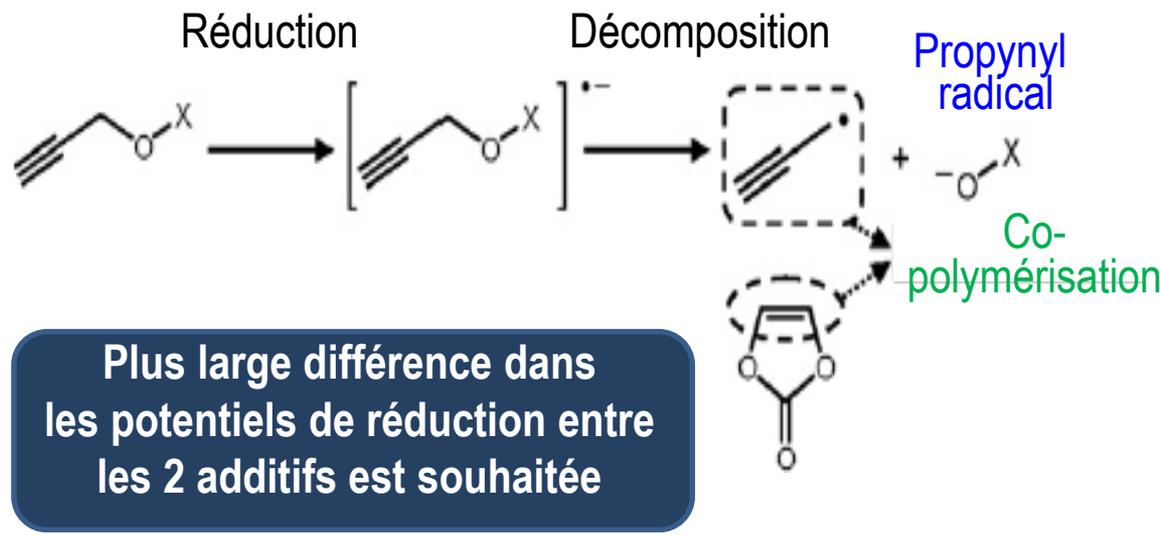
Effet bénéfique des triples liaisons par rapport aux doubles liaisons sur l'homogénéité et l'épaisseur de la couche

Synergie positive au niveau des additifs: Quelques règles empiriques

➤ Ajout combiné d'additifs différents à liaison triple (PMS) et à liaison double (VC)

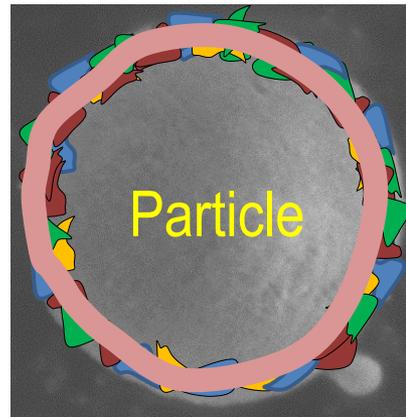


Additives		SEI thickness/(Å)	
PMC	-	43	
PMS	-	28	
Without additive		31	Plus mince
	VC	32	
PMS	VC	17	
VA	VC	20	Plus dense
AMS	VC	36	





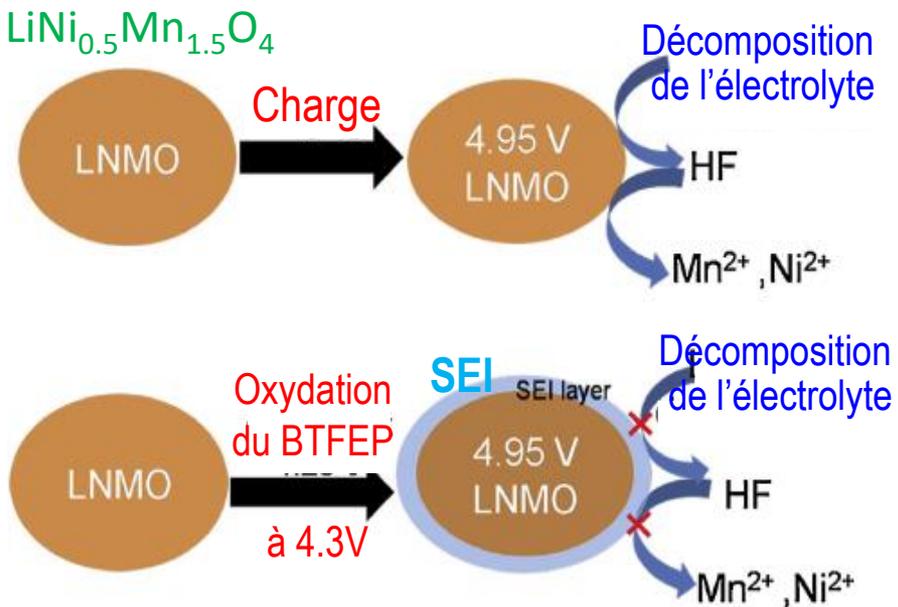
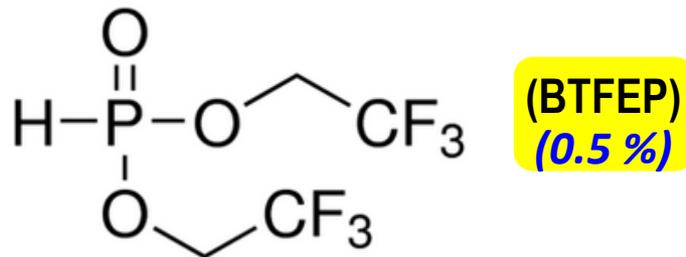
De la protection des anodes à celle des cathodes via la formation de films minces par oxydation d'additifs



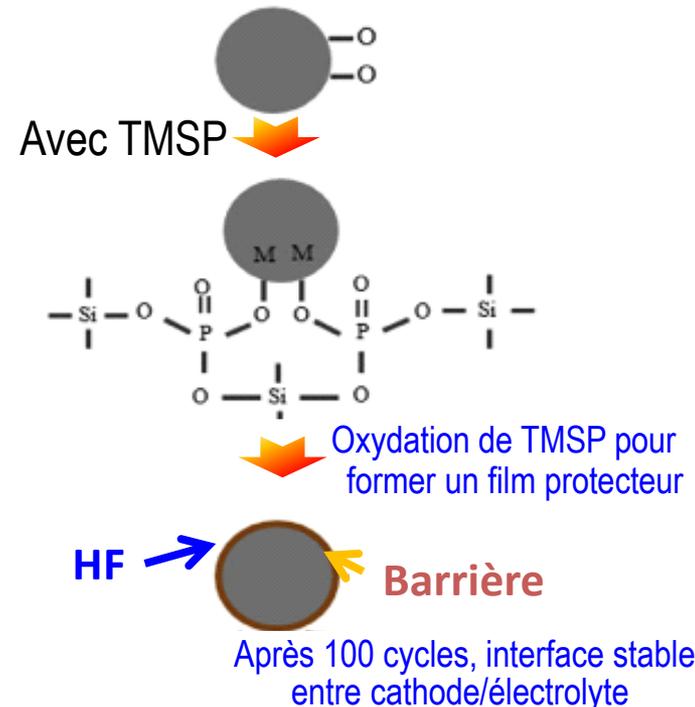
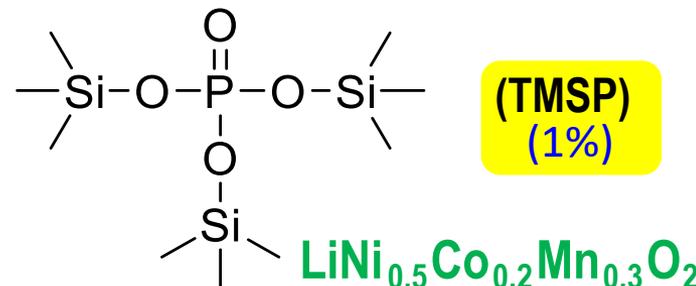


Enrobage via la décomposition in-situ d'additifs

□ Bis(2,2,2-trifluoroethyl) phosphite



□ Utilisation du Tris(triméthylsilyl)phosphate



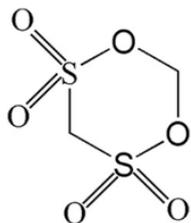
Maximum d'efficacité est fonction de l'épaisseur de la couche.



Enrobage via la décomposition in-situ d'additifs: avantages pour des potentiels > à 4.2V

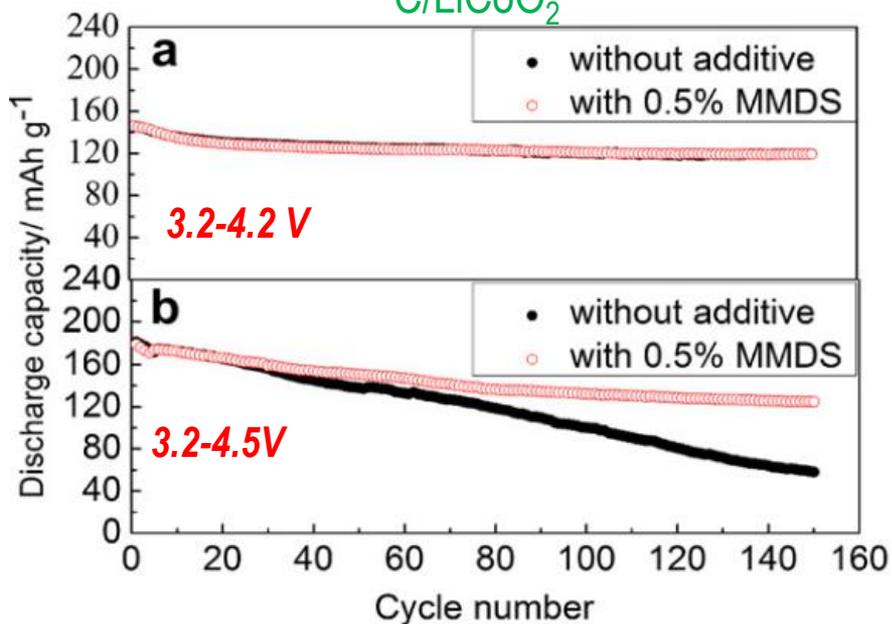
□ Methylene methanedisulfonate

EC/EMC (1/2) LiPF₆ 1M C / LiCoO₂



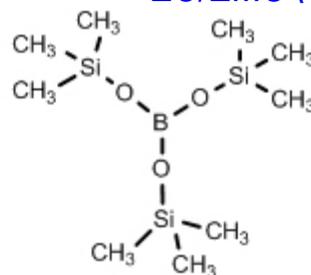
MDS
(0.5%)

C/LiCoO₂



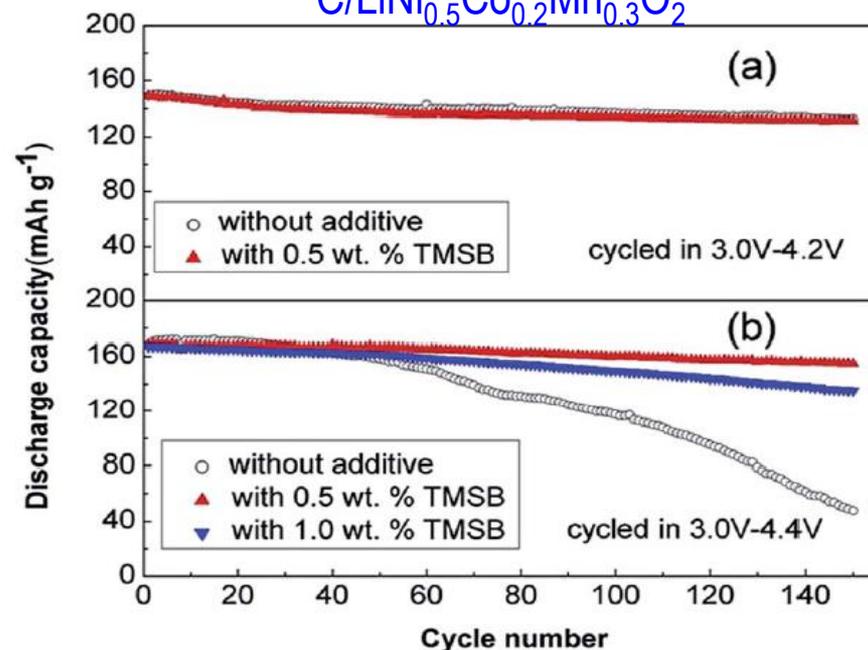
□ Tris(trimethylsilylborate)

EC/EMC (1/2) LiPF₆ 1M C / LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂



TMSB
(0.5%)

C/LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂



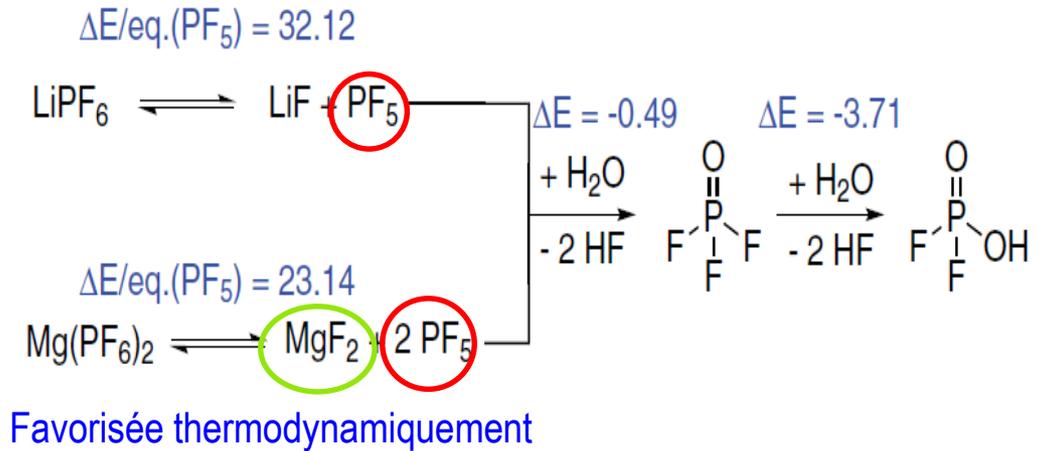
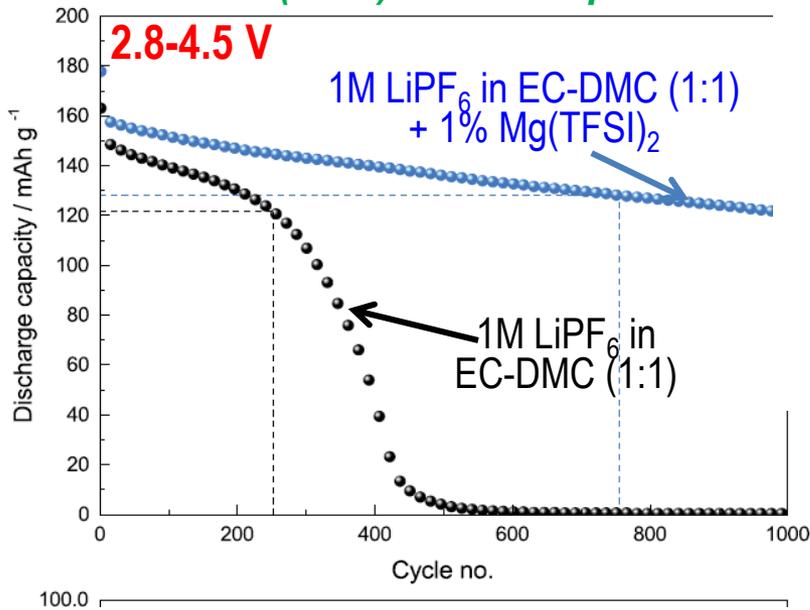
Importance du potentiel atteint et de la concentration

Un additif efficace à base de Mg pour des batteries à ions Lithium à haut potentiel

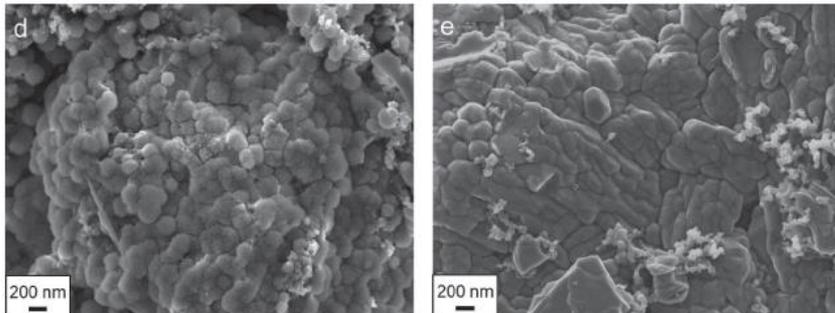


Utilisation du magnésium bis- (trifluoromethanesulfonyl)imide de $(\text{Mg}(\text{TFSI})_2)$

NMC(1/1/1) Elect./Graphite



➡ Additif à base de Mg favorise l'hydrolyse de PF_6^-

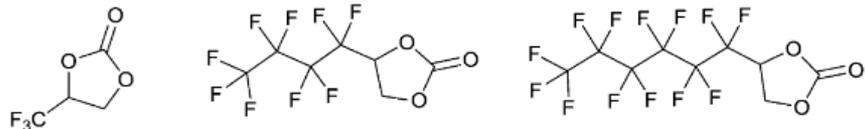


La formation d'espèces oxygénées (PF_xO_y^-) s'avère cruciale pour la formation et stabilisation d'une SEI



Enrobage via la décomposition *in-situ* d'additifs:

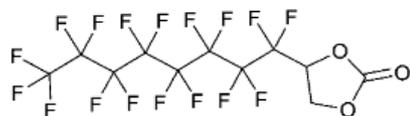
➤ $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_{1-x-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ (Dissolution du Co au dessus de 4.2V)



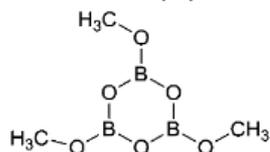
(77) TFM-EC

(78) PFB-EC

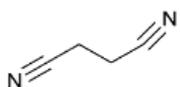
(79) PFH-EC



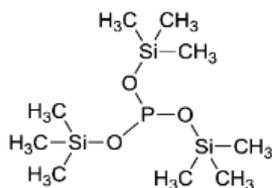
(80) PFO-EC



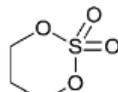
(81) TMOBX



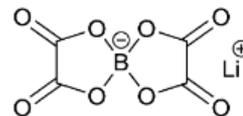
(82) SN



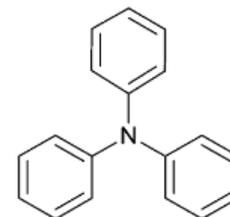
(83) TTSPi



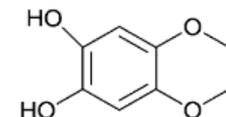
(84) TMS



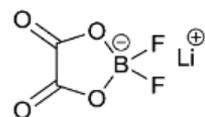
(85) LiBOB



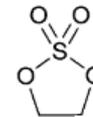
(86) Ph₃N



(87) BDOD



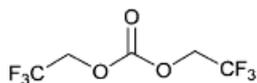
(88) LiDFOB



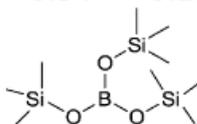
Structure des additifs contenant des groupes halogènes, azotes, phosphores, sulfures et silicium

Structure des additifs contenant des groupes fluorine, bore, soufre, azote, phenyl et oxalate

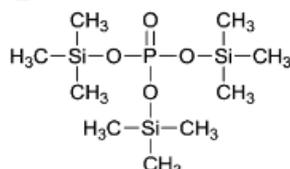
➤ $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$: Li-rich NMC



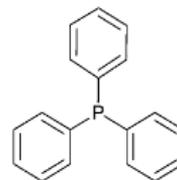
(90) DFDEC



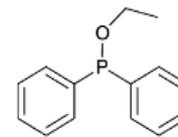
(91) TMSB



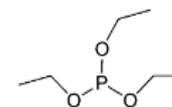
(92) TMSP



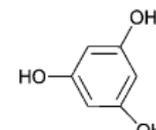
(93) TPP



(94) EDP



(95) TEP



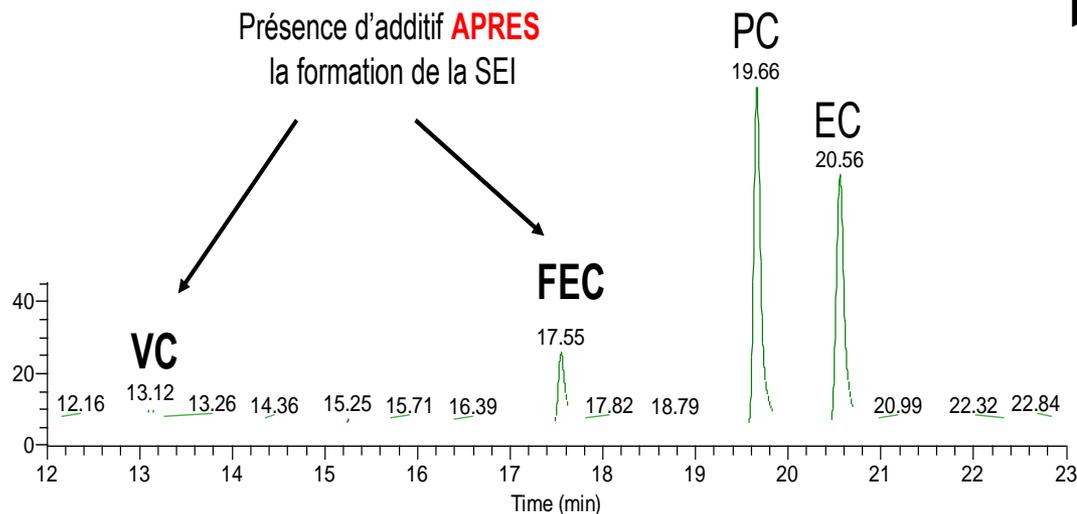
(96) THB

Pas de consensus, peu de mécanisme et surtout des approches essais erreurs peu souvent reproduites



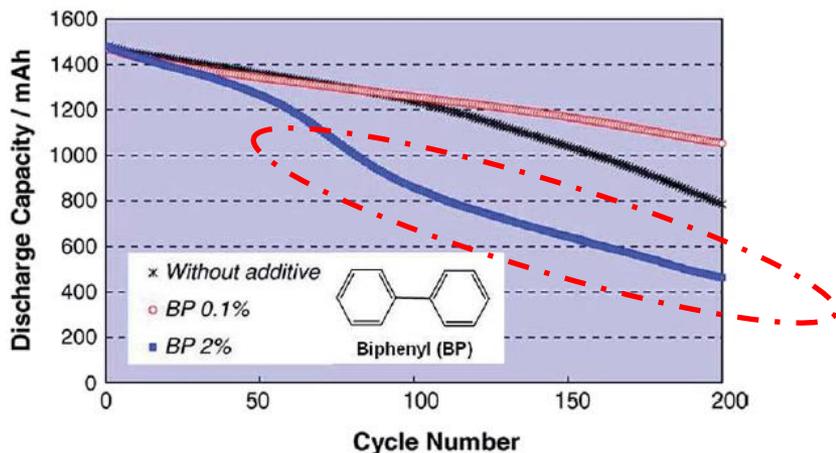
Pourquoi des concentrations en additifs limitées ?

❑ Larges ajouts de VC ou FEC



- ▶ Formation de la SEI self-limitée (concentration bien déterminée)
- ▶ Additifs en excès susceptibles d'être oxydés à l'électrode positive

❑ Larges ajouts de BP



	Film thickness(Å)
Without additive	45
BP 0.1wt. %	68
BP 2wt. %	217



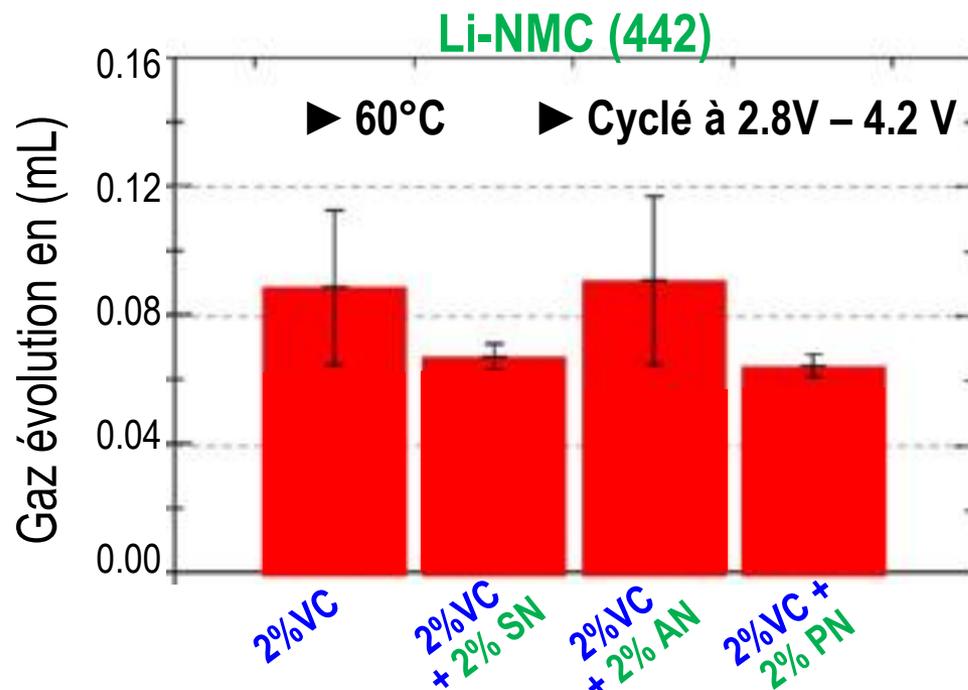
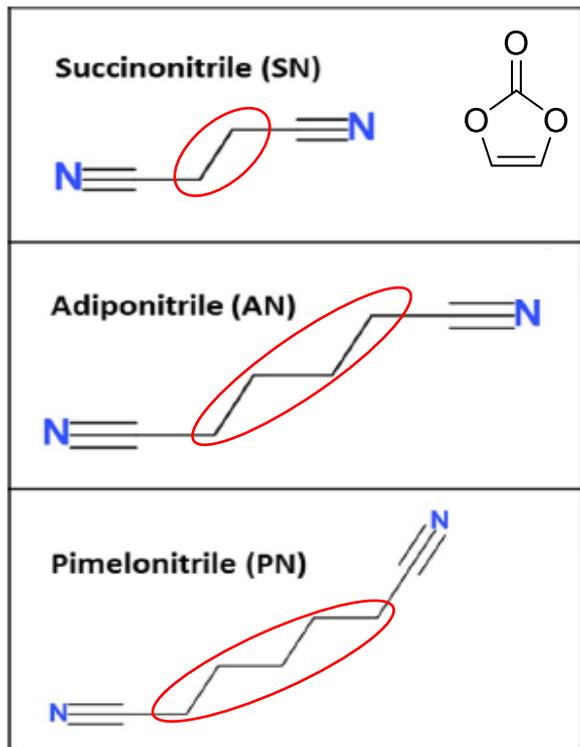
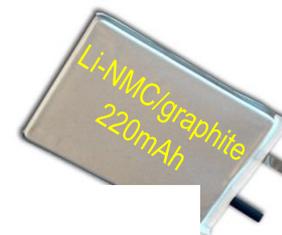
Démarche pour trouver l'électrolyte optimal: quelques règles mais surtout des expériences

Le matériau d'électrode d'aujourd'hui $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (111, 622)

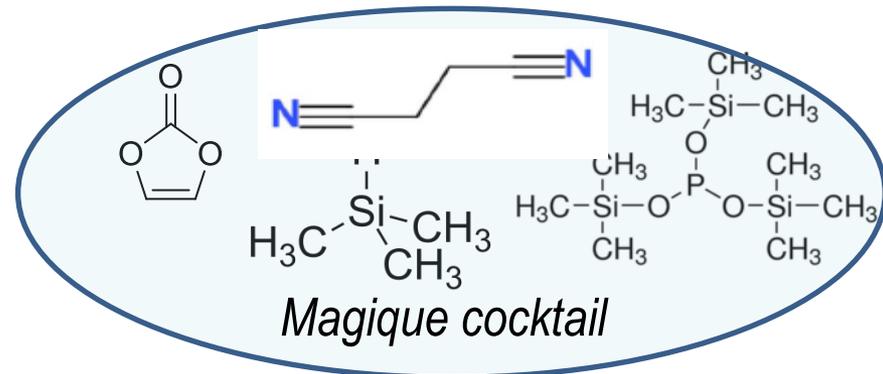
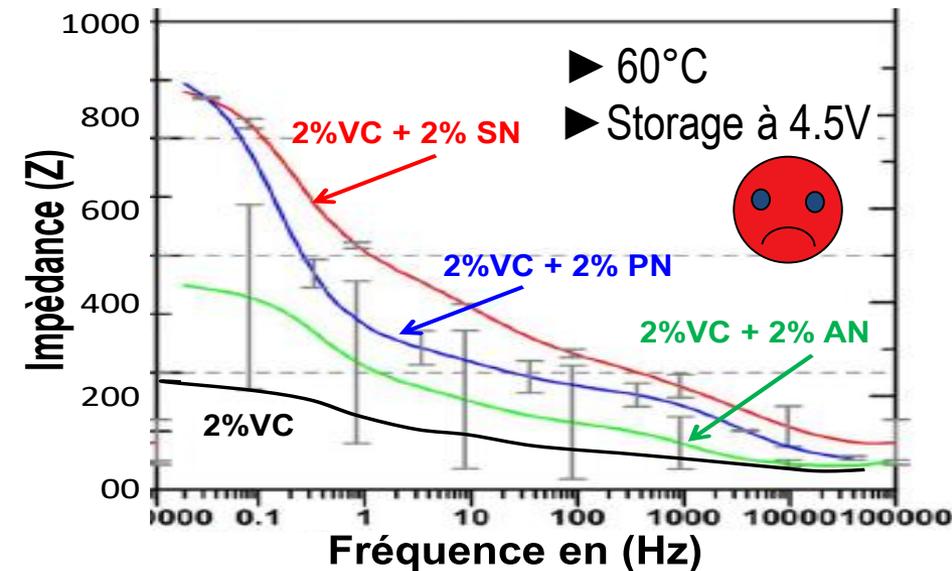
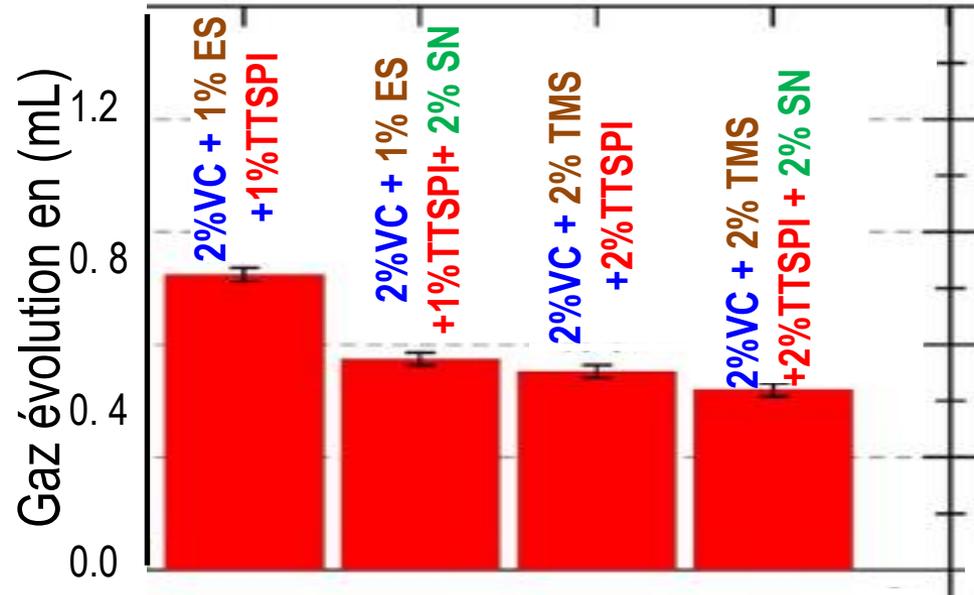
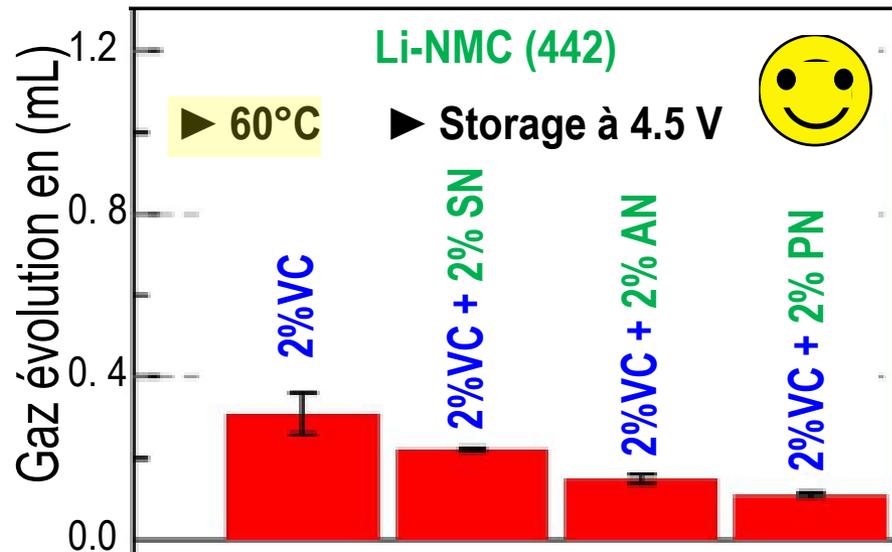
Objectif: stabiliser ce système jusqu'à 4.5, 4.6V pour augmenter la densité d'énergie malgré le risque de dissolution du Co pour $E > 4.2\text{V}$.

Quel électrolyte fonctionnel devons-nous utiliser ?

(Synergie entre additifs comportant triple et double liaisons)



Trouver la formulation gagnante pour des Li-ions: Coupure à 4.6V

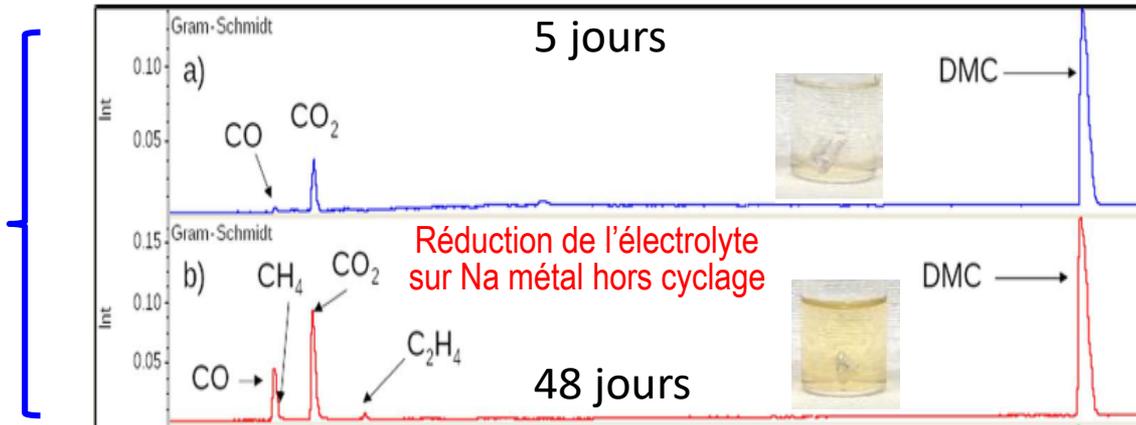


L'optimisation d'un électrolyte fonctionnel est un travail de longue haleine et fastidieux



Du lithium-ion au sodium-ion: Le rôle des additifs est clé ?

EC DMC NaPF₆
+
Na Métal



Li Métal
(EC-DMC +
LiPF₆)



48 jours
Pas
d'évolution

Réactivité différente des électrolytes avec le sodium : plus faible acidité du Na⁺ vs. Li⁺ et plus grande solubilité des espèces Na-organiques formées

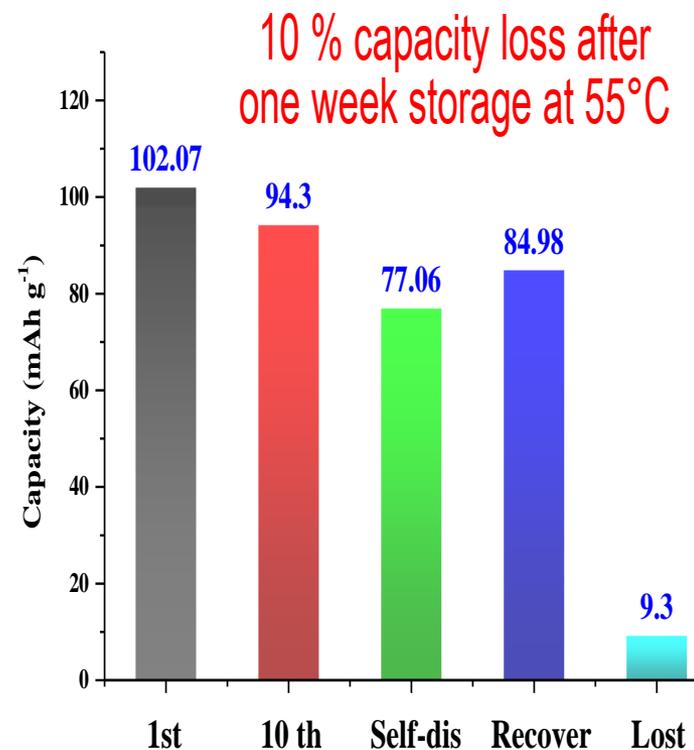
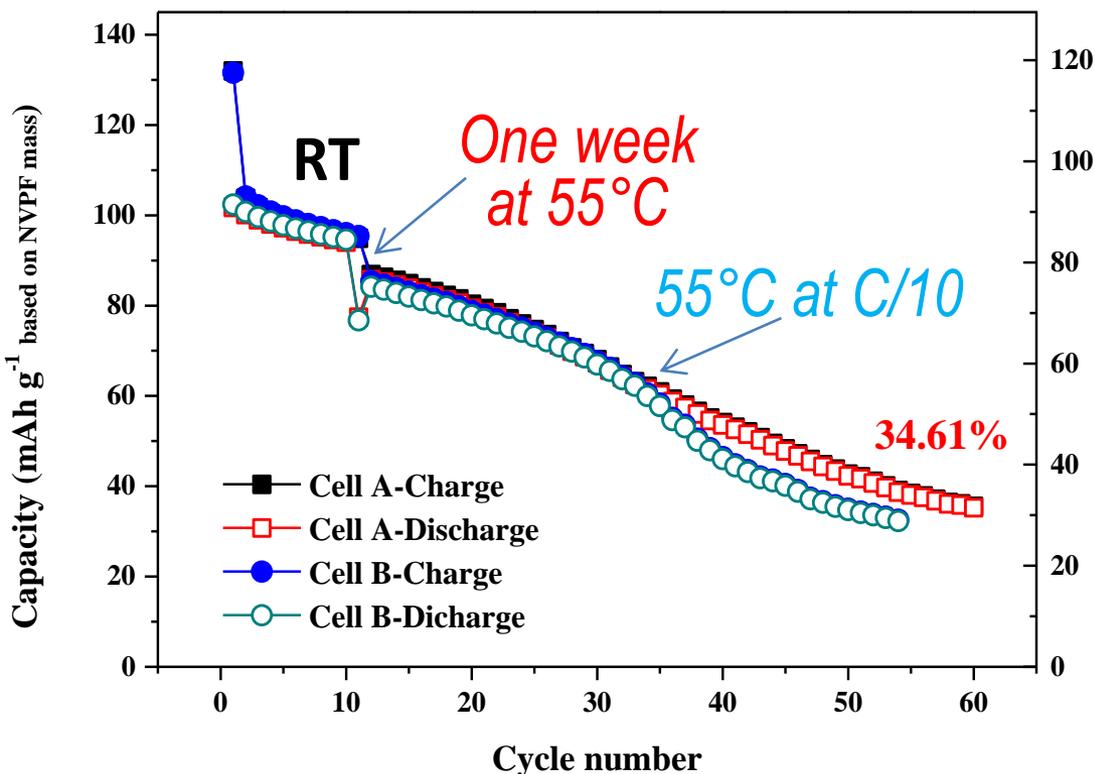


Performances à hautes températures: médiocres

$\text{Na}_3\text{V}_2((\text{PO}_4)_2\text{F}_3 \parallel \text{NaPF}_6 \text{ in PC/EC/DMC} \parallel \text{C}$



ELECTROLYTE: 1M NaPF6 in EC/DMC=1/1



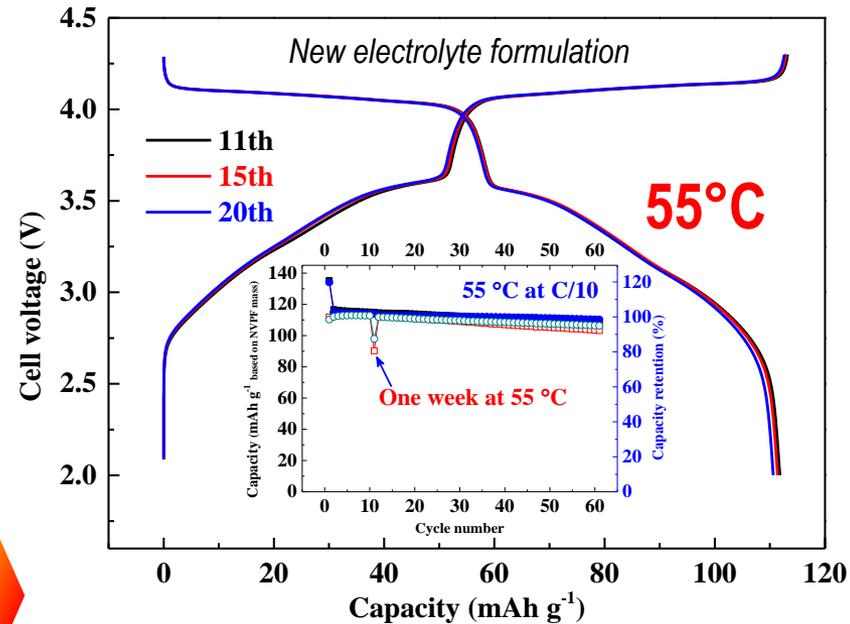
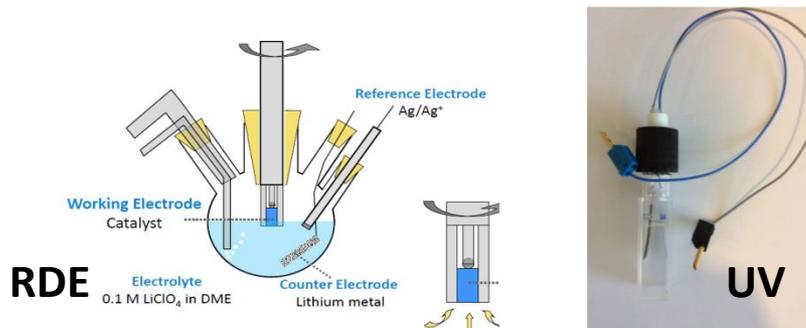
Cyclage + autodécharge à 55°C sont médiocres

Confection d'un nouvel electrolyte pour Na-ion cells



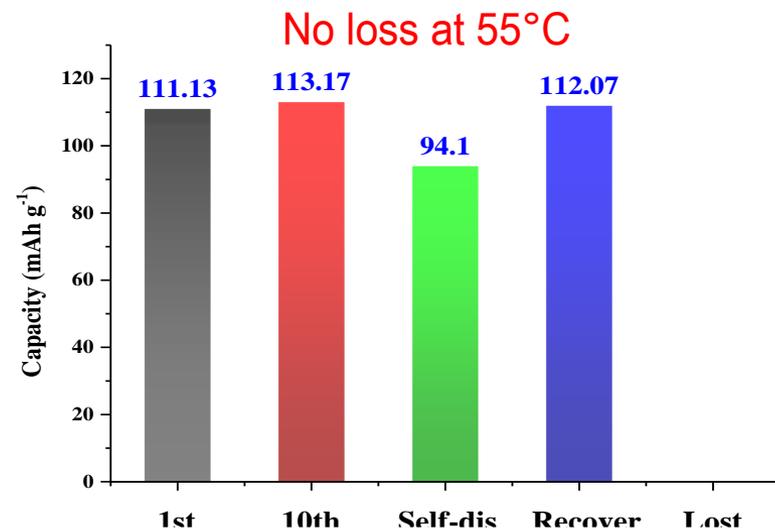
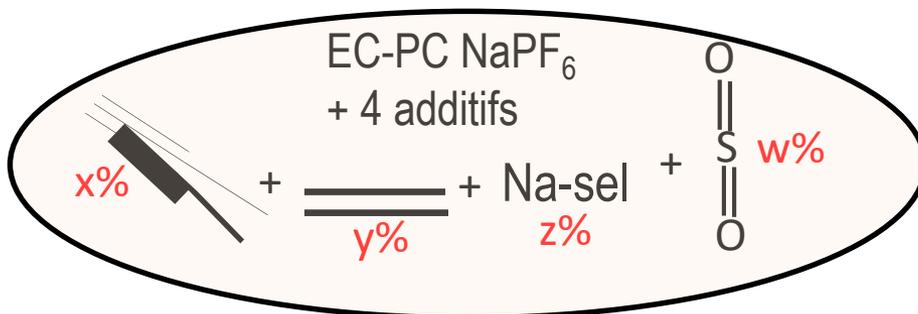
Retour au fondamental

- Identifier les produit de décomposition et comprendre leurs mécanismes de formation



Développer un électrolyte fonctionnel

- S'inspirer des lois empiriques établies pour le Li est essentiel; + de nombreuses itérations





Résumé partiel additifs

➤ Des additifs bien choisis apportent une valeur ajoutée considérable dans les performances.

→ Capacité, puissance, durée de vie, sécurité

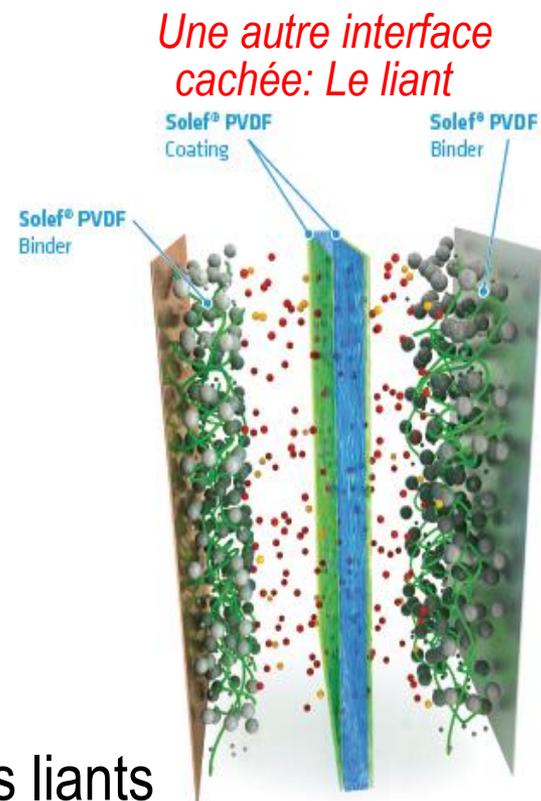
➤ Le choix est un cauchemar car domaine de recherche trop empirique.

→ Aspect théorique (LUMO-HOMO) limité

→ Recours à l'expérience "Essais-Erreurs"

➤ Complexité est due à la sensibilité des mécanismes de nucléation/croissance de la SEI à la nature de l'électrode, électrolyte, voire des liants

➤ Recours à la chimie combinatoire/robotique



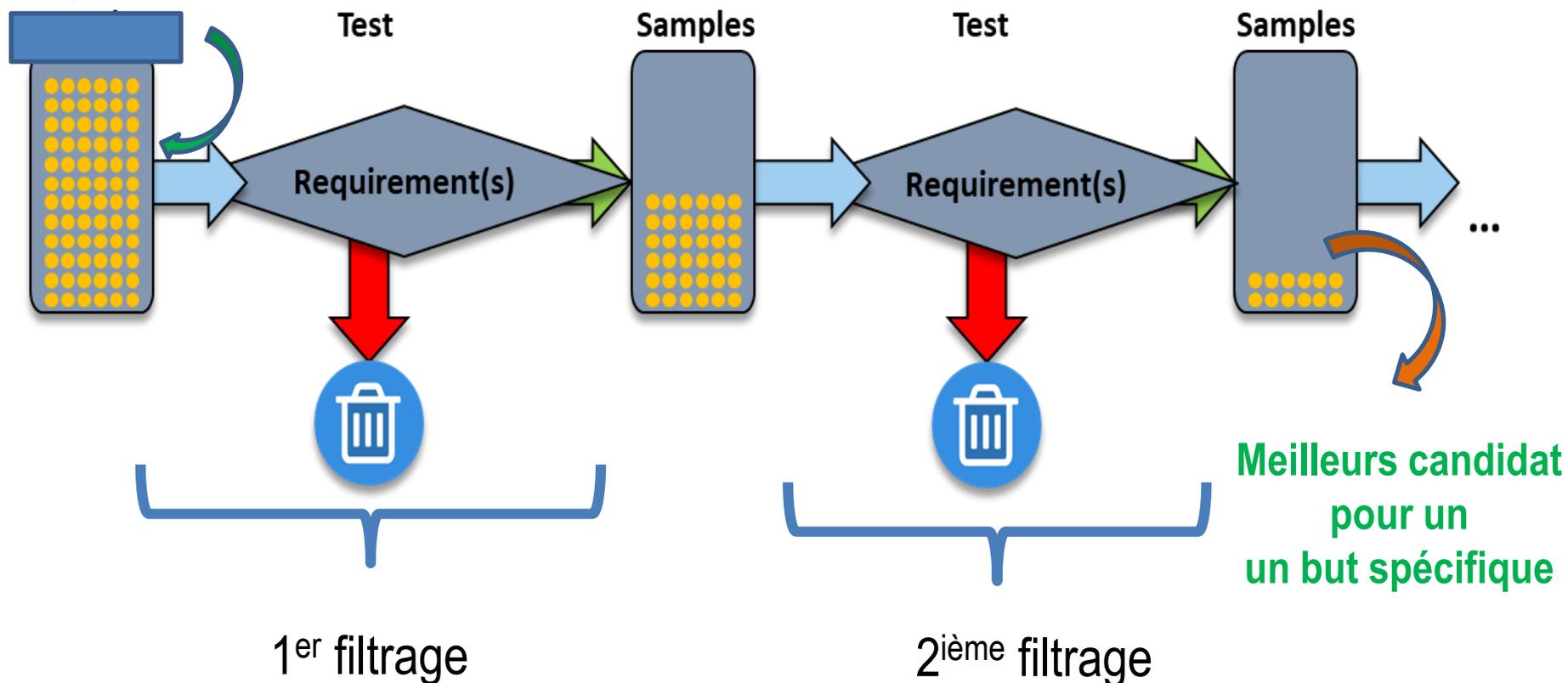


Principe du dépistage à haut débit

- ❑ Sélection d'électrolytes sur l'ensemble d'exigences préalablement choisies et sélectionnées pour une fonction spécifique



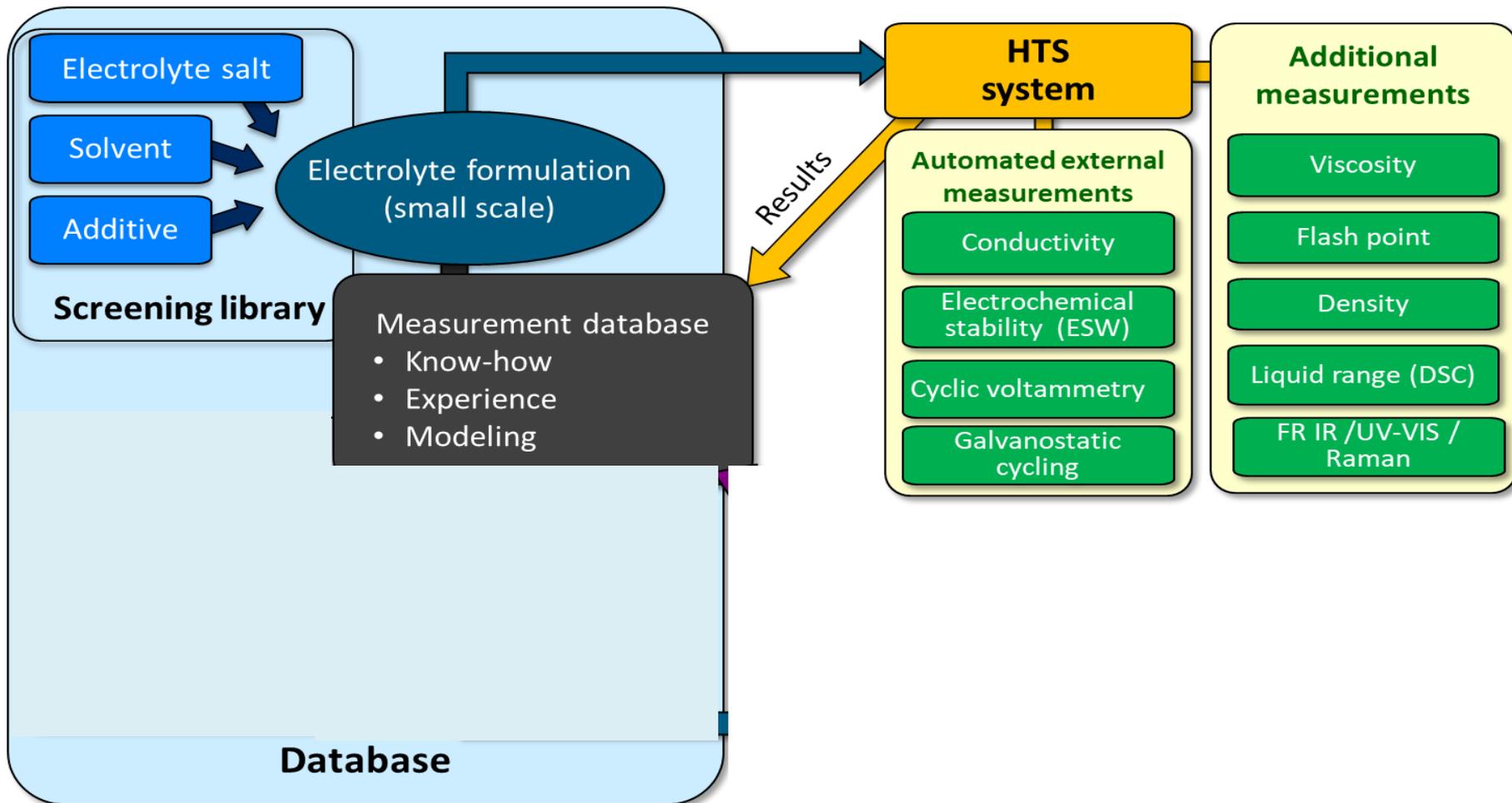
Echantillons avec A,B, C..



Sélection rapide d'électrolytes adéquats pour de nouvelles chimies



Formulation rapide et systématique d'électrolytes liquides avancés





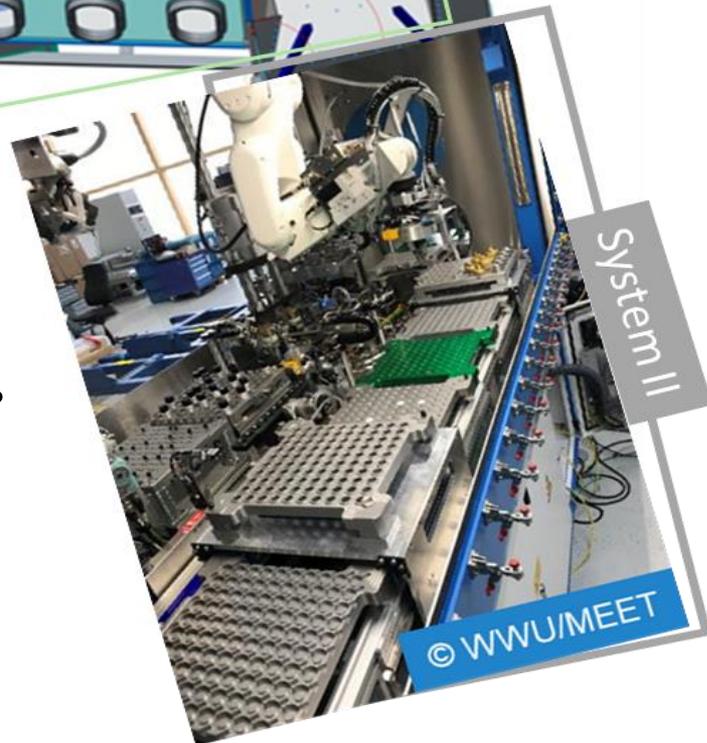
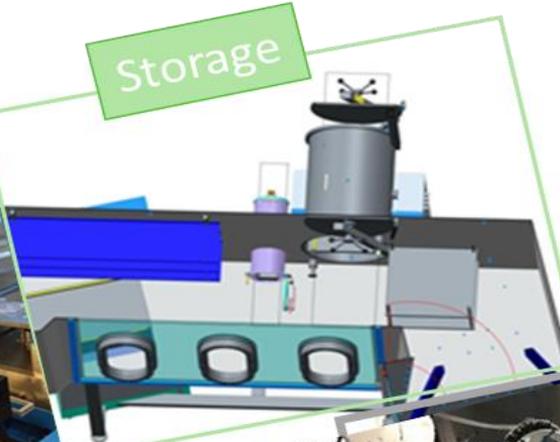
Un aperçu du High "Throughput Screening System" développé à Munster (Allemagne)



meet



Storage



- Formulation d'électrolytes
(100 par jour)
- Assemblage de cellules
Boutons à 2 voire 3
Électrodes
(100 par jour)



Merci pour votre attention

Alexander Kuhn, Professeur : Institut des Sciences Moléculaires, UMR, CNRS, 5255 Groupe Nanosystèmes Analytiques "Bordeaux INP"

Electrochimie sans fil pour des applications en micro- et nanotechnologie

