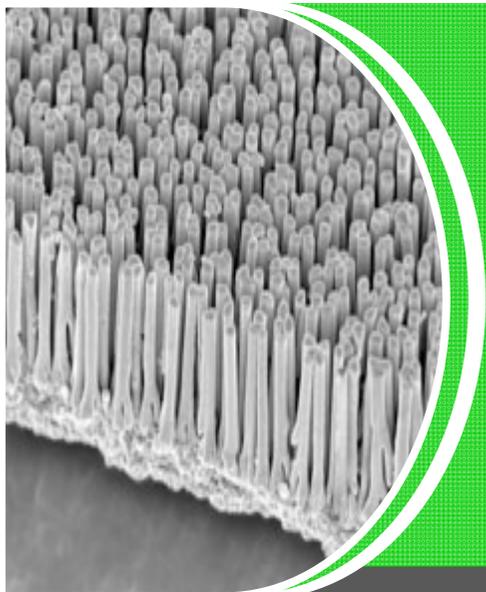




COLLÈGE
DE FRANCE
— 1530 —

Chaire **Développement durable**
Environnement, Énergie et Société

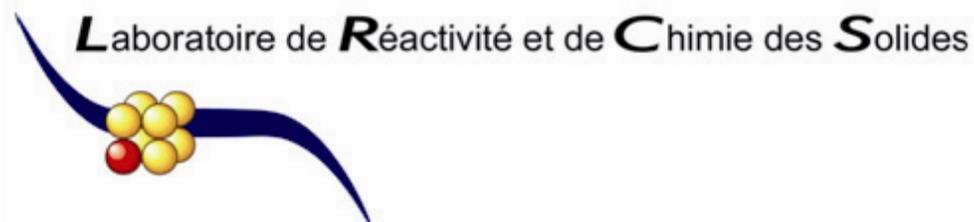
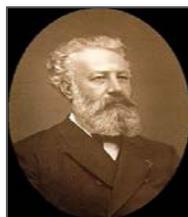
Chaire annuelle – Année académique 2010-2011

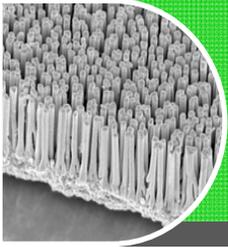


Matériaux organiques/polymères dans le
contexte des accumulateurs à ions Li
pour un développement durable

9 Février 2011

Prof. Jean-Marie Tarascon





Avancée des cours:



Synthèse de matériaux pour l'énergie

- Aspects expérimental et théorique

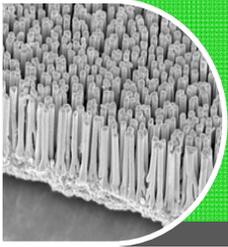


Histoire des accumulateurs et des Supercondensateurs



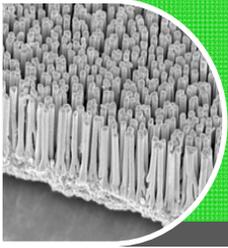
La technologie Li-ion dans le cadre du développement durable: rôle des polymères et aspects de recyclage

Contexte développement durable: Les accumulateurs Li-ion



Électrodes Inorganiques basées sur des métaux

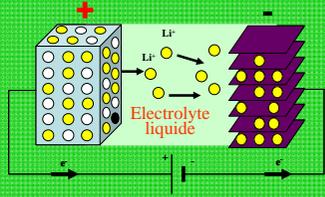
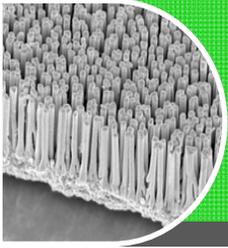




Les accumulateurs Li-ion « inorganiques »

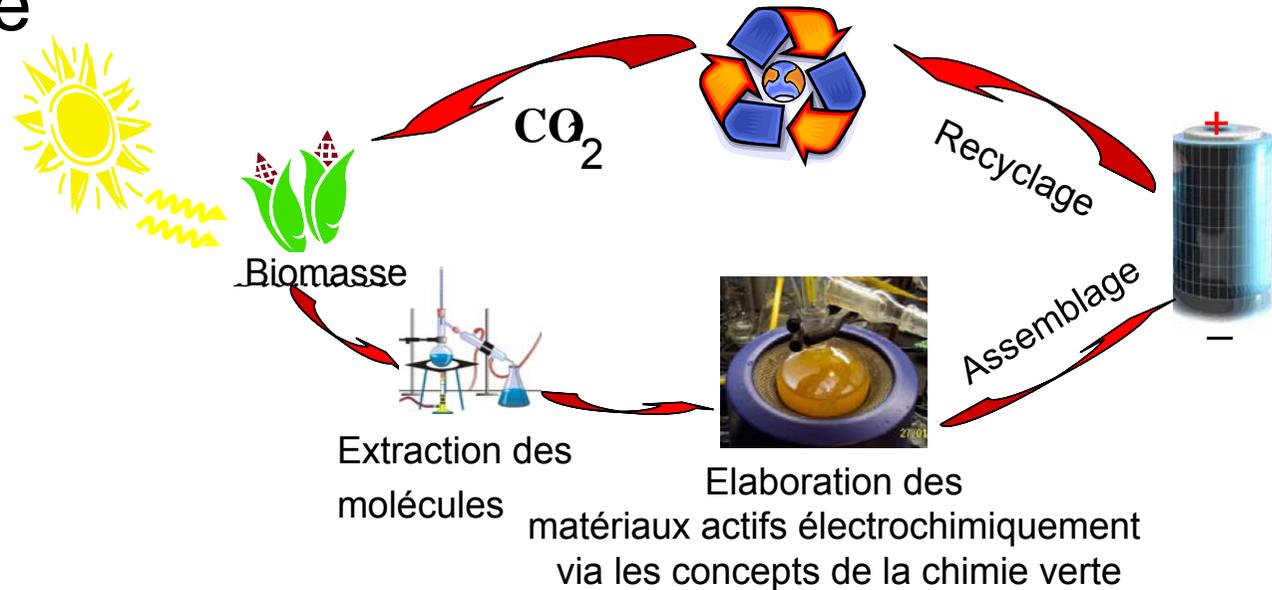
Cycle de Vie d'un matériau inorganique





Développer des batteries Li-ion éco-compatibles

➤ Situation idéale



➤ Comment adresser cela ?

- Élaboration de matériaux inorganiques via des procédés éco-efficaces

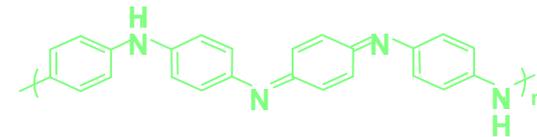
● Approche Organique

- Impact des monomères et polymères dans la technologie Li-ion
- Importance des molécules organiques bien choisies pour des batteries Li-ion éco-compatibles

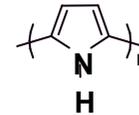
Les Polymères: un bref historique

➤ 1811: **Henri Braconnot**: Travail sur les dérivés de la cellulose – début de la science des polymères

➤ 1862: **Henri Letheby**: Synthèse de la Poly(aniline)



➤ 1916: **Angeli**: Synthèse de la Poly(pyrrole)



➤ 1922: **Herman Staudinger**: Polymères de longues chaînes d'atomes tenues ensemble par des liaisons covalentes.

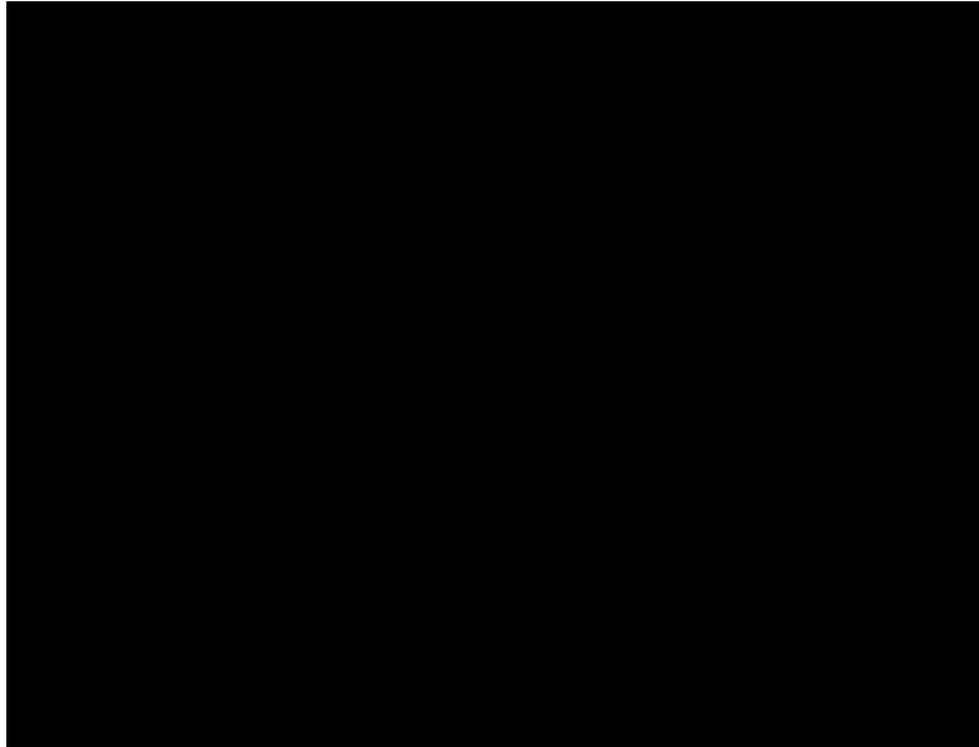
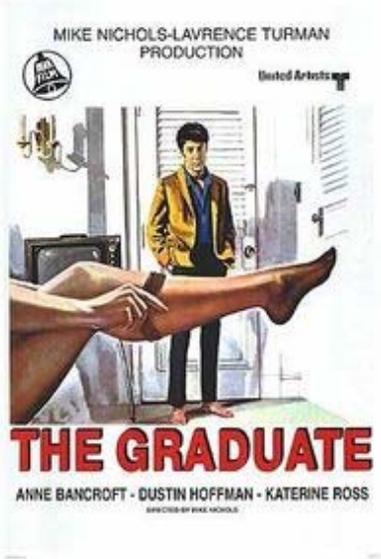
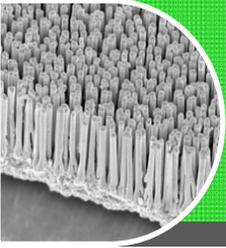
➤ 1930-1937: **Wallace Hume Carothers**: Synthèse du **Nylon**, Néoprène, Polyesters, Polyamides, , , , , ,

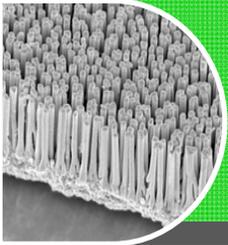
➤ Début des années 70 "Âge plastique"

- ✓ Développement intense de la chimie des polymères plus industrialisation accélérée (Fibres, films ,)



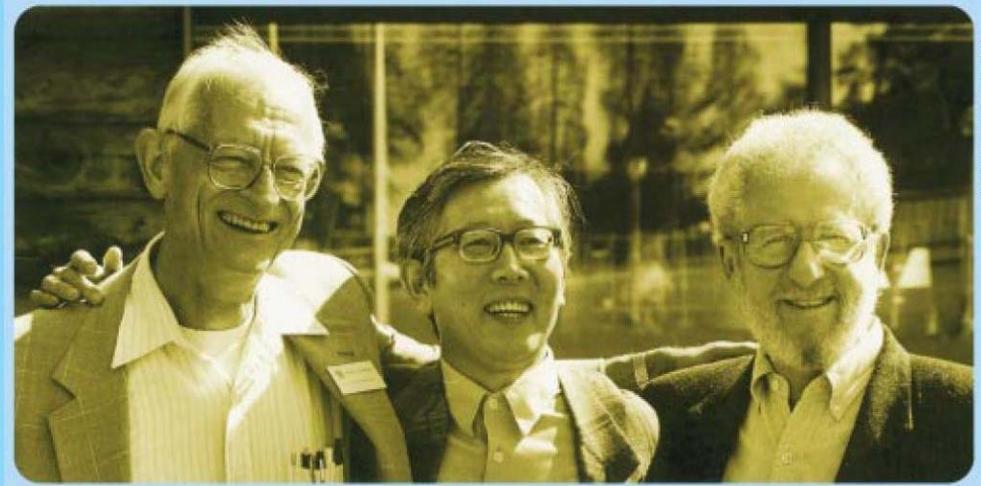
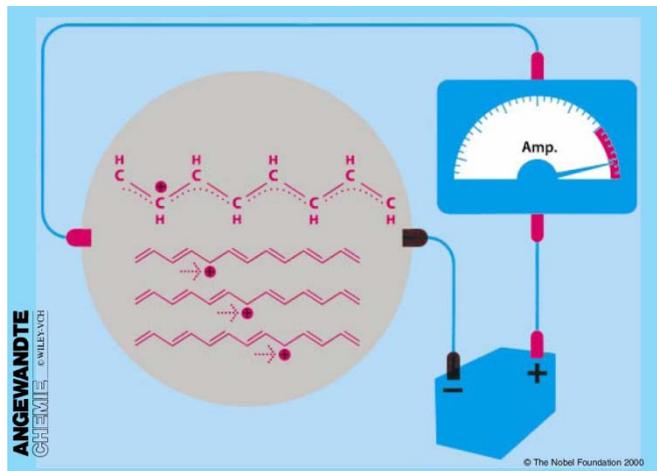
The Graduate - a 1967 comedy-drama-romance
directed by Mike Nichols





L'histoire des polymères après 1970: A la conquête de l'électronique et de l'optique

- Synthèse de polymères conjugués: Poly(aniline) 1862, Poly(thiophène) 1883, Poly(pyrrole) (1916).
- 1977: Un tournant dans l'histoire des polymères
 - 1974: Découverte du Poly(acétylène): Shirakawa
 - 1977: Conductivité électronique x 7 après dopage $\sigma = 10^5 \text{S.cm}^{-1}$ Shirakawa/McDiarmid/Heeger



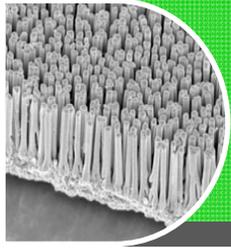
Alan G. MacDiarmid
University of Pennsylvania,
Philadelphia, USA

Hideeki Shirakawa
Emeritus,
University of Tsukuba, Japan

Alan J. Heeger
University of California
at Santa Barbara, USA

Prix Nobel de Chimie en 2000

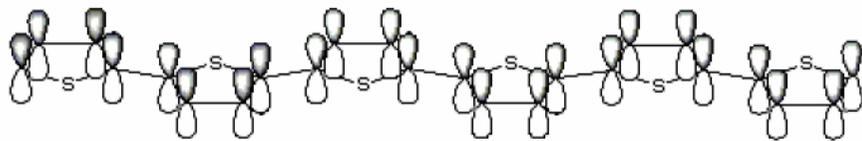
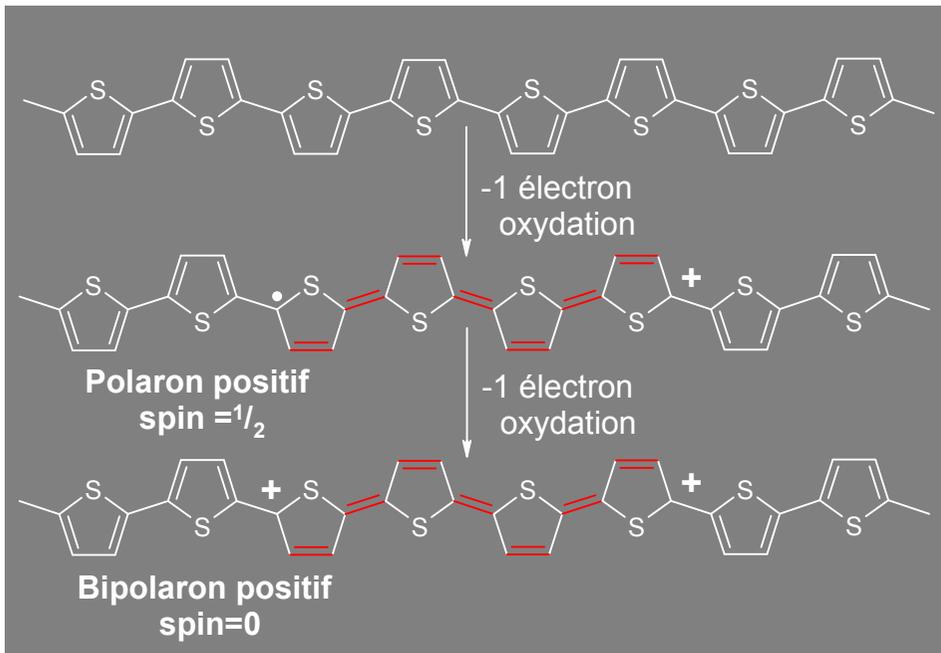
- ... pour « la découverte et le développement des polymères conducteurs » (i.e, plastiques conducteurs)



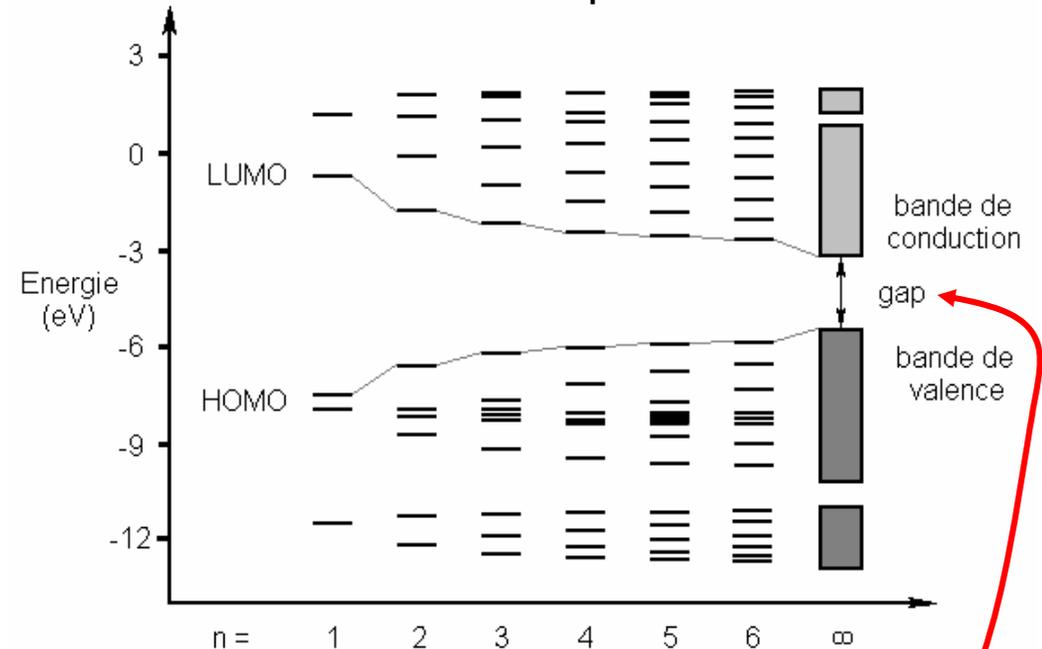
Dopage des polymères conjugués: Un peu de physique

➤ Poly(thiophène)

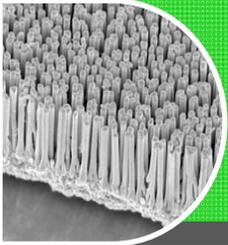
- Dopage par oxydation électrochimique (p)



- Structure électronique en bande

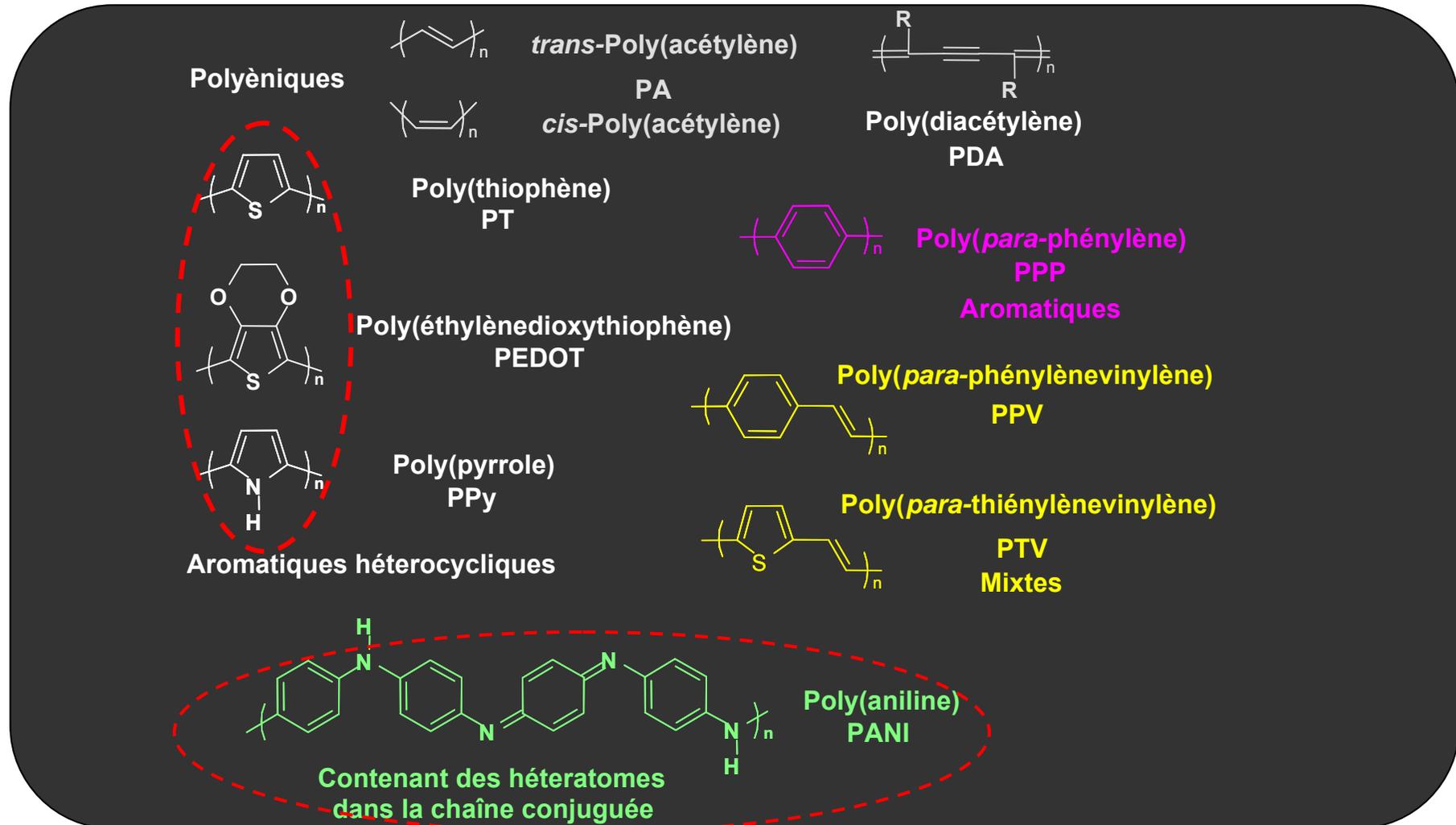


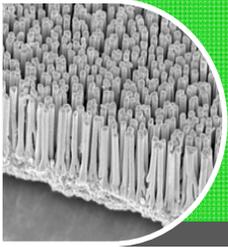
Etat dopé = présence de bandes bipolaroniques dans la bande interdite
(Matériau conducteur)



Principales familles de polymères π -conjugués :

➤ Alternance simples et doubles liaisons + cycles aromatiques

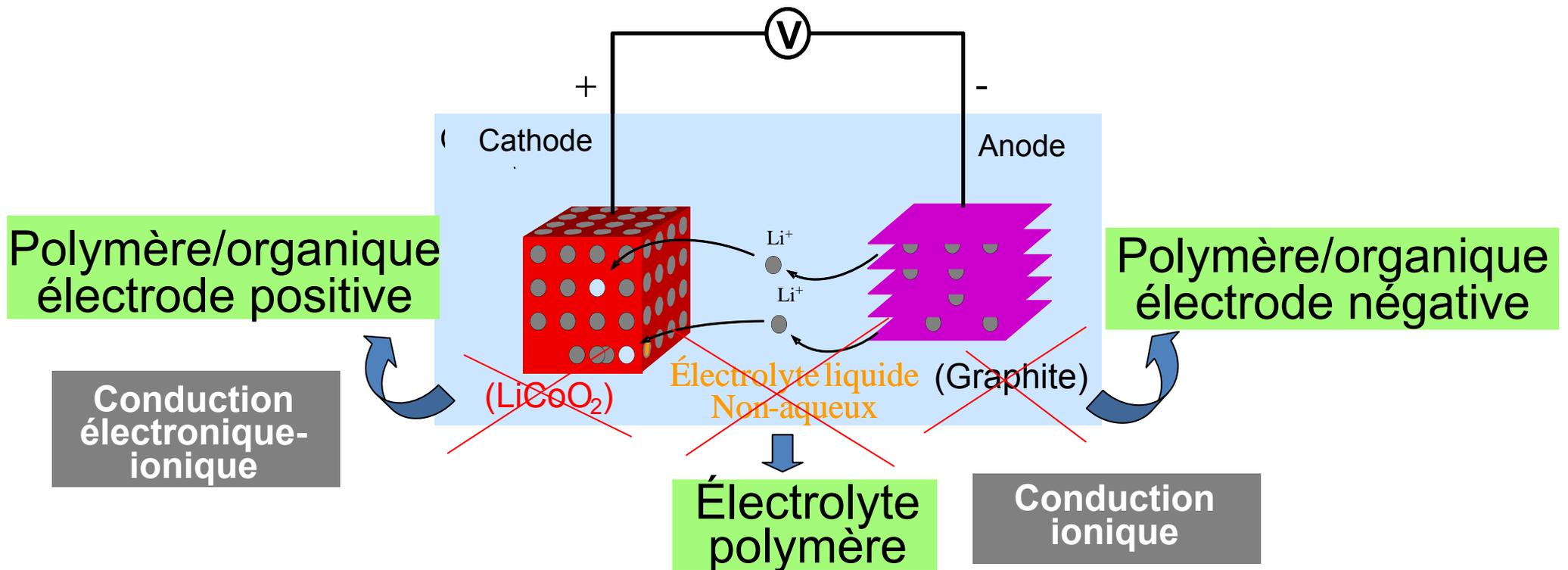


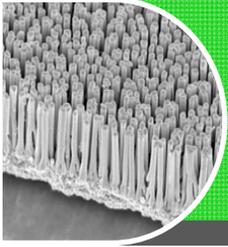


Les Polymères: applications vis-à-vis du stockage et de la conversion de l'énergie

- Cellules solaires organiques
- Dispositifs électrochromes
- Diodes (OLEDs)
- Supercondensateurs

Batteries

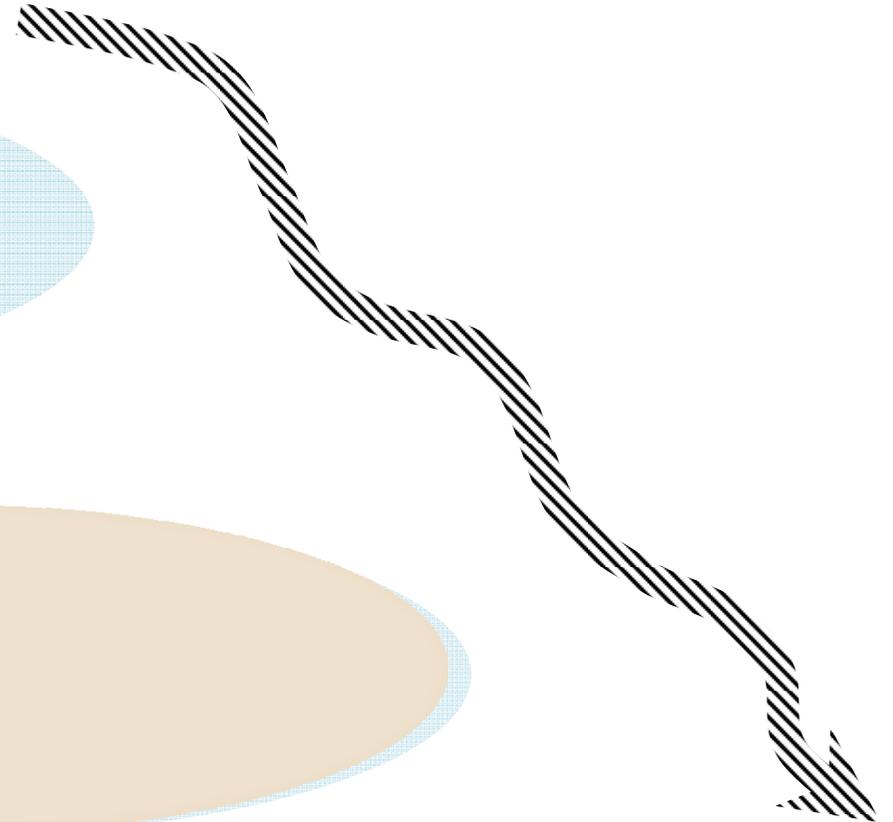


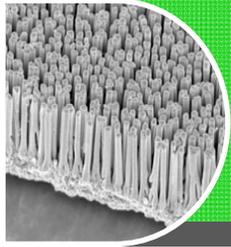


Matériaux organiques/polymères dans le contexte des accumulateurs à ions Li

➤ Électrodes

- Électrodes organiques
- Électrodes composites inorganiques /organiques





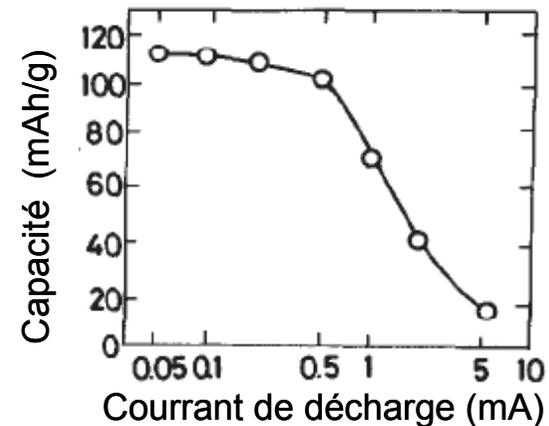
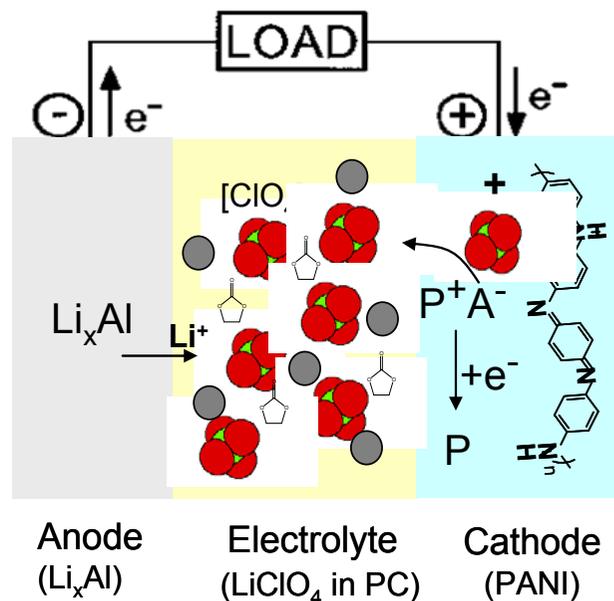
Utilisation de polymères conducteurs comme électrode positive

➤ La Batterie Polyacétyleène/Li (Heeger 1979)

1983: Business Communications Co. " End of 2000, most of conducting polymers production (2. 10⁶ Kgs) will be for batteries"

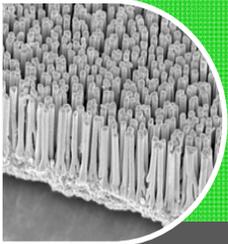
➤ La Batterie PANI/LiClO₄in PC/Li_xAl (T. Matsugana 1987)

- Première batterie polymère, première application des polymères conducteurs



- 118 mAh.g⁻¹ (Polymère seul)
- 84 mAh.g⁻¹ (Polymère + ClO₄⁻)

Densités gravimétriques et surtout volumétriques faibles



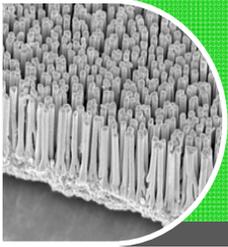
Molécules organiques comme matériaux d'électrodes

➤ Travail colossal durant la période 1978 à 1990

Redox center				
name	Poly(acetylene)	Polypyrrole Polythiophene	Poly(aniline)	Poly(acryloxy) TEMPO
Mechanism:	Anion insertion	Anion insertion	Anion insertion	Anion insertion
Voltage vs. Li ⁰ :Li ⁺ :	4.3 – 4.8	3 – 4.4	3.8 – 4.3	3.5
Specific capacity (mAh/g):	90*	75*	80*	70*

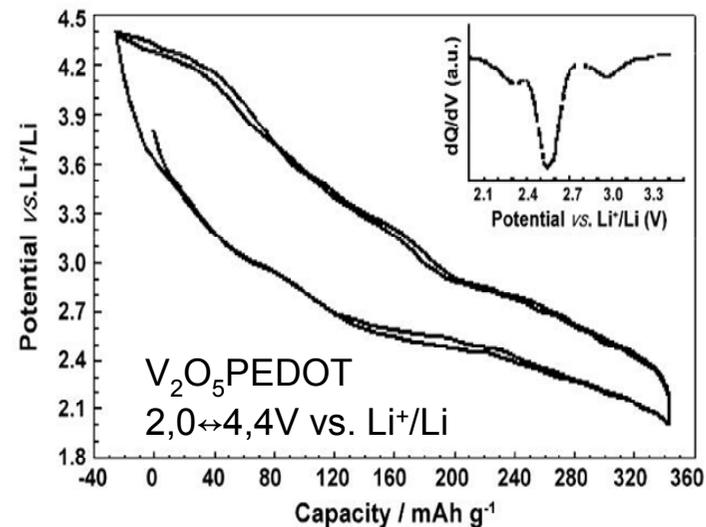
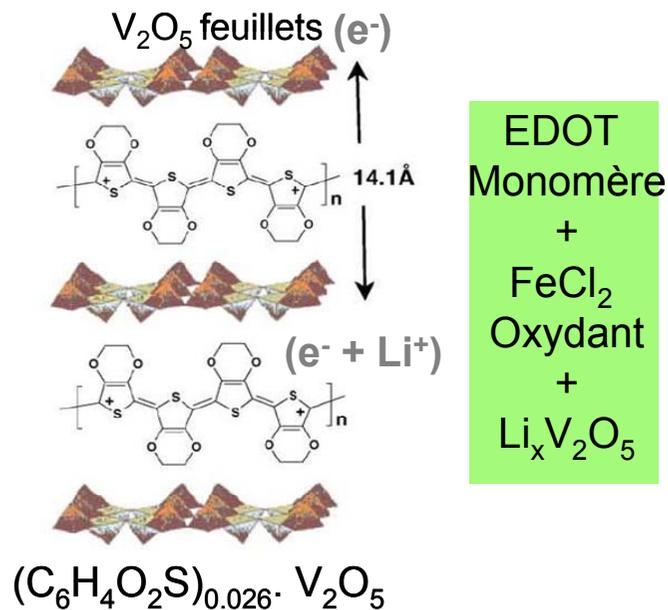
➤ **Limitations:** Mécanisme impliquant la participation des anions
 Taux de dopage limité
 Faible densité des polymères
 } Faibles Performances (Wh/l; Wh/kg)

Besoin: Électrodes organiques réagissant électrochimiquement avec le lithium selon un mécanisme d'insertion



Batteries: matériaux d'électrode positive composites polymères conducteurs

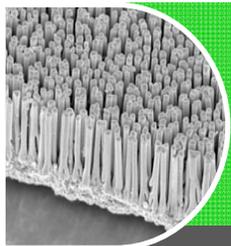
- Composites polymères conducteurs/matériaux inorganiques
- But : Accroître la conductivité électronique de la cathode pour améliorer les performances (cumuler la capacité des deux matériaux).
- Ex: Composites PEDOT- V_2O_5 Poly(éthylènedioxythiophène)



Capacité de 250 à 350 mAh/g

- PANI : V_2O_5 , MoO_3 ,
- PPY : $LiFePO_4$, $LiMn_2O_4$.

Approches élégantes ne présentant cependant pas des avantages pratiques (électrodes de très faibles densités et peu stables en cyclage)



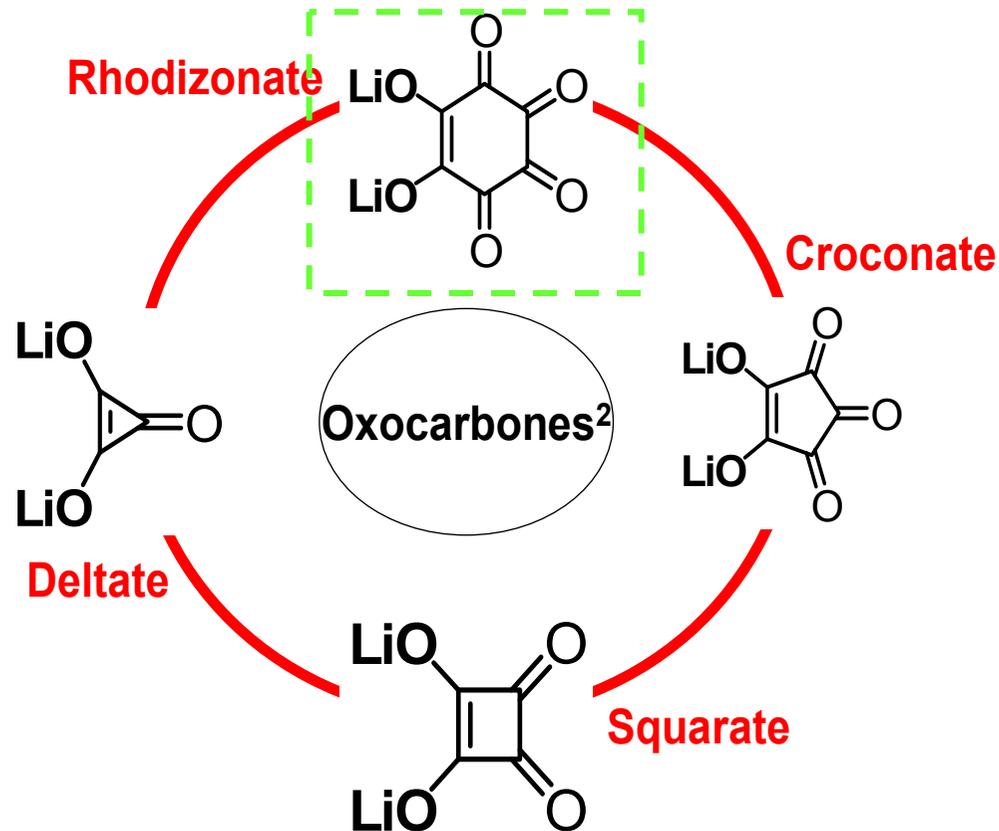
Composés organiques dans le contexte du développement durable

Utilisation de composés organiques/polymères conjugués capables de réagir réversiblement avec le Li et pouvant être élaborés selon les préceptes de la chimie verte

Recherche d'électrodes organiques électrochimiquement actives

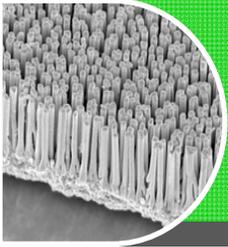
➤ S'inspirer de la vieille chimie des oxocarbones

$M_2C_6O_6$ (avec $M=Li, Na, K, Rb$ et Cs)



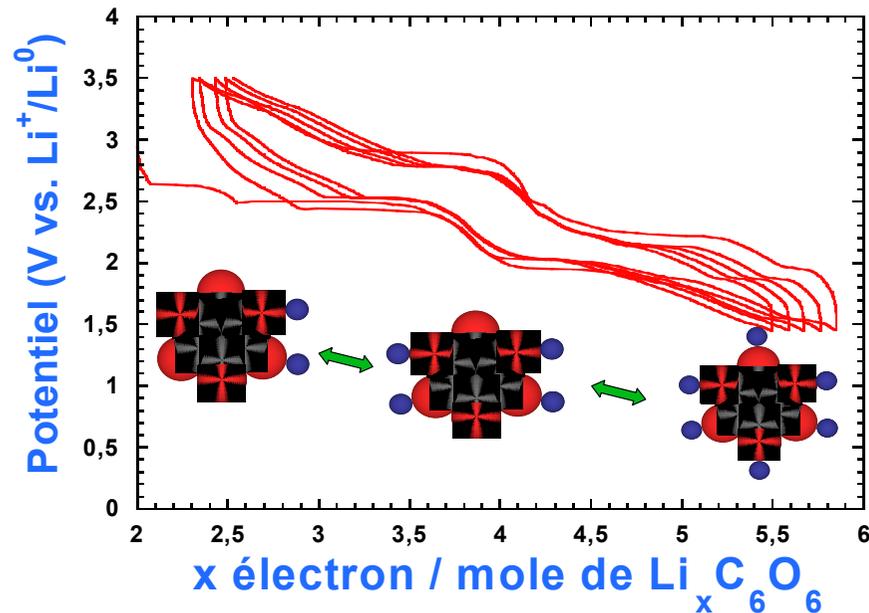
1. N. Ravet, C. Michot, M. Armand, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 496, 263-173 (1998).

2. West, R. & Powell, D. L. New aromatic anions. III. Molecular orbital calculations on oxygenated anions. *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 2577-2579 (1963).



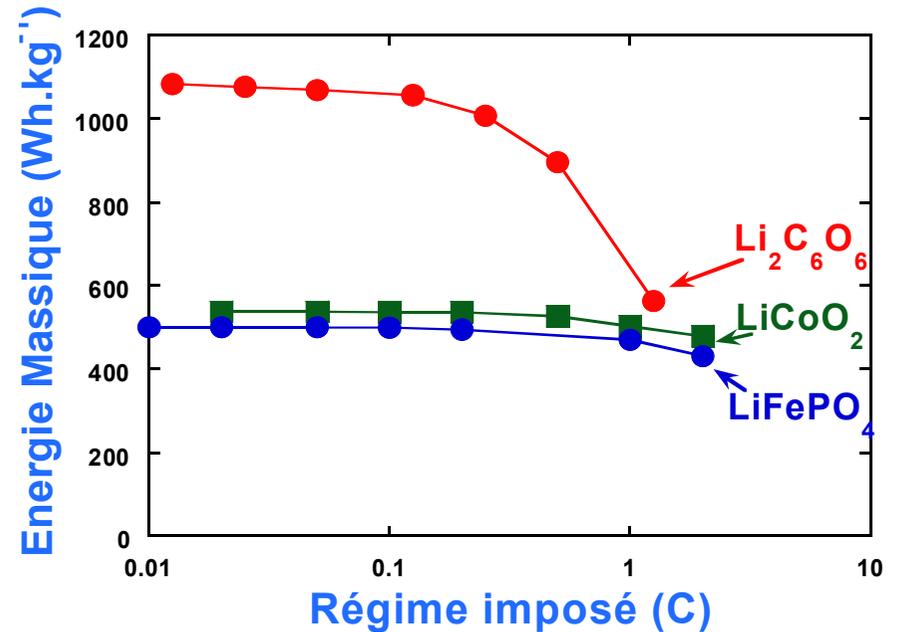
Propriétés électrochimiques de $\text{Li}_2\text{C}_6\text{O}_6$

➤ Capacité



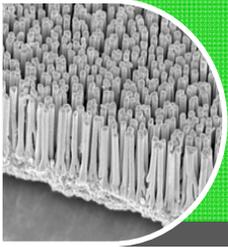
Réactivité électrochimique avérée
4e⁻ injectés / mole de $\text{Li}_2\text{C}_6\text{O}_6$

➤ Puissance



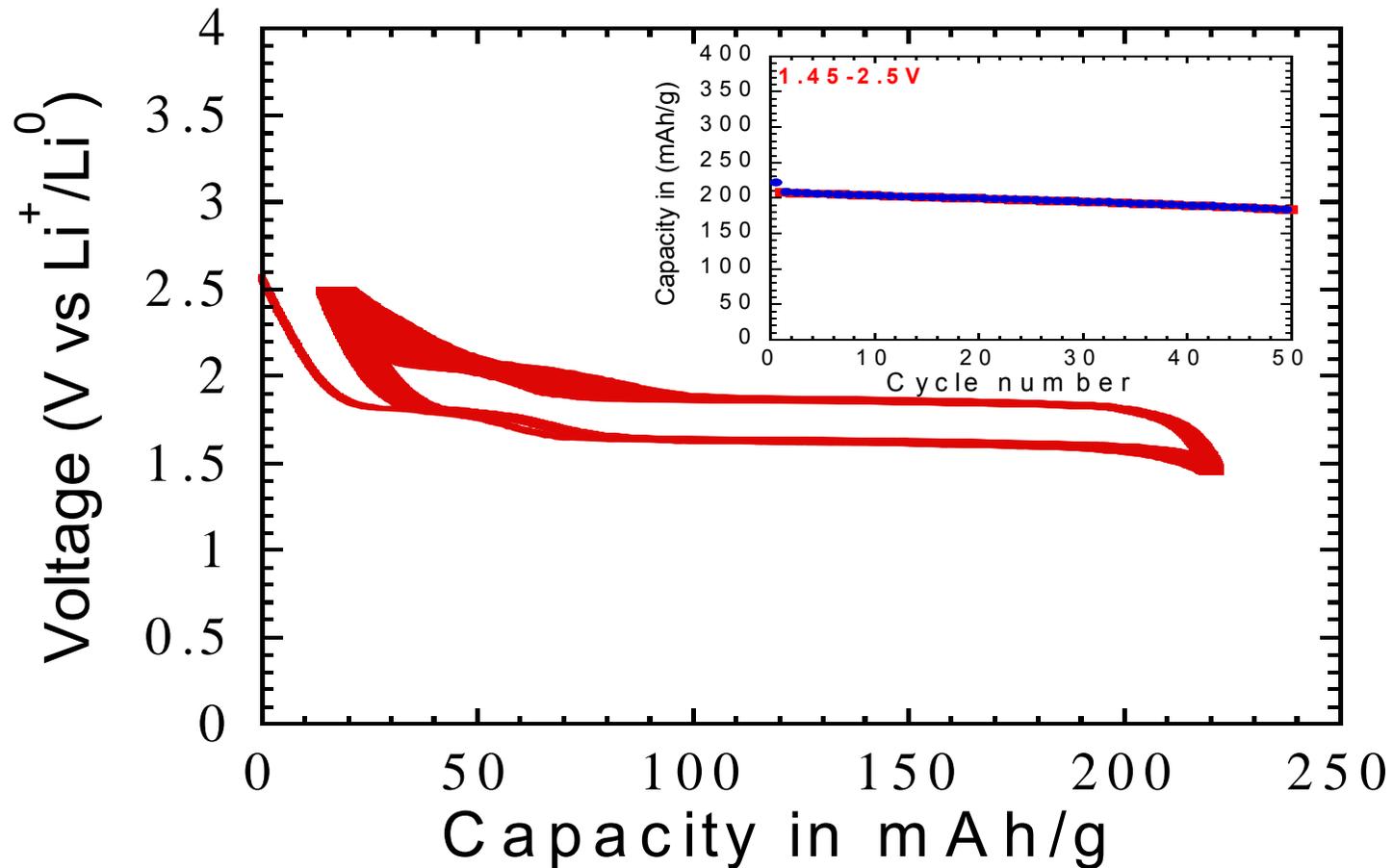
Caractéristiques attractives vis à vis des matériaux d'insertion

Densité d'énergie de 1100Wh.kg^{-1} : 2 fois supérieure à LiCoO_2 , LiFePO_4

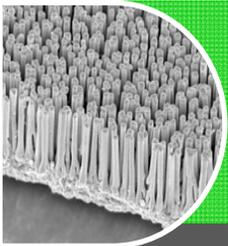


Performance électrochimique de la tétrahydroxybenzoquinone lithiée

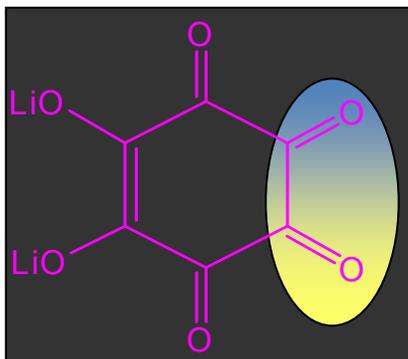
➤ Électrode de $\text{Li}_4\text{C}_6\text{O}_6$ préparée à 300°C à partir de $\text{Li}_2\text{C}_6\text{O}_6$ sous N_2



Bonne rétention de capacité + excellente stabilité thermique

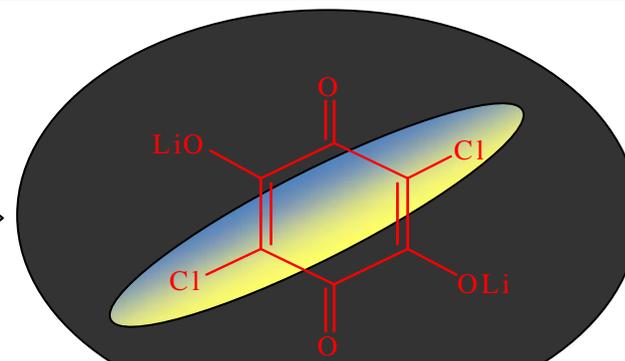


Tirer profit de la richesse de la chimie organique

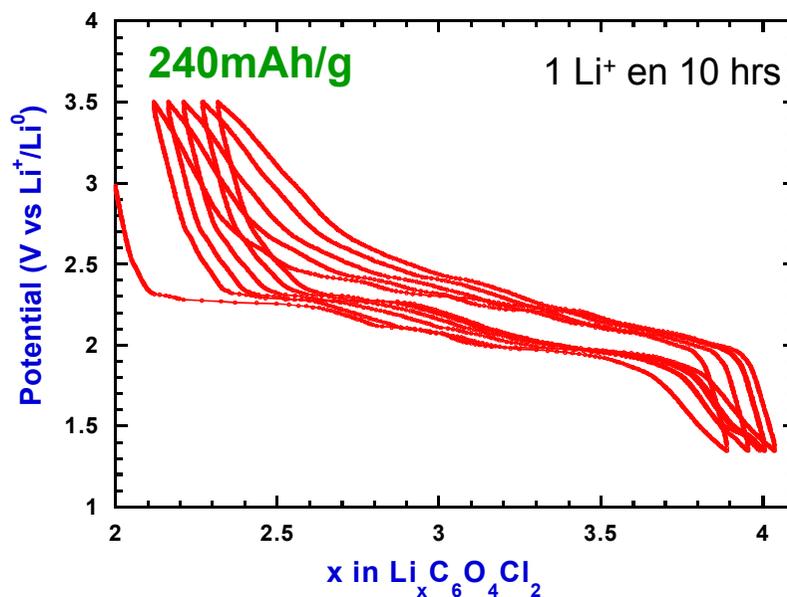


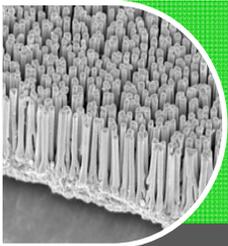
Rhodizionate de lithium

Ajuster le potentiel redox du groupe carbonyle par des substitutions de groupes attracteurs **Cl, Br, CN, NO₂...**

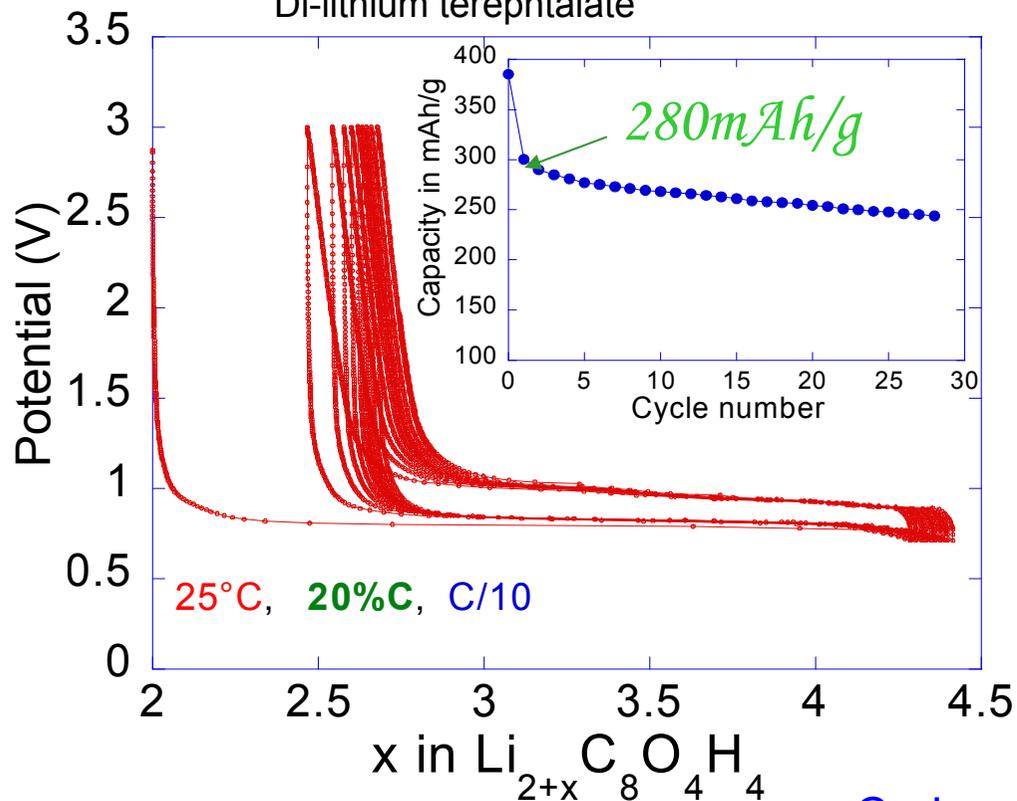
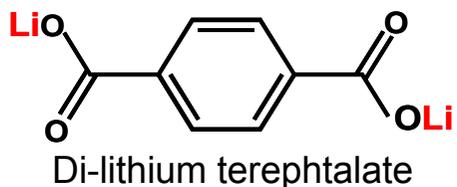


Chloroanilate de dilithium

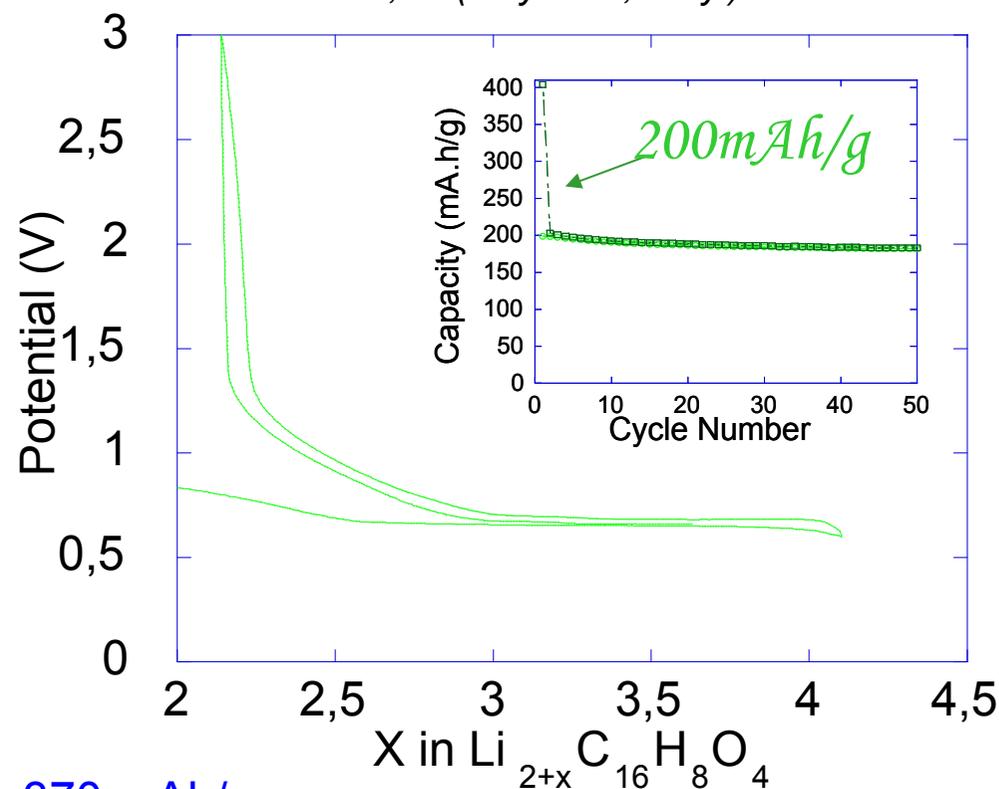
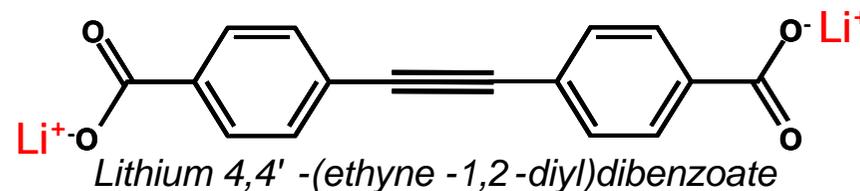


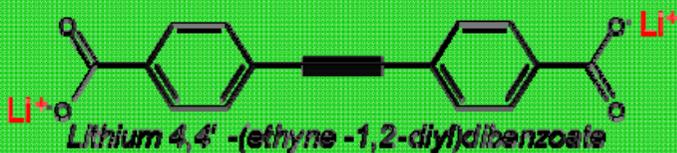
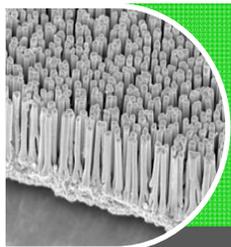


Des fonctions carbonyles aux fonctions carboxylates

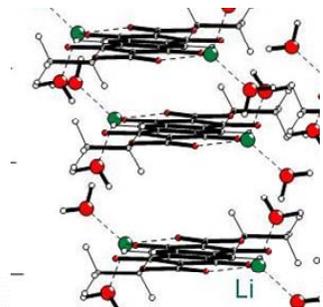


Carbone: 370 mAh/g

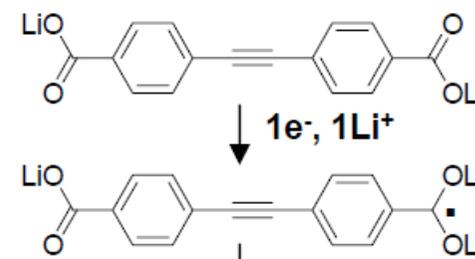
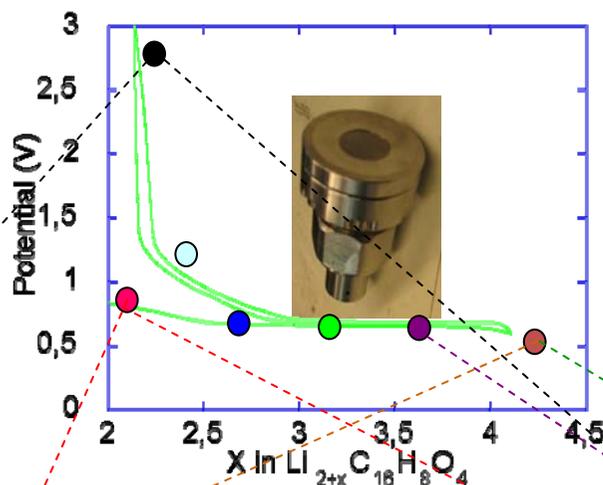
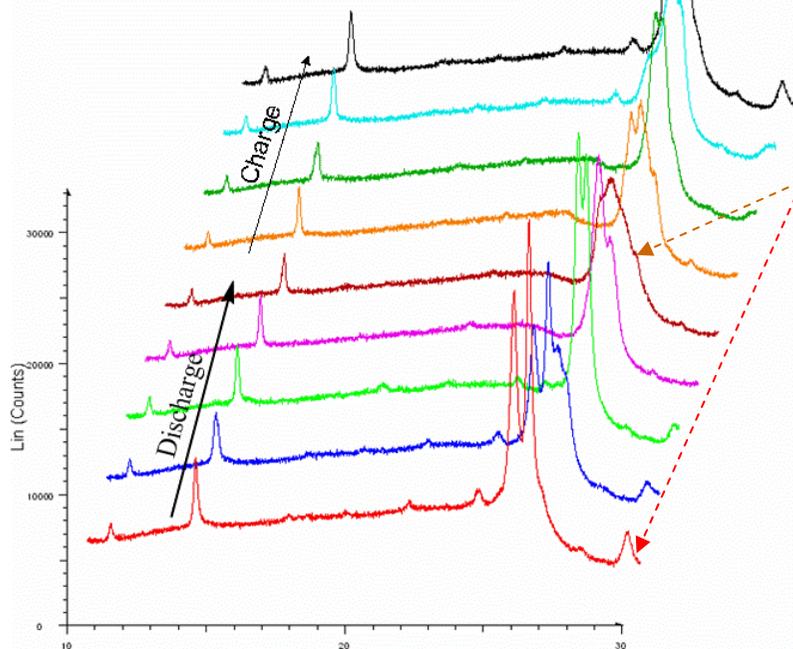




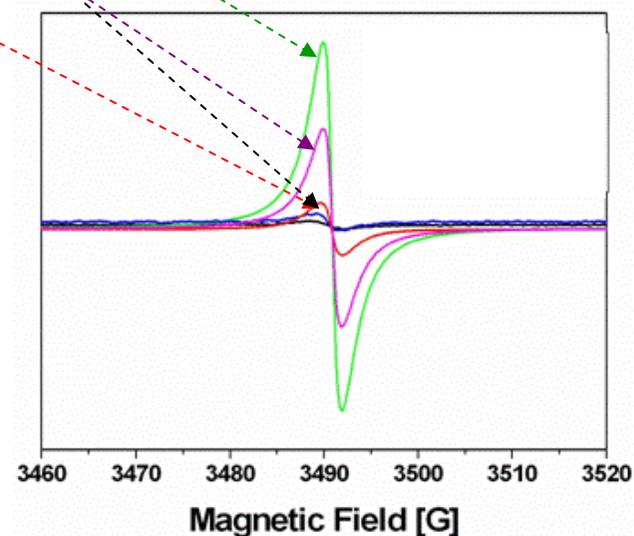
Mécanisme réactionnel des carboxylates vis-à-vis du Lithium

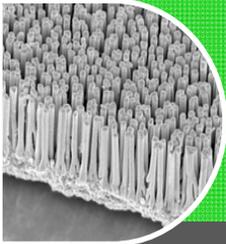


Rayons X

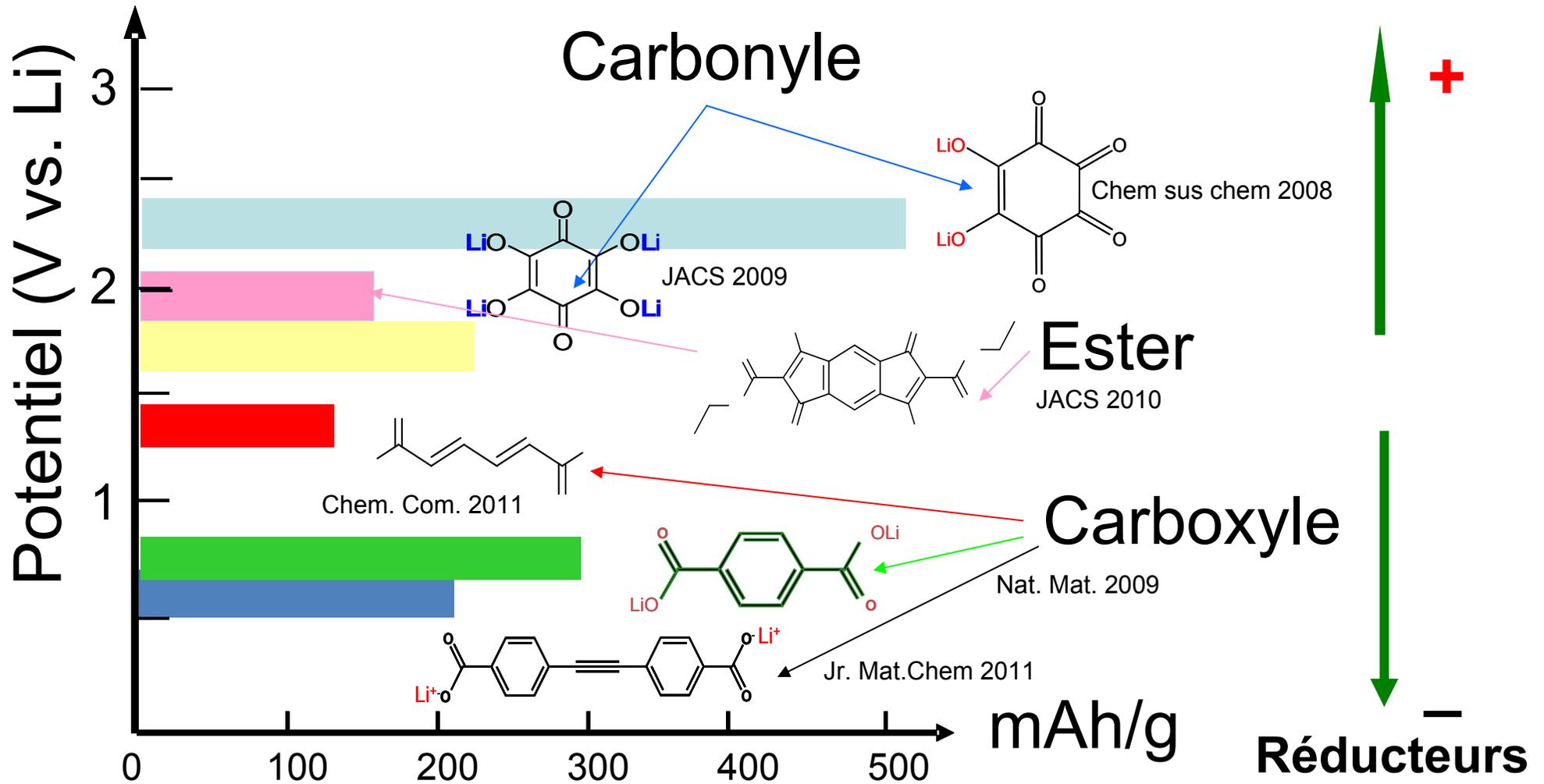


RPE

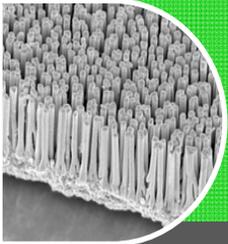




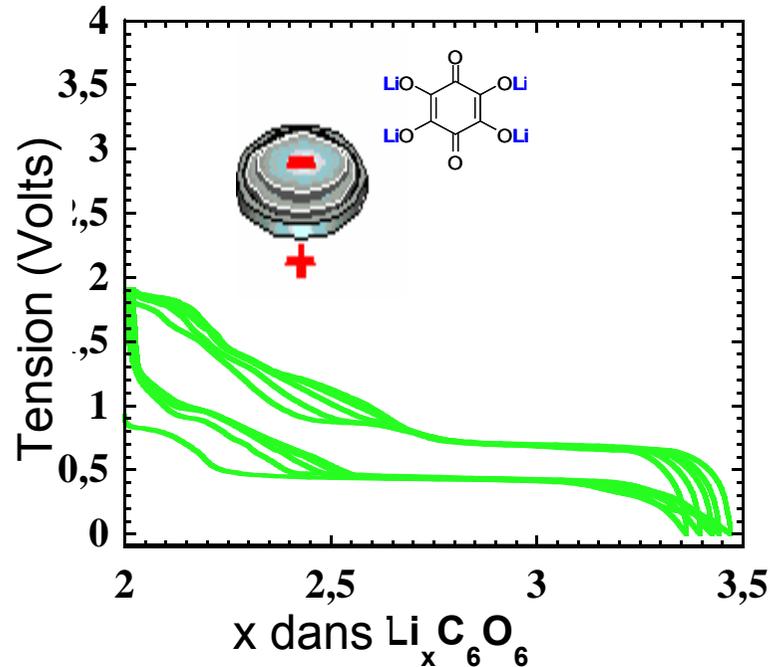
Molécules organiques jusque là identifiées...



Flexibilité du potentiel redox suivant la nature et l'environnement du centre électroactif

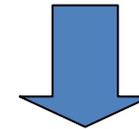


Elaboration de la 1^{ère} batterie ion Lithium organique et éco-compatible...



➤ **Densité d'énergie non-acceptable**

● **Voltage trop faible**

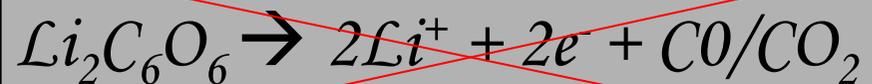


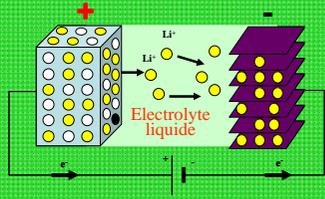
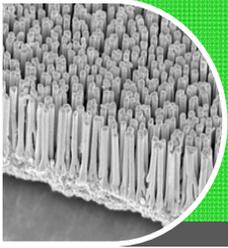
Issue principal :

Trouver des matériaux d'électrodes hautement oxydants et pouvant servir de réservoir de Li

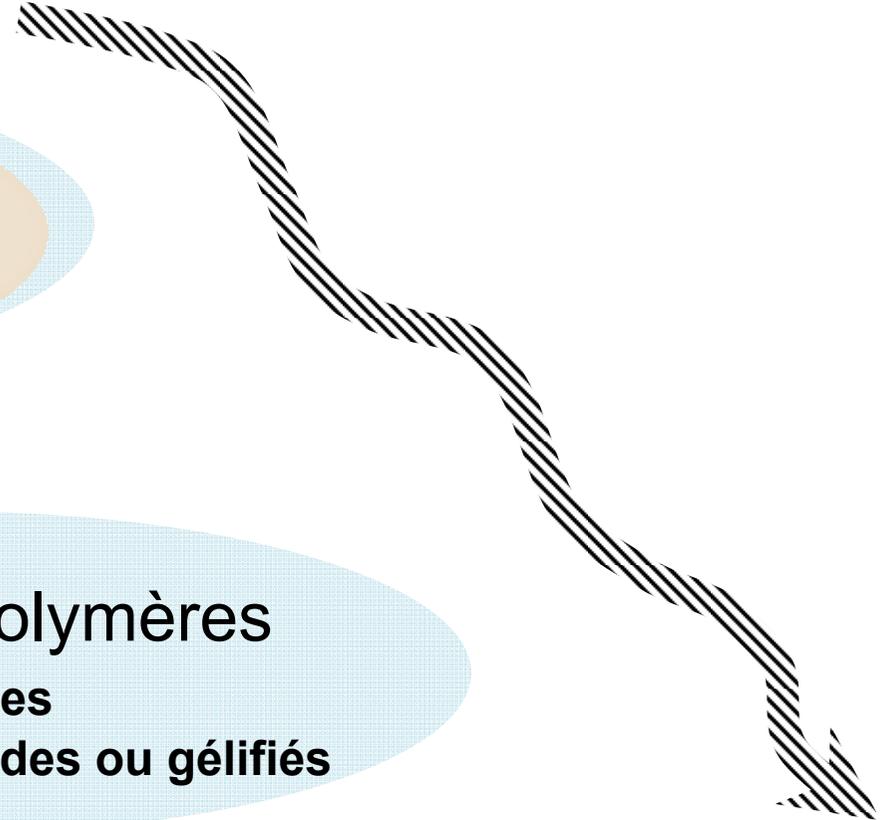
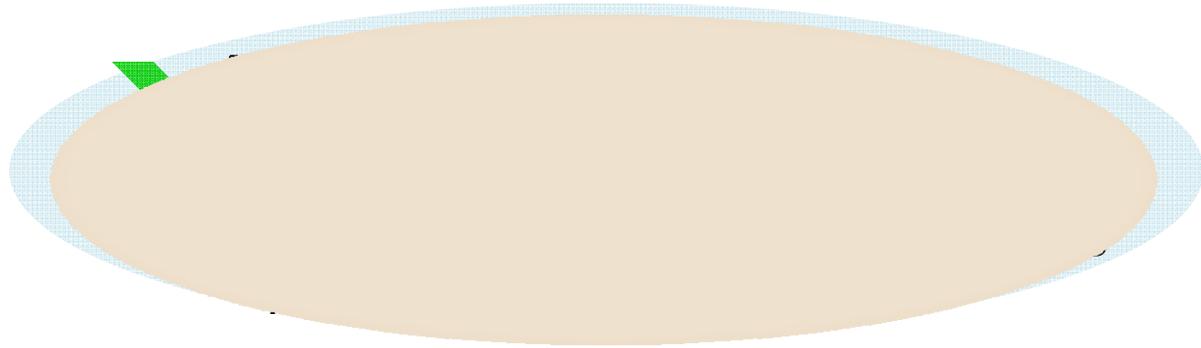
- 😊 Bonne stabilité thermique
- 😊 Bonne tenue en cyclage
- 😞 Performance modeste

(Nécessaire)



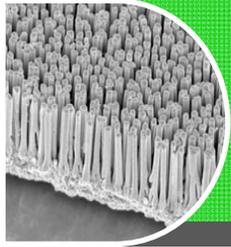


Polymères dans le contexte des accumulateurs à ions Li



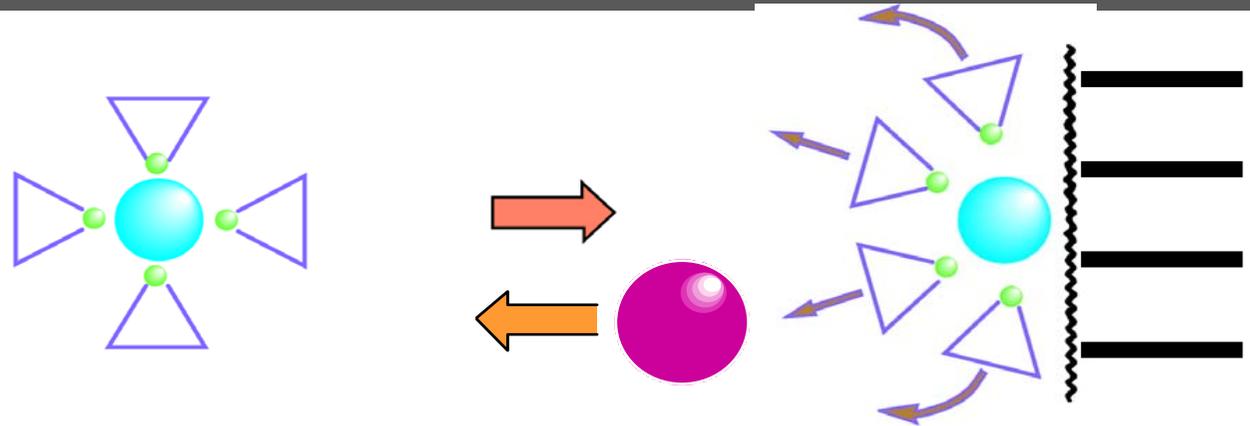
➤ Électrolytes polymères

- Polymères solides
- Polymères hybrides ou gélifiés

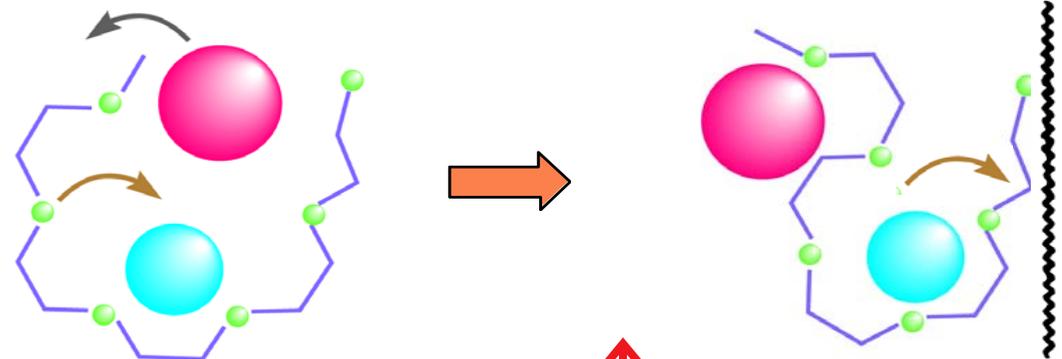


Mécanismes de transport dans les différents électrolytes

Electrolytes liquides :
transport des espèces solvatées

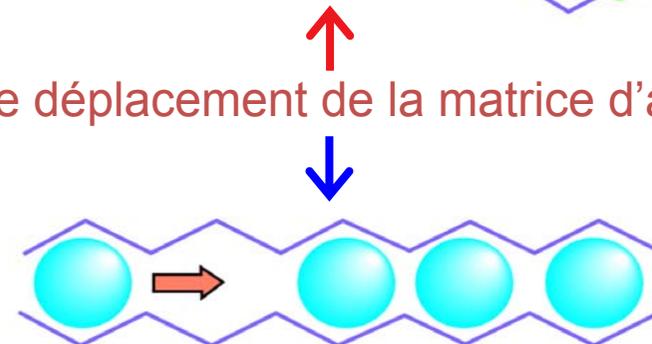


Electrolytes polymères:
transport par solvation/désolvation

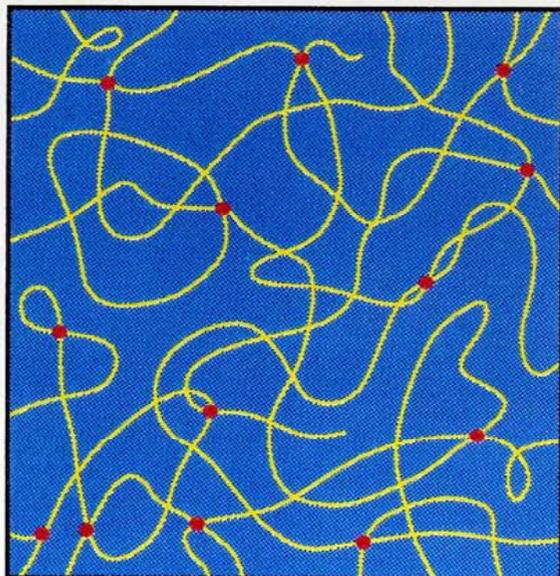
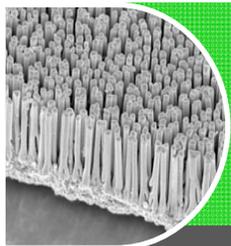


Pas de déplacement de la matrice d'accueil

Electrolytes céramiques:
transport par sauts d'ions

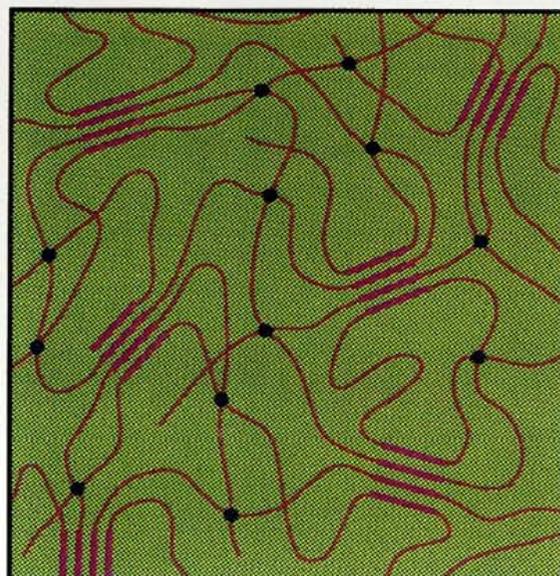


Schématique des différents modèles de membranes polymériques



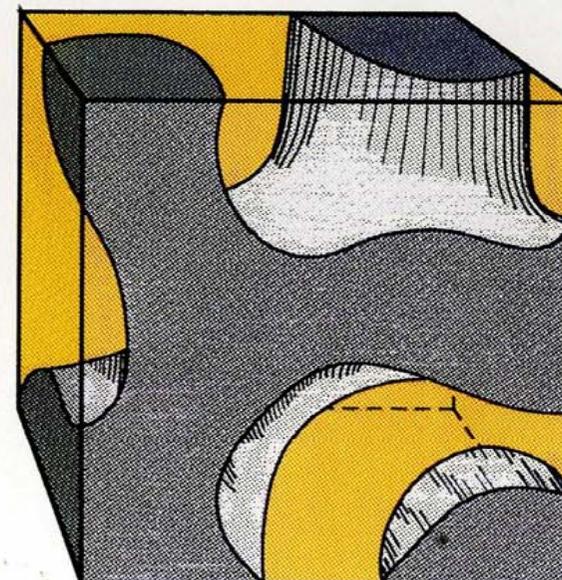
a

Électrolyte
polymère
Sec



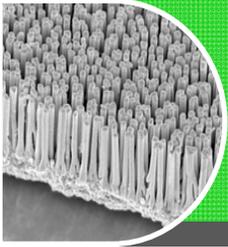
b

Électrolyte polymère
hybride
(Polymère + Plastifiant)

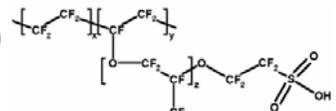


c

"Cellgard"
Membranes
polymériques
structurées



Électrolytes Polymères: Un héritage de "l'âge plastique"

➤ **1968: Walter Crot:** Découverte du Nafion (conducteur protonique) 

➤ **1973 P. Wright et D. Fenton:**

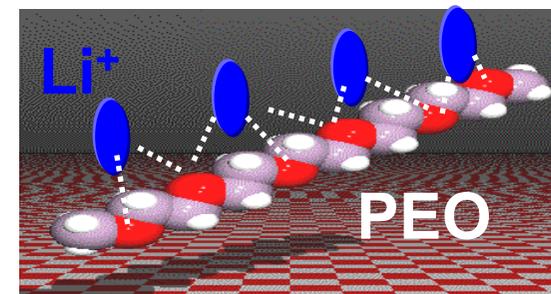
- Existence de complexes (polyéthers linéaires (PEG, PEO) et les métaux alcalins).
- Augmentation de la conductivité associée à une diminution de la cristallinité
(O - CH₂ - CH₂)_n

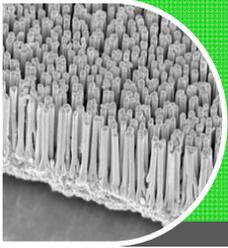
➤ **1978 M. Armand et son groupe**

- Proposition d'utiliser les complexes polyéthers-Li comme électrolytes solides pour batteries à ions Li
- Conductivité due à la phase amorphe (importance de T_g) et régie par la Vogel-Tamman-Fulcher relation

$$\sigma = \frac{A}{\sqrt{T}} \cdot e^{\frac{-E_A}{T-T_0}} \quad \sigma = 10^{-5} \text{ to } 10^{-6} \text{ Scm}^{-1} \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

- ✓ Mouvement des ions couplés aux mouvements des chaînes de polymère

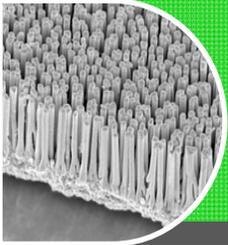




Avantages des électrolytes polymères solides

- Non volatiles
- Pas de risques de fuites
- Permet l'utilisation du Li métallique (empêche la croissance des dendrites)
- Abaisse le coût de la batterie tant au niveau composants que fabrication
- Cellules renforcées grâce à la construction tout solide
- Emballage allégé (pas besoin de boîtiers en acier).
- Formes flexibles
- Sécurité améliorée par rapport à la technologie Li-métal à électrolyte liquide

MAIS FAIBLE CONDUCTIVITE IONIQUE
(doit fonctionner à 70-80°C)



Développement de la technologie Li métal polymère

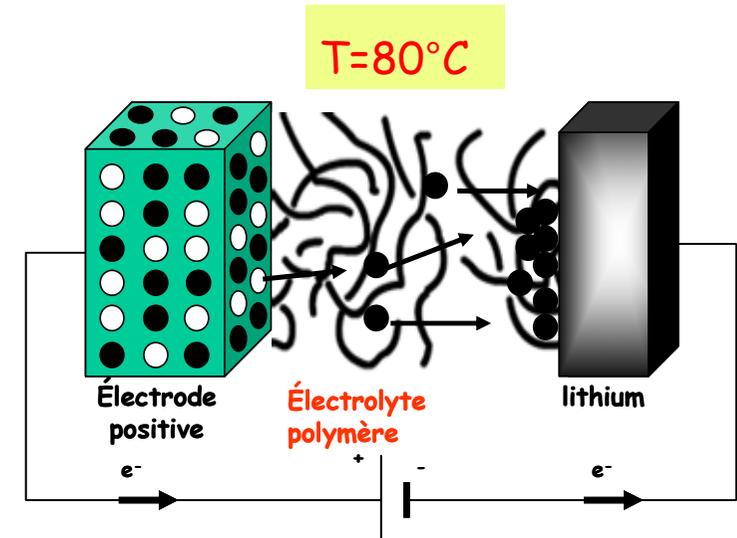
➤ Hydro Québec

- 1982 démonstration 1C Li/PEO/TiS₂
- 1985 cellules 10 Wh
- 1990 cellules 100 Wh
- 1992 modules 2kWh ; Contrats USABC
- 1999 Ford Think équipée 20 kWh ; autonomie 220 km
- 2000 Rachat par Kerr-McGee (pétrole) investissements ↘
- 2000 Faillite ; rachat par Bolloré

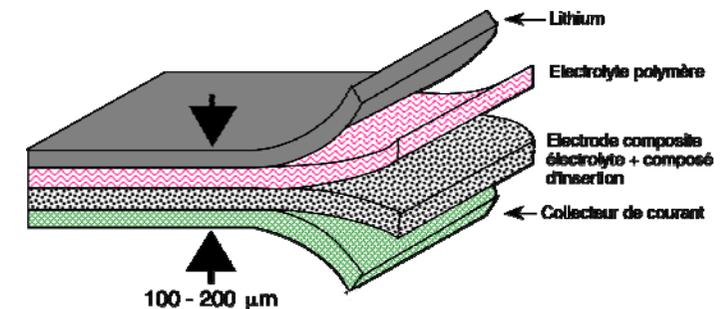
➤ Bolloré

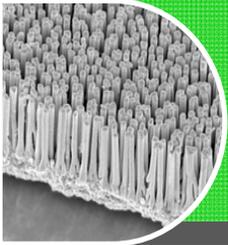
2010-2011: Nombreuses annonces pour la commercialisation de véhicules électriques basés sur la technologie Li-polymère

2011: Projet Autolib



- ⊕ - limitation de la formation de dendrites
- absence de solvant organique
- ⊖ - faible conductivité ionique
- Nécessite d'opérer à 80°C



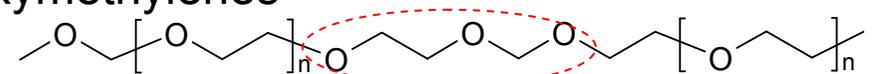


Tentatives d'augmentation de la conductivité ionique: 30 ans de frustration

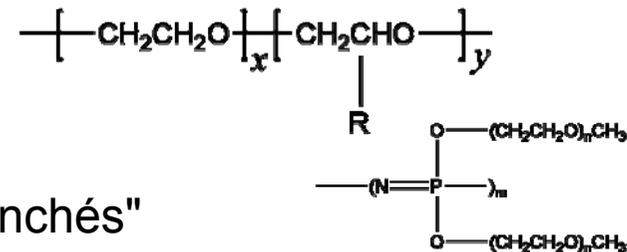
➤ Tentatives d'augmentation de la fraction de phase amorphe

- Introduction d'irrégularités dans la chaîne polymérique

✓ Chaines PEO coupées par des groupes oxyméthylènes

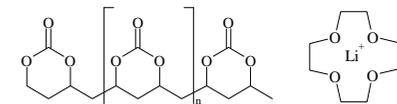


✓ Elaboration de copolymères PEO-PPO

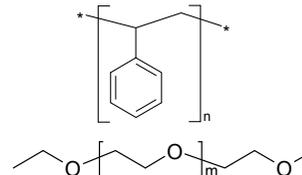


✓ Elaboration de polymères "peignes ou branchés" à très bas Tg (T_0)

✓ Polymères avec des éthers couronnes comme additifs

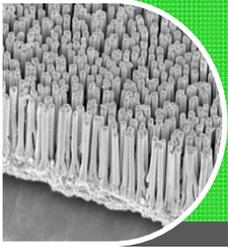


✓ PEO avec additifs polystyrène



✓ Concepts de sels plastifiant (TFSI)

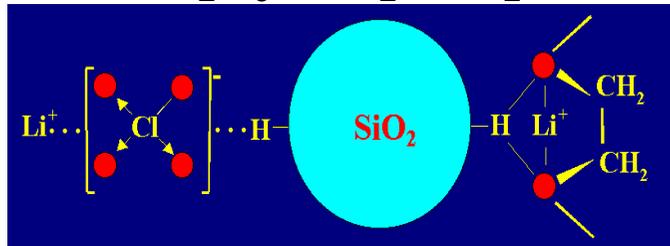
$\sigma = 10^{-5}$ -to 10^{-6} Scm⁻¹ a 25°C ➡ Fonctionnement à 70°C



Autres stratégies pour augmenter la conductivité de la matrice polymère

➤ Ajouts de particules inorganiques nanométriques

- Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2



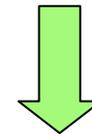
Interactions acide-base de Lewis entre sites de surface de SiO_2 et i) l'anion du sel de Li et i) les chaînes de PEO de façon à augmenter la diffusion du Li^+

↓

$$\sigma = 10^{-5} \text{ à } 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$$

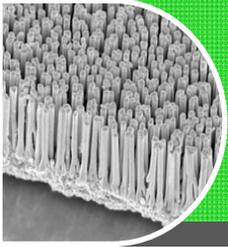
➤ Ajout de plastifiants (liquide ou polymère)

- Conditions pour les plastifiants
 - ✓ Miscible avec le polymère
 - ✓ Faible tension de vapeur
 - ✓ Electrochimiquement inerte vis à des matériaux d'électrodes
 - ✓ Haute constante diélectrique pour dissoudre les sels de Li.



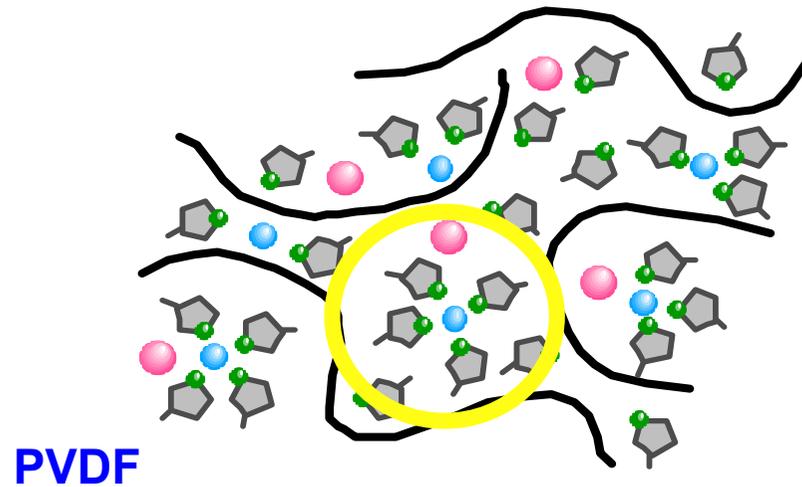
$$\sigma = 10^{-3} \text{ Scm}^{-1} \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

Choix du plastifiant important pour l'obtention de membranes plastiques ou de gels



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

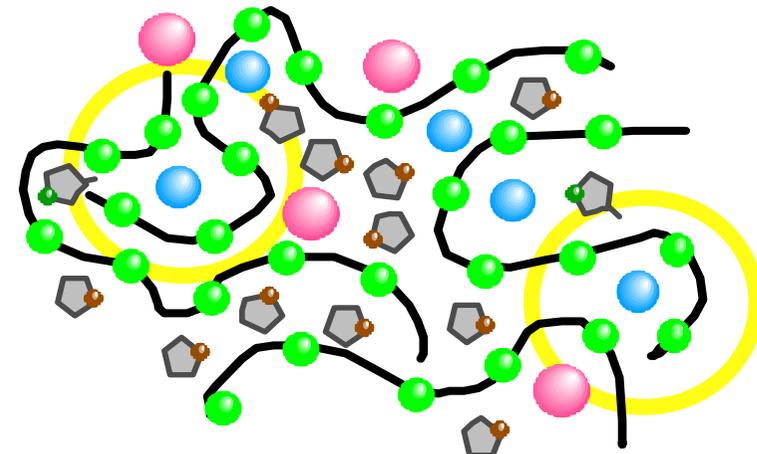
➤ Importance du nombre donneur du polymère vs. celui du solvant ?



Plastique

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

- Interactions polymère-solvant faibles
✓ Solvant entraîné

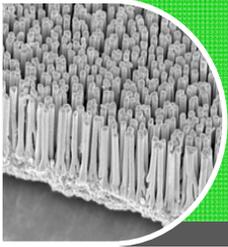


Gel

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

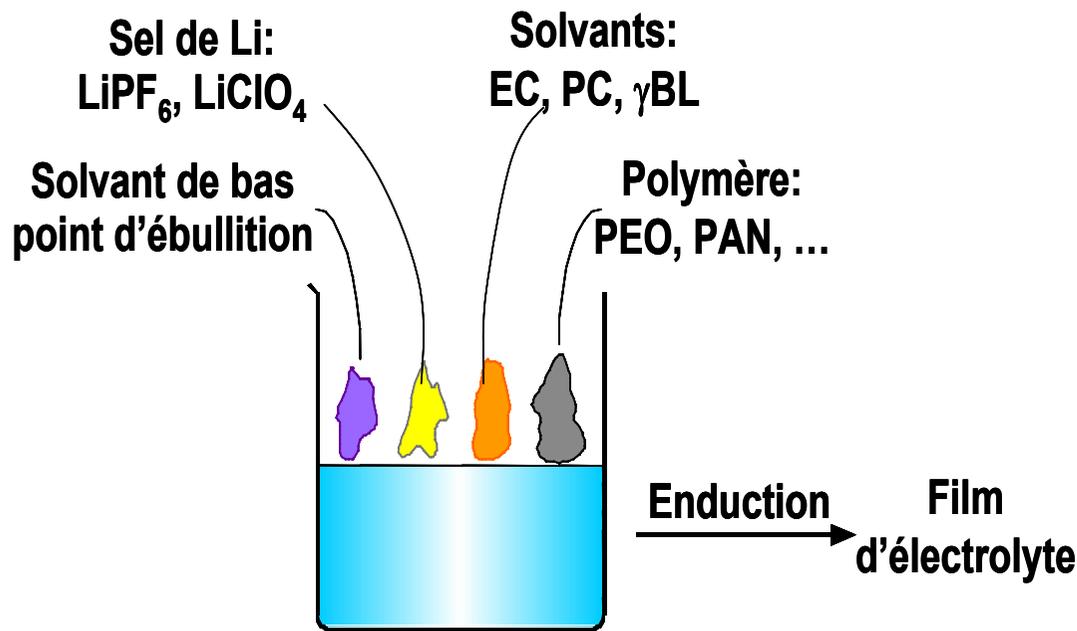
- Interactions polymère-cation importantes
✓ Solvant pas entraîné

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



Difficultés rencontrées dans l'ajout de plastifiants pour le développement de batteries Li-ion

➤ Approche poursuivie dans le passé

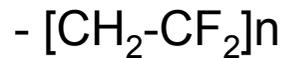
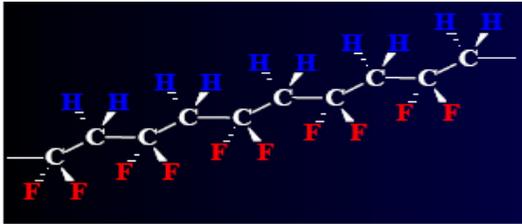
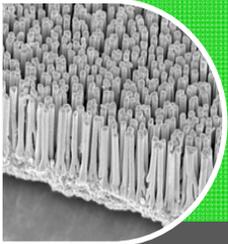


- Films gluants nécessitant d'être renforcés par des moyens physiques

➤ Ce dont on avait besoin

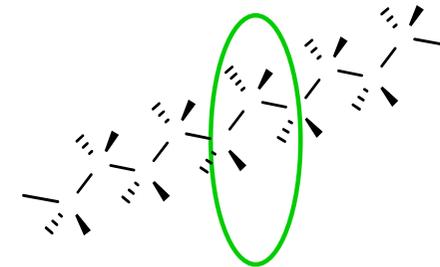
- Une membrane polymérique
 - ✓ facile à élaborer
 - ✓ robuste mécaniquement
 - ✓ utilisant des polymères abondants
 - ✓ capable d'absorber facilement un électrolyte liquide (bonne conduction)
- Procédé d'élaboration faisable à l'air

Choix du polymère: PVDF: Fluorure de Poly(vinylidene)



- Polymère semi-cristallin
- Point de fusion T_m à environ 170°C
- Large fenêtre de manutention car $T_d = 340^\circ\text{C}$
- Bonne résistance chimique
- Résistance à l'oxydation
- Stabilité électrochimique
- Disponible en larges quantités et déjà utilisé comme liant

➤ Passage à un copolymère



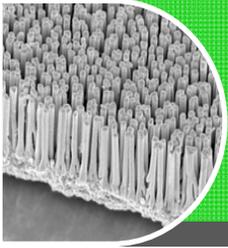
PVDF-HFP



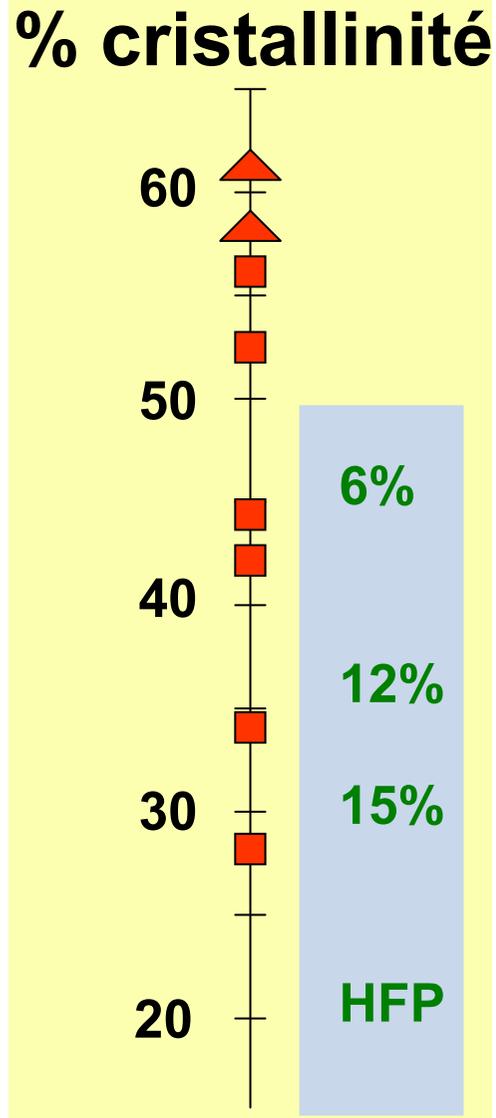
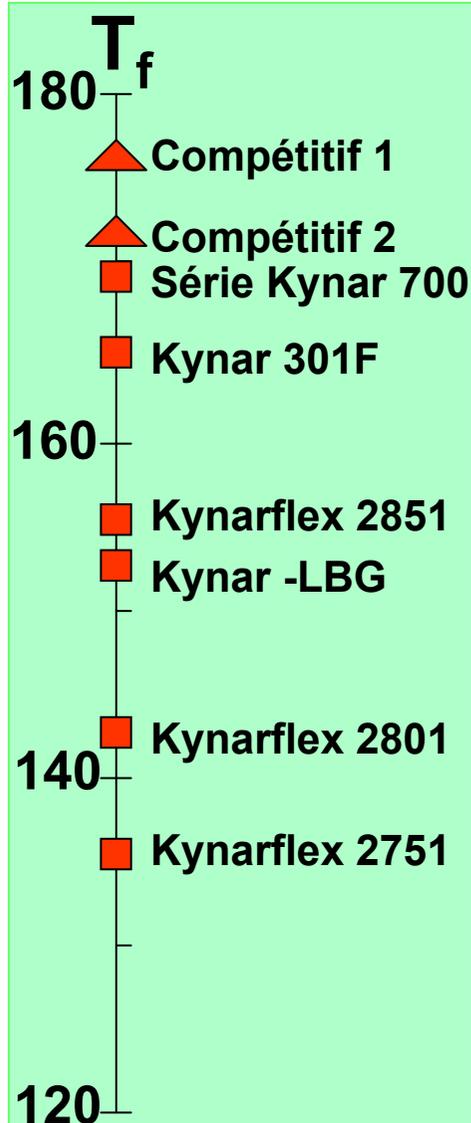
- Copolymérisation avec HFP
HFP = (...[CF(CF₃) - CF₂]-)
- Quantité et distribution peuvent être ajustées sur mesure

MAIS

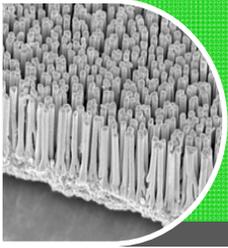
- ✓ Point de fusion + cristallinité trop élevés
- ✓ Prise en électrolyte faible
- ✓ Solubilité faible



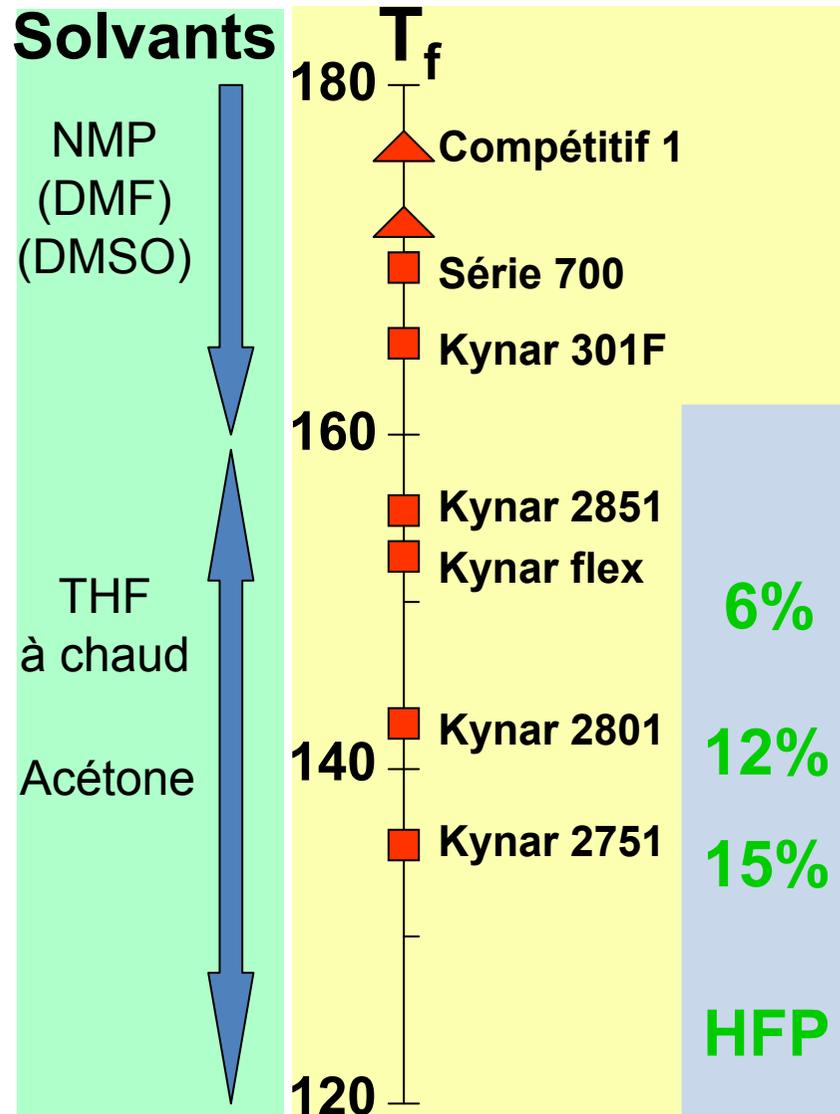
La matrice copolymère PVDF-HFP: Ses avantages



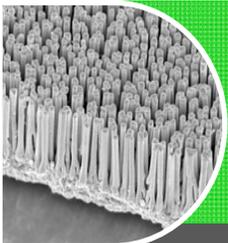
- Que pouvons-nous contrôler ?
 - Quantité de HFP
 - Le poids moléculaire
 - La cristallinité ou T_f
- Plus le taux de HFP est élevé
 - plus le T_f sera faible
 - plus la matrice sera flexible
 - plus sa prise en électrolyte sera grande



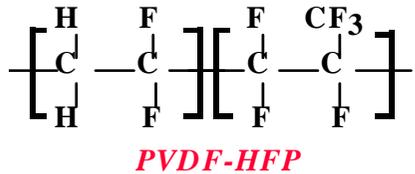
Problèmes de dissolution avec PVDF?



- Plus T_f est bas, plus facile sera sa dissolution dans des solvants
- Avantage du copolymère PVDF-HFP par rapport à PVDF
 - Solubilisation plus rapide dans le solvant
 - Stabilité de la solution plus longue

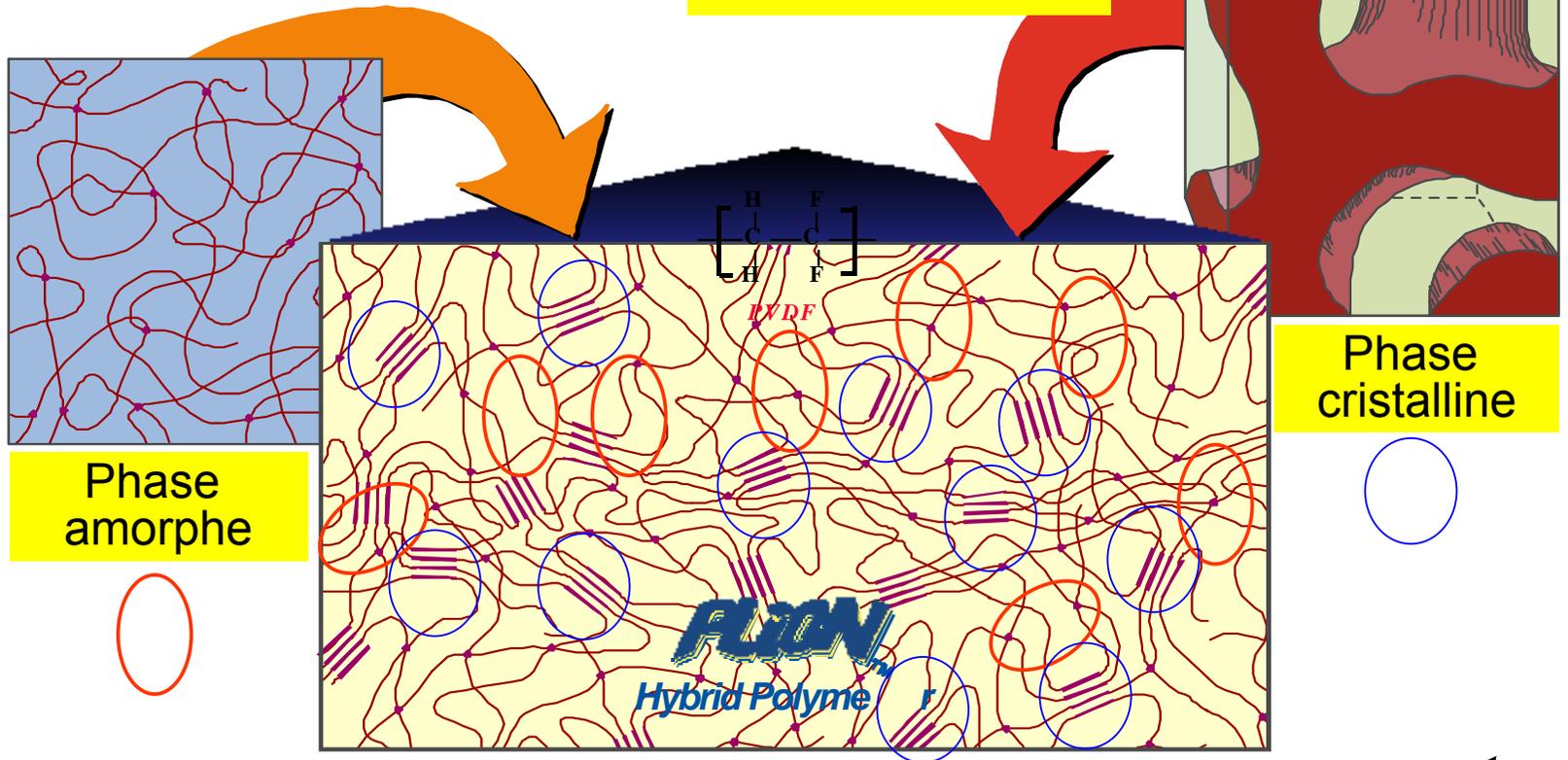


La Matrice Polymère PVDF:HFP



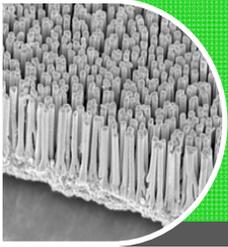
Rétention de solvant

Stabilité thermomécanique

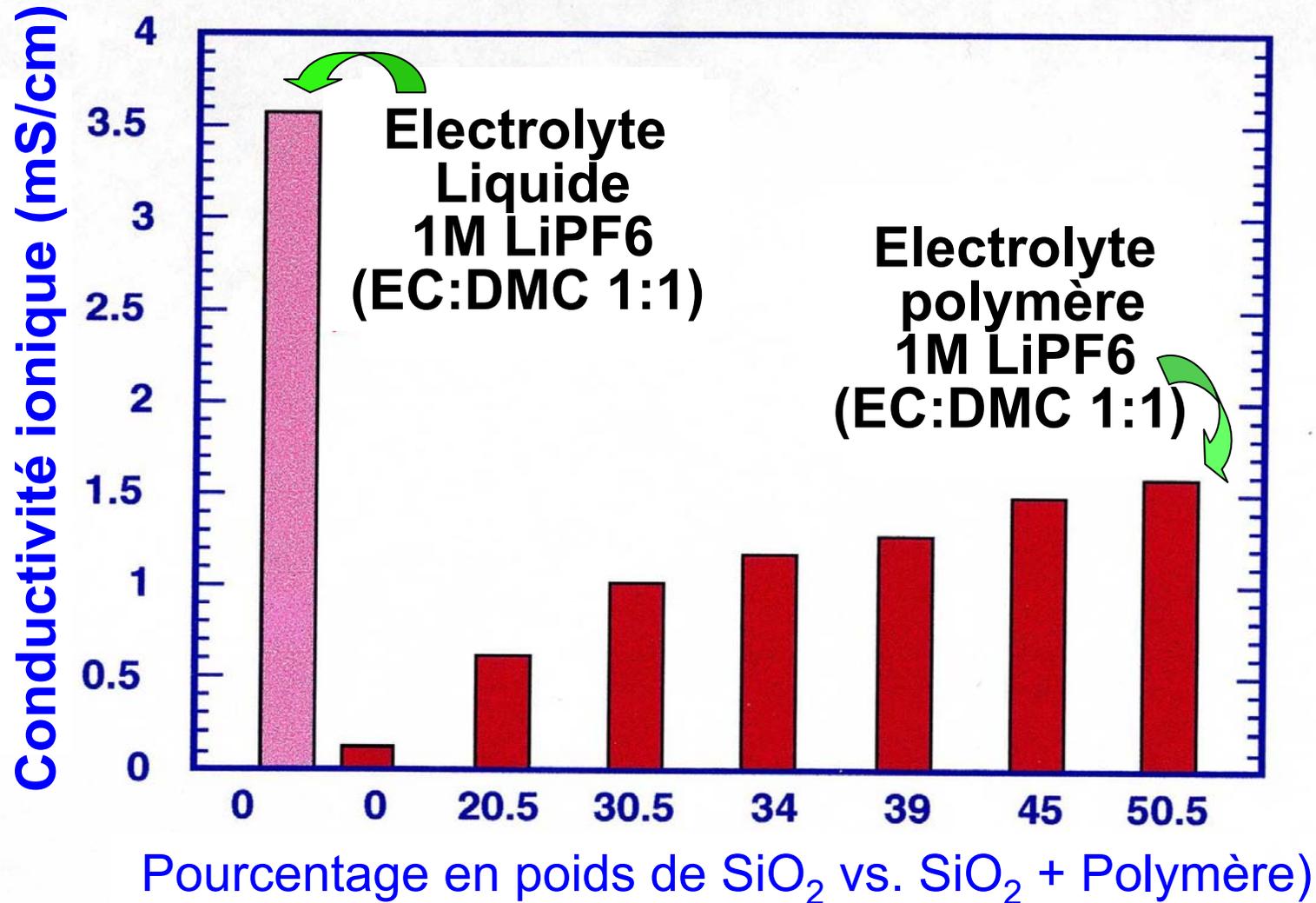


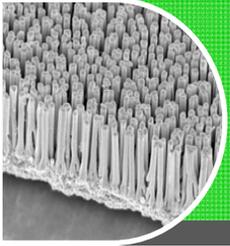
➔ **Conductivité ionique ajustable**

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

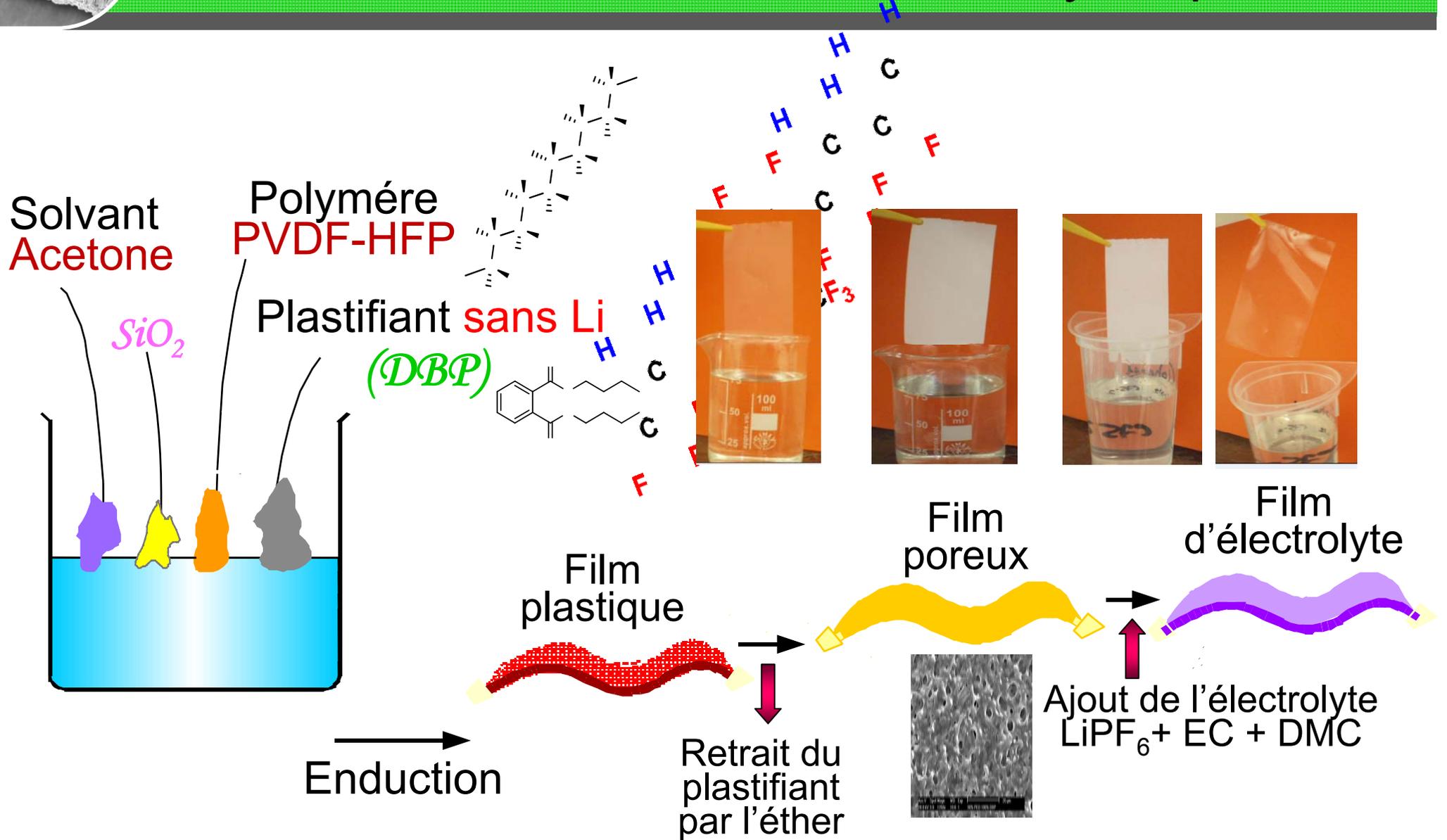


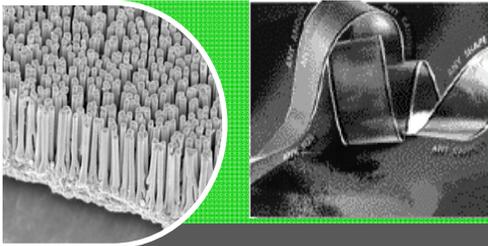
Améliorer la conductivité de la membrane polymérique via l'ajout de SiO_2 nanométrique





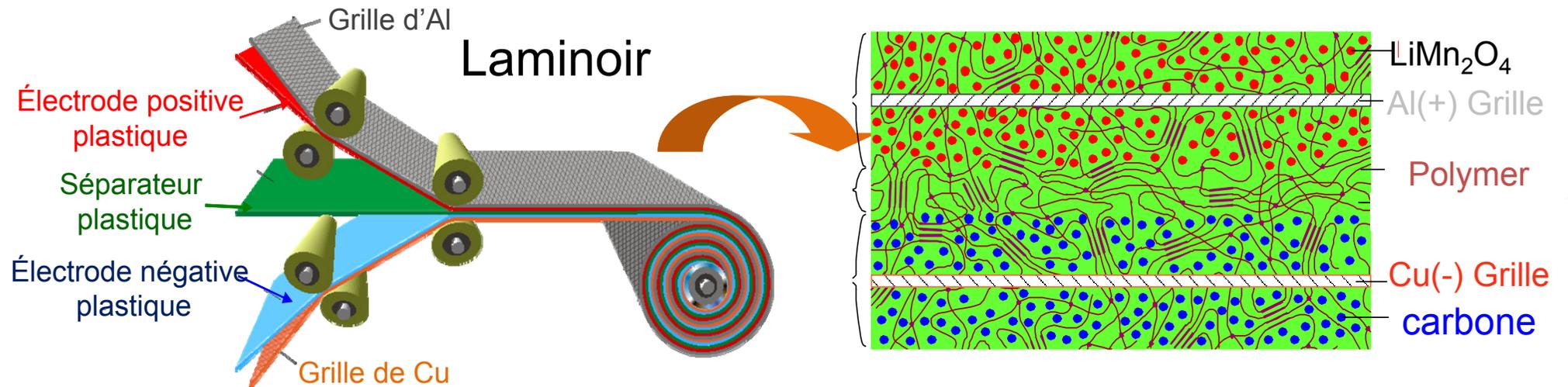
Étapes clés pour la préparation d'électrolytes plastifiés





Construction de la batterie plastique

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



Forme, flexibilité
et capacité variables

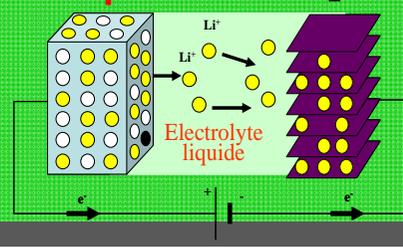
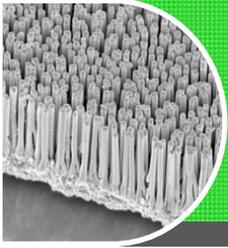
Épaisseur < 1 mm

3.7 V
0.58 Ah

Energie : de 10 à 15% plus élevée
que son homologue liquide



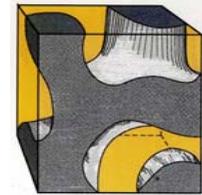
PIION™
Actuellement
commercialisée



CONCLUSIONS(1)

➤ Rôle et impact des polymères dans les technologies Li-ion

- Liant de la matière active au sein des électrodes; composants des séparateurs actuels (PP-PE)



- Utilisation des polymères tout solide à base de PEO (Technologie BOLLORE (70°C))

✓ Conductivité reste le problème dominant

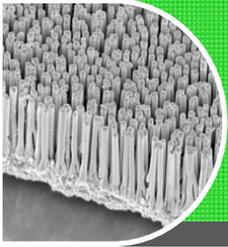


- Utilisation de polymère hybrides ou gélifiés (Technologie plastique PLiON™)



➤ Utilisation de composés organiques (monomères-polymères) comme matériau d'électrodes + et -

- Polymères conducteurs (Polyacétylène, PANI, ..)
- Électrodes composites organiques-inorganiques

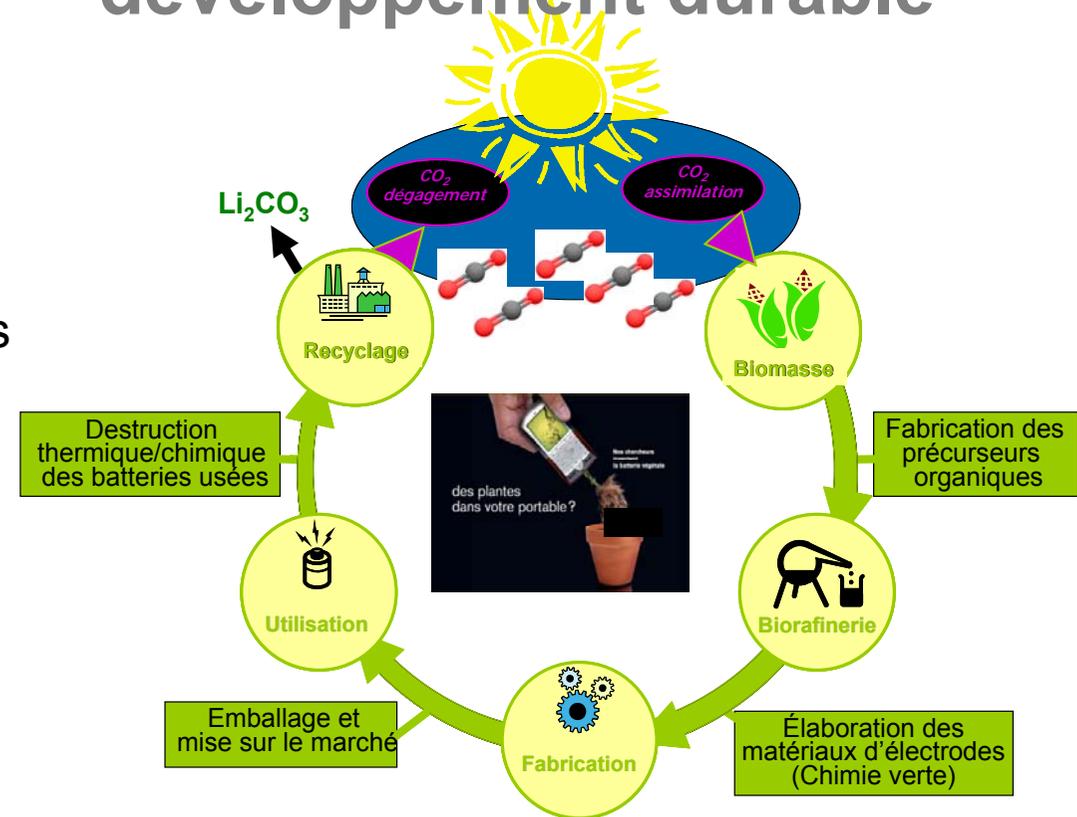


CONCLUSIONS (2)

➤ Électrodes Organiques: Satisfont le contexte du développement durable

- Performances voisines des électrodes organiques
- Plus écologiques
 - Préparées à partir de la biomasse selon les préceptes de la chimie verte
 - Renouvelables
- Analyse du coût de cycle de vie nécessaire...

➤ Procédé encore à l'état d'ébauche



Solution plus courts termes: Recyclage des batteries et récupération de leurs différents constituants chimiques (métaux et autres ..) [Farouk TEDJAR](#) (Recupyl)