

# **Des électrolytes polymères aux polymères électro-actifs: des défis multiples et un large champ d'Innovation.**

**Jean-Yves Sanchez  
Fannie Alloin, Cristina Iojoiu, Jacques  
Guindet, Jean-Claude Leprêtre, Laure  
Cointeaux.**



# LEPMI skills & projects

- Batteries & supercapacitors:
  - Polymer electrolytes:
    - Dry based on cross-linked POE copolymers & ionomers:
      - From 1986 =>
        - » Hydro-Quebec
        - » Batscap
    - Gelled from PMAN =>:
      - From 1996
    - Macroporous separators: from 1998 =>
      - Phase inversion, radiation grafting =>
        - » electrospinning
  - Salts:
    - From 1986
      - » TFSI, carbanion based, from PFsultones =>
    - New concepts from 2003 =>
    - Ionic Liquids from 1995:
      - » Oligomers end-capped by 1 or 2 Li salts =>
      - » Tetraalkyl ammonium salts with/without added solvents

- **Liquid solvents:**
    - From 1998 =>
      - Flash points, salt solubility, electrochemical stability, RAMAN & PFGNMR: usual solvents, F-solvents, home-made
  - **PEMFC**
    - Membranes from 1993 :
      - Chemical modification, composites H3, ionic functions,
      - Extrusion
      - Based on Ionic Liquids
- 

- **PROJECTS involving LEPMI:**
  - ANR STOCK-E:
    - SODELOS: Liquid solvents for supercapacitors
      - Partner, coordination by **Batscap**
  - ANR STOCK-E:
    - Interface 5 V: Li-ion batteries.
      - Partner, coordination by **CEA** (Rhodia, PSA, IMN)
        - » Improve liquid electrolyte stability in oxidation

## AXELERA:

SEPBATT: Séparateurs pour S.C & Batteries:

- coordination: LEPMI

- partners: Batscap, Arkhema, Ionisos

## BQR :

Coordinated by LEPMI:

- redox polymers

- electrospinning of separators

## Shared PhD:

- Li-air batteries: Fraunhofer Karlsruhe

- Li-water: CEA

- Li-sulfur: CEA

## AMELIE:

- Green Car: LEPMI scientific coordination

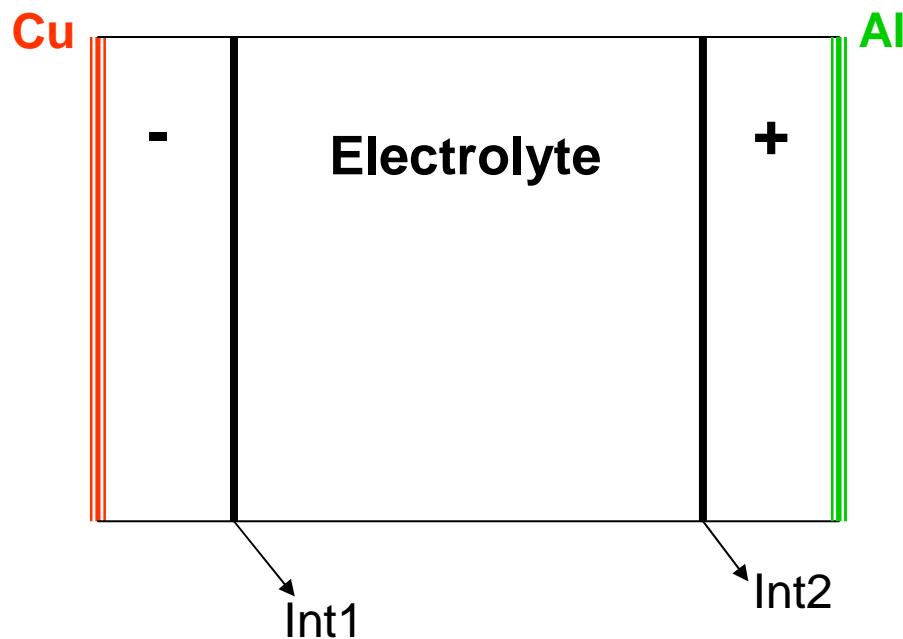
## PEMFC:

- EUBECELL (PICF) french coordination: LEPMI

Institut Gerhardt (Montpellier), Fraunhofer Karlsruhe

# Sources de pertes de rendement: effet Joule

- $R_{int} = \sum R_i = R_{Cu} + R_{Al} + R_- + R_+ + R_{elec} + R_{int1} + R_{int2}$



$R_{elec}$  : déterminante

$$R_{elec} = \sigma^{-1} \cdot e/s$$

- augmenter  $\sigma$
- fonctionnalité
- réduire  $e$
- matériau de structure

Attention: Résistances d'interface peuvent excéder la résistance d'électrolyte si l'électrolyte réagit aux électrodes en créant des couches résistives.

# Conductivité

- ✓ Conductivité d'un électrolyte: ionique
  - ✓  $\sigma = \sigma_{\text{Li}^+} + \sigma_{\text{A}^-}$
- ✓ Conductivité d'un ionomère:  $\sigma = \sigma_{\text{Li}^+}$
- ✓  $\sigma$  dépend de la **[ions]<sup>+/−</sup>** et de leur mobilité  **$\mu^{+/−}$** 
  - ✓ **[ions]<sup>+/−</sup>** dépend du solvant:
    - ✓ Constante diélectrique:  **$\epsilon$** 
      - ✓ Dissociation des paires d'ions
    - ✓ Basicité de Lewis - Donor Number: **DN**
      - ✓ Solvatation du cation
    - ✓ Acidité de Lewis – Acceptor Number: **AN**
      - ✓ Solvatation des anions
    - ✓  $\mu^{+/−}$  dépend de la viscosité  **$\eta$**  (solvants moléculaires)
    - ✓  $\mu^{+/−}$  dépend mobilité segmentaire (solvants macromoléculaires)
- ✓ Solvants moléculaires pour batteries:
  - ✓ Compromis  **$\epsilon \Leftrightarrow \eta$**
  - ✓ Faible **AN** (aprotique) et **DN** relativement fort
- ✓ Solvants macromoléculaires
  - ✓ Fort **DN**, faible **AN** et faible  **$\epsilon$**  => rigidité

# Transport

- Activation thermique:

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

- Nombres de transport:

- $T^+ = D^+/(D^+ + D^-)$  et  $T^- = D^-/(D^+ + D^-)$
- $T^+ + T^- = 1$
- AN faibles:  $D^+ < D^-$

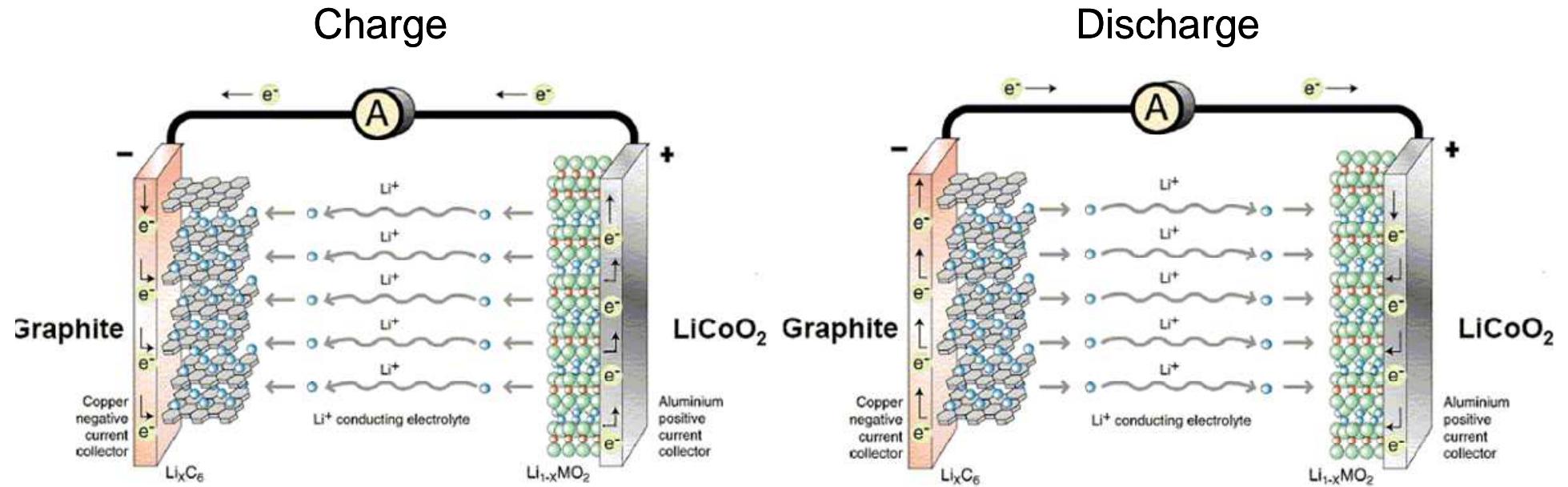
- Mesures des coefficients par PFGNMR:

- Ne distingue pas Paires d'Ions au contact et séparées
- Or P.I contact => électriquement neutres

- Diverses méthodes électrochimiques: insatisfaisantes
- Conductivité cationique:

- $\sigma^+ = \sigma \cdot T^+$

# Batteries Lithium-ion



Marché actuel: 4C i.e. *camcorders, computers, cellular phones, cordless tools*

Futurs marchés: Véhicules électrifiés: HEV, PHEV, EV? Sécurité ? Coût ?

# Lithium-Ion Batteries - Solvents.

---

**Lithium-ion batteries :**

**Present market :**

- electronic consumer market.
- temperature range : - 20°C to + 60°C  
=> requires liquid electrolytes

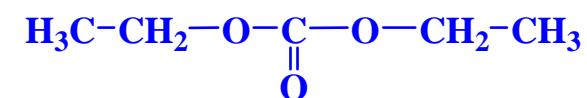
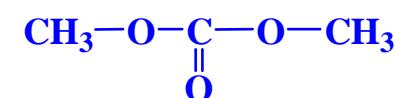
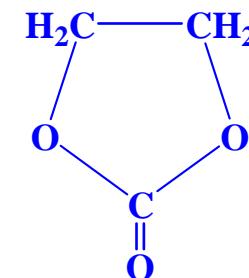
**Future market :**

- Hybrid Vehicles ? Electric Vehicles ??

**Aprotic liquid electrolytes:**

**Solvents with :**

- moderate Donor Number DN (cation solvation),
- poor Acceptor Number AN (anion solvation)
- high  $\epsilon$
- viscosity as low as possible  $\Leftrightarrow$  solvent mixtures



# Lithium-Ion Batteries & F- Salts.

---

## Salt Requirements :

- High conductivities : dissociation, ionic mobility
- Electrochemical stability
- Cost !!! and low molecular weight

## Fluorinated superacid salts :

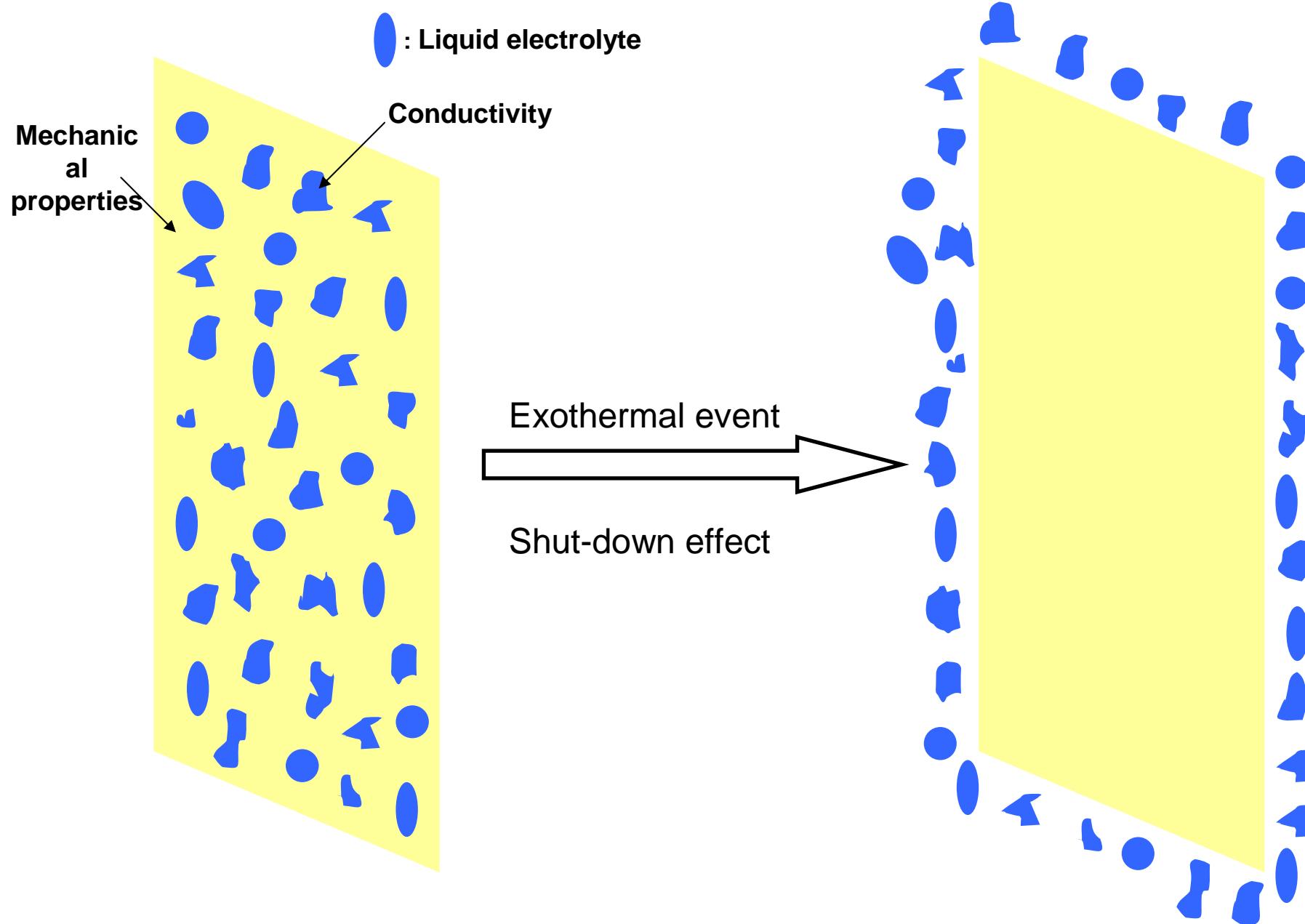
$\text{LiXF}_n$  : LiBF<sub>4</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiAsF<sub>6</sub>



$\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3\text{Li}$  : stable, safe, moderate cost but too low σ

$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N Li}$  : Stable, safe, costly ?, high σ but ..induces a corrosion of Al current collectors  
Blended with  $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$  : a possible solution ?

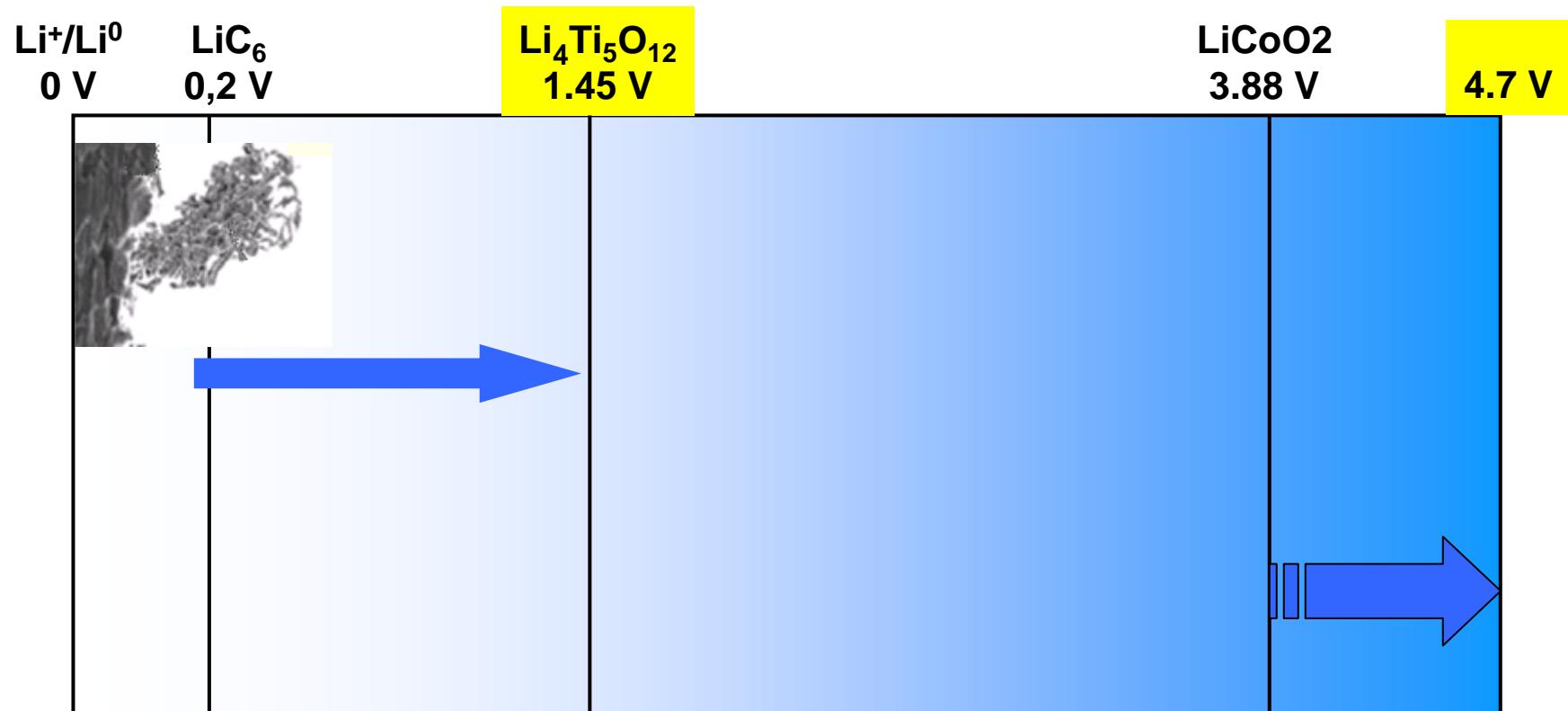
$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{CLi}$  : High performances but .. 418 g/mol !!



# Impact du choix de la négative

Electrode	$\text{Li}^0$	$\text{LiC}_6$	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$
Capacité pratique Ah/g	<b>0,965</b> <i>4 fois la stoechiométrie</i>	<b>0,34</b>	<b>0,165</b>
$E_0$ (V) vs ESH	<b>- 3,04</b>	<b>[- 2,9, - 2,7]</b>	<b>- 1,45</b>
Formation de dendrites	<b>OUI</b>	<b>POSSIBLE</b>	<b>NON</b>
Rapide charge	<b>NON</b>	<b>NON</b>	<b>OUI</b>

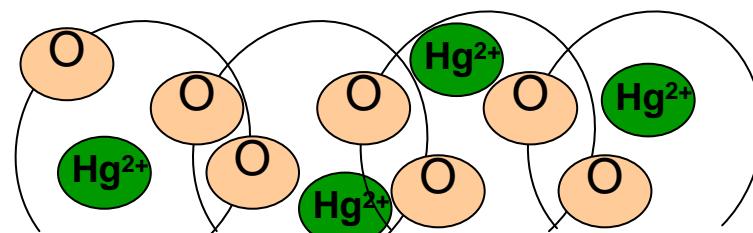
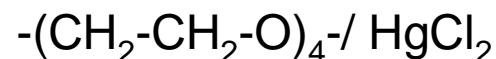
# Vers des batteries 5 V.



Remplacement de  $\text{LiC}_6$  par  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  permet charges rapides mais:  
impose de déplacer ~ 4V à ~5V la positive (Spéc.Energie & Puissance)  
=> additifs pour former un film de passivation à la positive  
=> ou/et solvants fluorés  
=> ou des liquides ioniques 22

# Historique

- ✓ 1. Feuillade a inventé le concept des batteries en film mince <sup>1,2</sup>
  - intérêt scientifique pour les complexes polymère/sel
- ✓ 2. Blumberg et al. montrent que l'on peut dissoudre  $\text{HgCl}_2$  dans le POE <sup>3</sup>
  - il s'agit d'une solution et non pas d'une dispersion
  - POE - très cristallin (70 % pour fortes masses)
    - $T$  fusion = 65 °C
    - cristallisation en hélice<sup>4</sup>



Mode de complexation analogue éther couronnes  
(prix Nobel J-M Lehn et al)

- ✓ 3. Lundberg et al. montrent en 1965 que l'on peut dissoudre des sels alcalins NaI dans POE
- ✓ 4. Wright montre en 1973, 75 que ce sont des conducteurs ioniques<sup>5,6</sup>
- ✓ 5. 1979 M. Armand, J.M. Chabagno, M. Duclot – Grenoble – proposent de les utiliser comme électrolytes pour les batteries au lithium

<sup>1</sup>G. Feuillade, Brevet Fr 2.230 091

<sup>2</sup>G. Feuillade et Perche – J. Appl. Electrochemistry, 5 (63), 1975

<sup>3</sup> A.A. Blumberg, S.S. Poldack – J. of Polymer Science 6, 1509-1525, (1968)

<sup>4</sup> R. Iwamoto, Y. Saito, H. Ishihora, H. Todokoro – J. Polym.Sci., Part A-2, 6, 1509-1525 (1968)

<sup>5</sup> D.E. Fenton, J.M. Parker, P.V. Wright – Polymer, vol. 14, (1973)

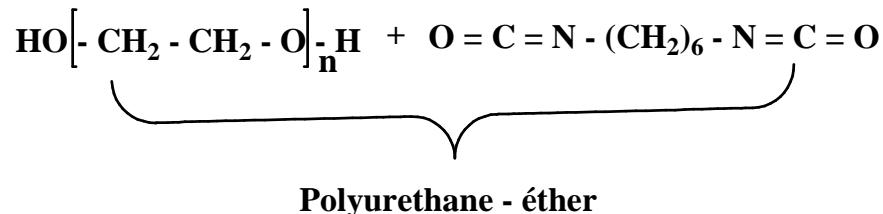
<sup>6</sup> P.V. Wright – Br. Polym. J., 5,7, 319 (1975)

- Aspect fonctionnel dans les électrolytes polymères vrais i.e.exempts de solvants.

# Complexes polymère-sel sans solvant moléculaire.

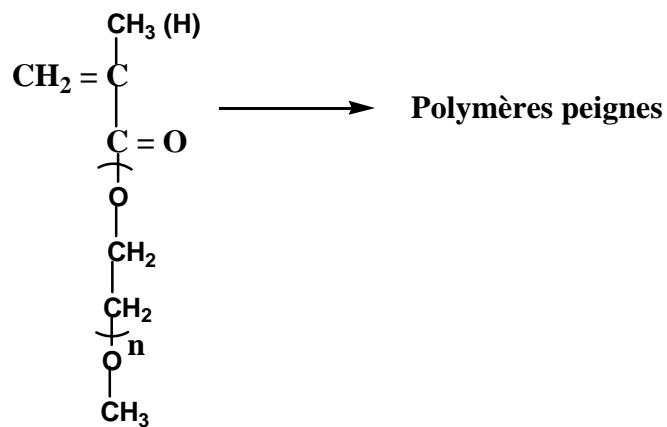
- $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n$ : poly(oxyéthylène) **POE**
- Atouts:
  - Très bonne solvatation des ions  $\text{Li}^+$  ⇔ fort **DN**
  - Commercialisé sous différents grades jusqu'à  $> 10^6$  g/mole
  - Stable jusqu'à  $\sim 3,9$  V vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$
- Handicaps:
  - Cristallin (70%)  $T_f = 65^\circ\text{C}$  (conductivité négligeable à  $T < T_f$ )
  - Perte de propriétés mécaniques à  $T > T_f$
  - Forte diminution des hautes masses sous cisaillement modéré (agitation magnétique !!)
- Alternatives:
  - 1. Poly(oxypropylène):
    - Amorphe par catalyse Vandenberg mais microséparation de phase

- Polymères peignes, copolymères, réseaux polymères:
    - Approche pionnière Chéradame, Le Nest:

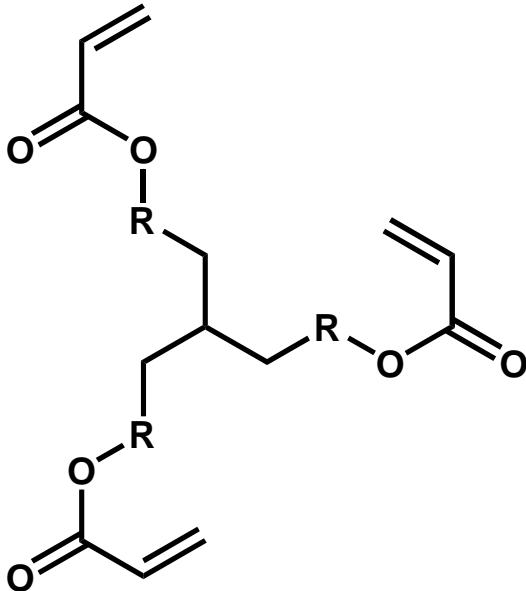


Réseaux amorphes mais polycondensation incomplète  
- stabilité électrochimique des isocyanates & uréthanes.

## **Voie macromonomère:**



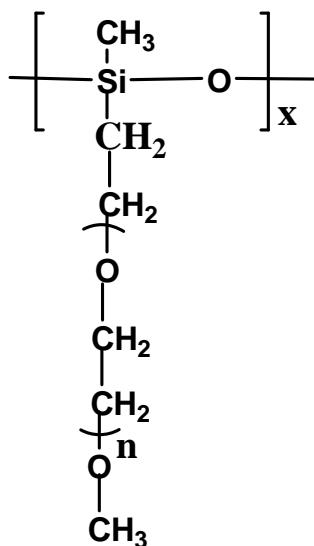
- Peuvent être amorphes ou à faible  $T_f$ 
    - ✓ mais réactions parasites
    - ✓ irreproductibilité
      - ✓ réticulation partielle
    - ✓ scale-up ??



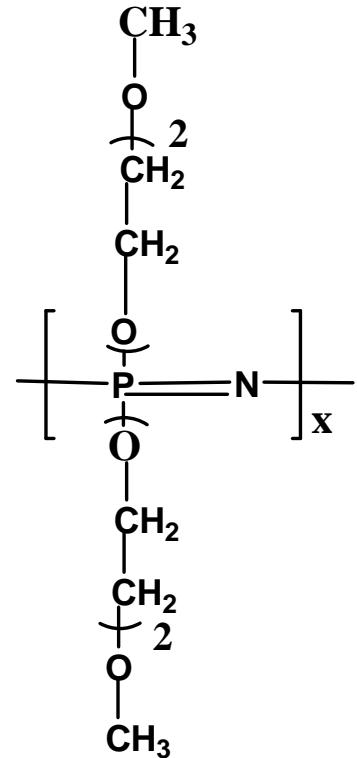
R = POE/POP(3/1), Mn ~8000 g/Mole

Réseaux: fortes conductivités dès l'ambiante, mais:

- ✓ faible résistance en traction
- ✓ nombre de transport cationique T<sup>+</sup> faible

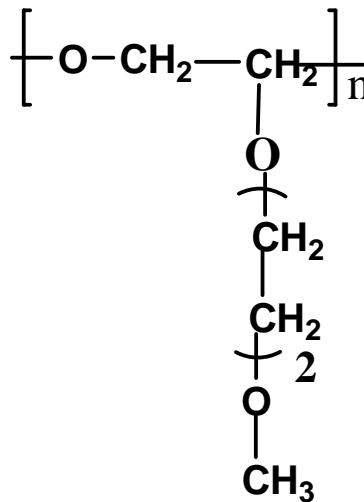
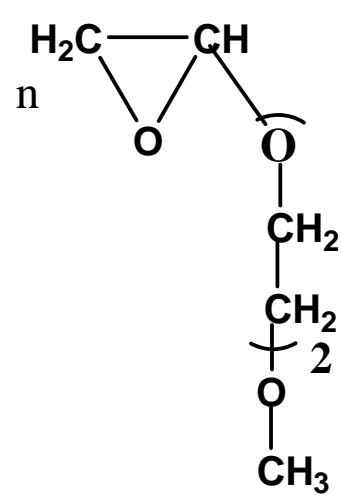


- Fortes conductivités dans tout le domaine de température
- Utilisables comme électrolyte et comme liant d'électrode mais
  - sensibilité du réseau silice à LiOH
  - électrolyte doit être très sec
  - tenue mécanique faible même après réticulation



- Fortes conductivités dans tout le domaine de température mais

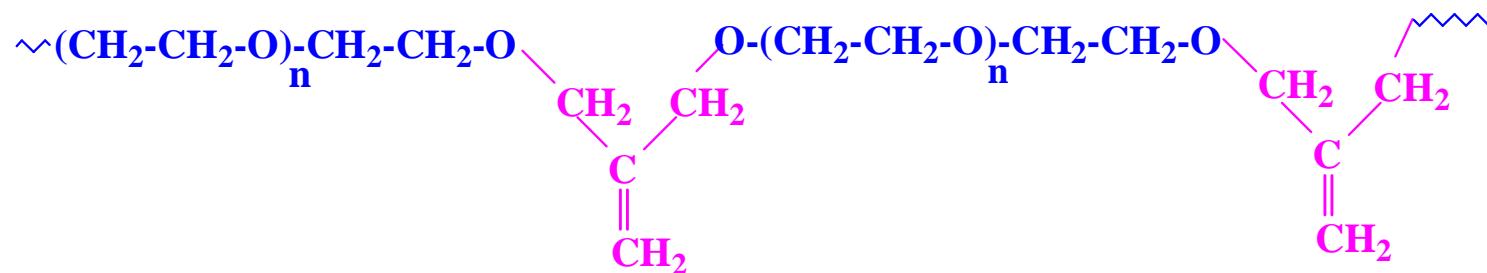
- stabilité électrochimique des polyphosphazènes?
- faible tenue mécanique



Bonne stabilité électrochimique et  
mécanique après réticulation

Fortes conductivités à l'ambiente  
mais < à celles obtenues avec POE  
à haute température

# Stratégie à base de prépolymères insaturés



Voie polycondensation: Réseaux Interpénétrés ou non

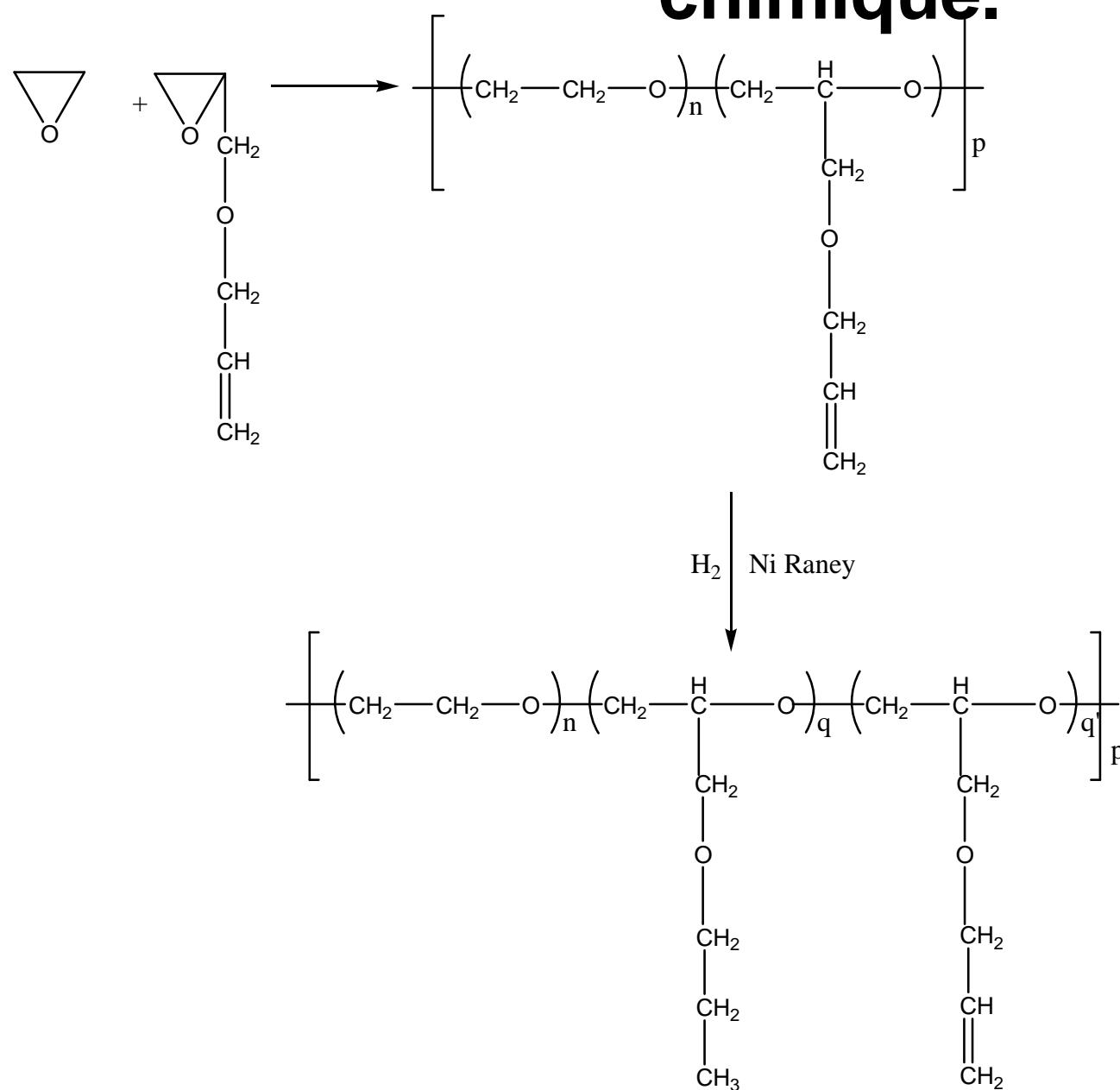
Masses molaires des polycondensats  $M_n \sim 50000$  g/mole

Tenues mécaniques  $E' \geq 2$  MPa à 150°C

Fortes conductivités dès l'ambiante mais:

- ✓ coût du monomère de départ

# R.O.P anionique suivie de modification chimique.



## \*Plus facile

Qu'une terpolymérisation

Plus reproductible

## \*\* Forte teneur en AGE

Diminue la cristallinité

Diminue  $T_m$

Mais accroît  $T_g$  du réseau

## \*\*\* Hydrogénéation

Crée un terpolymère

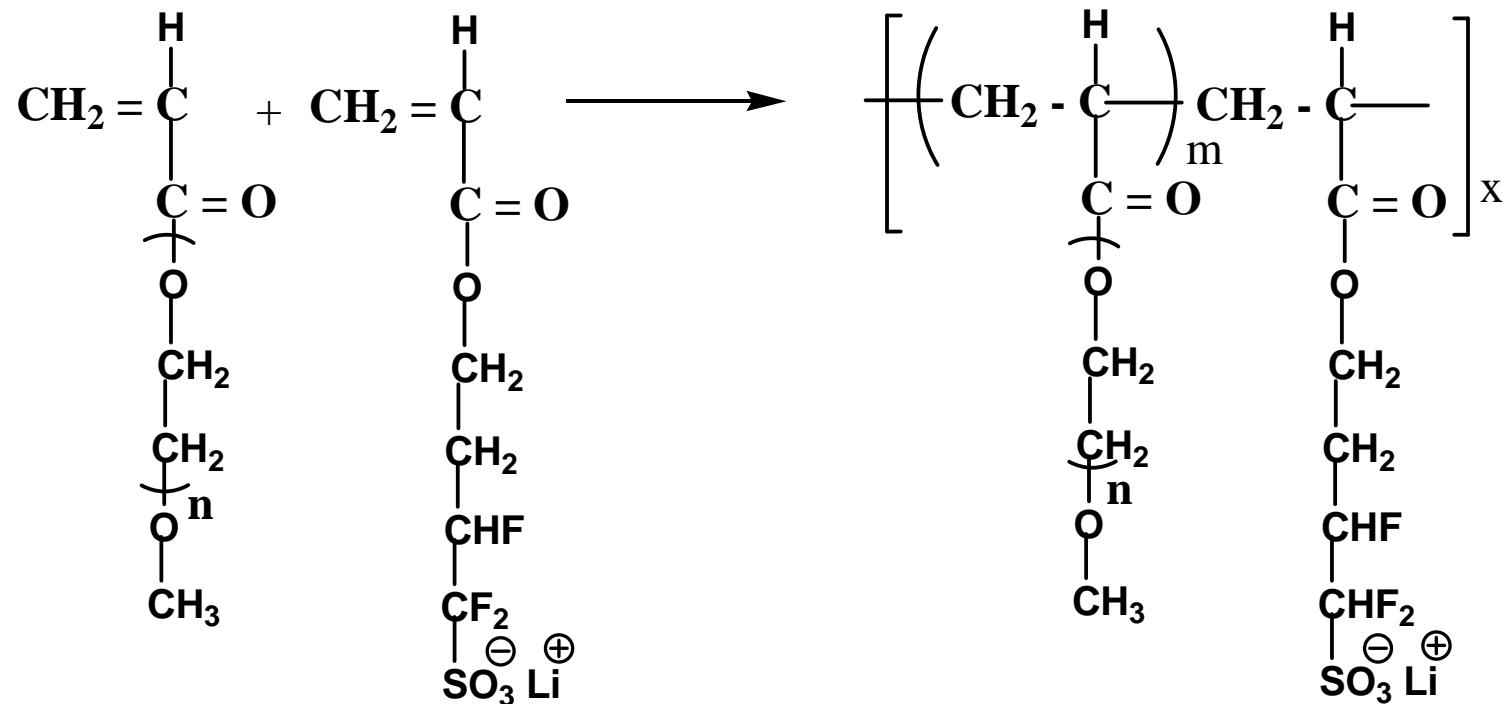
OE et AGE coût modéré

Scale-up facile

# Ionomères à transport cationique T<sup>+</sup>=1

- **Avantages:**
  - Suppression des gradients de concentration en sel dans l'électrolyte de la batterie
  - Action plausible sur la croissance dendritique
  - Supprime ou réduit l'utilisation d'un sel
- **Inconvénients:**
  - Plus cher ?
  - Perte de la contribution anionique
  - Difficultés de synthèse:
    - anion: base conjuguée d'acide très fort
    - Distribution régulière des groupes ioniques

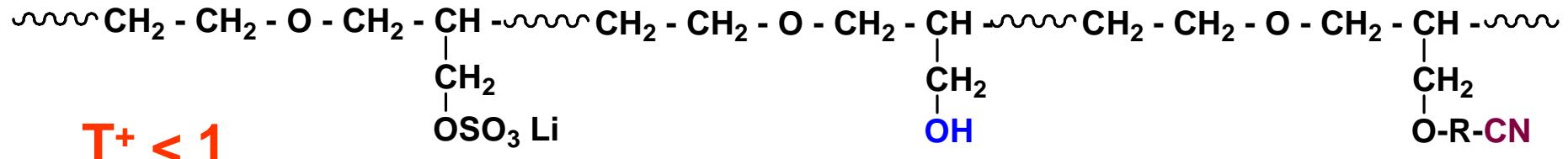
# Ionomères peigne à squelette acrylate: Cowie et al.



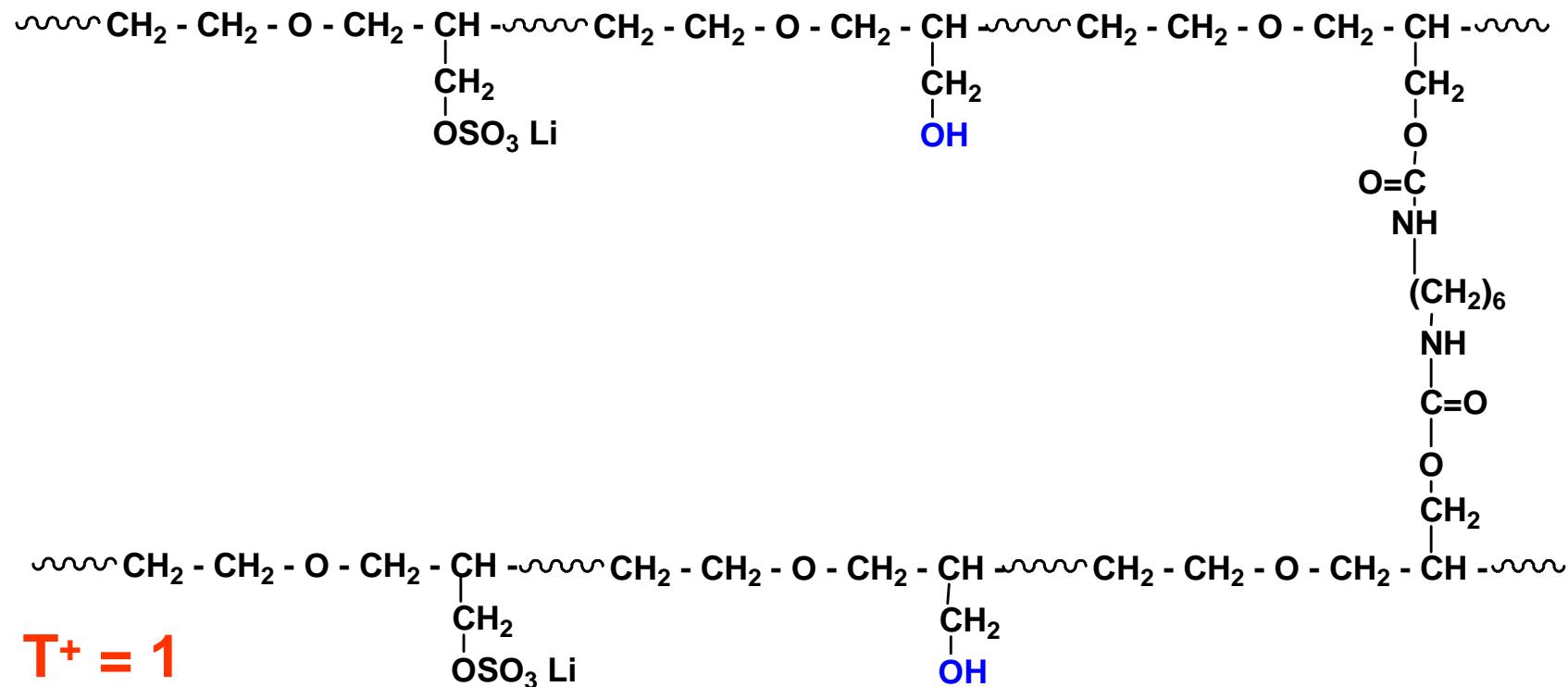
Meilleures conductivités à 60°C mais:

- ✓ polymère non-réticulé donc  $T+ < 1$
- ✓ Devrait fluer à  $T > 60^\circ\text{C}$
- ✓ Mêmes réserves sur ce type de peigne

# $T^+$ : seuil d'enchevêtrement et réticulation.

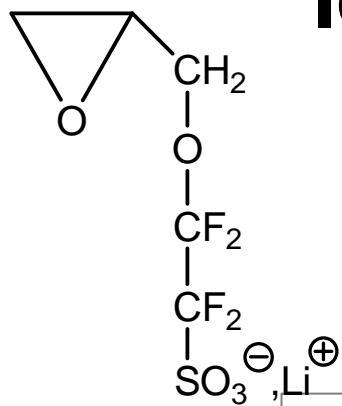


Divergence entre mesures RMN et d'impédance !!



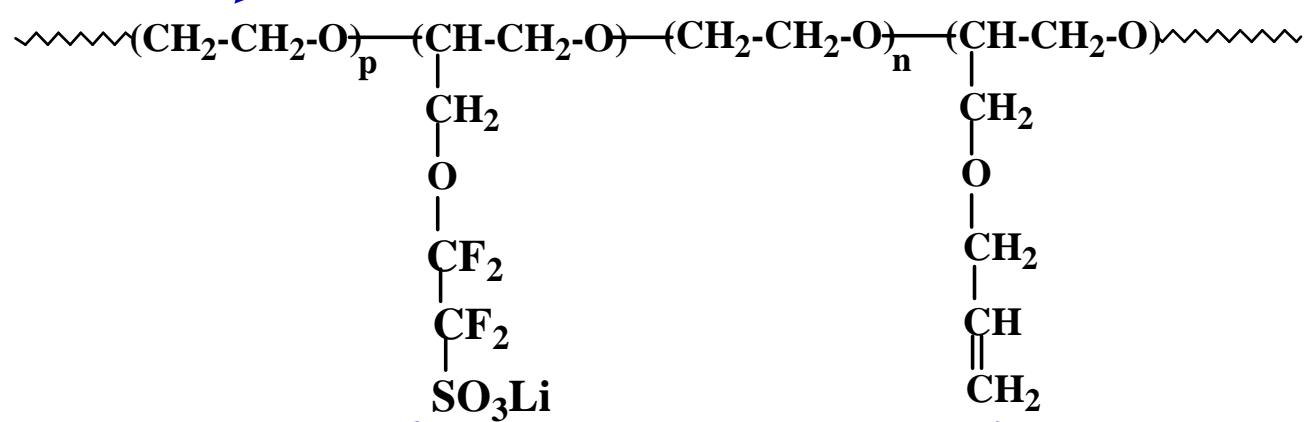
Accord entre mesures RMN et d'impédance

# Ionomères multifonctionnels par ROP



## Random ionomeric polyethers

OE ⇌ Solvation of Li<sup>+</sup>



Perfluorosulfonate  $T_+ = 1$

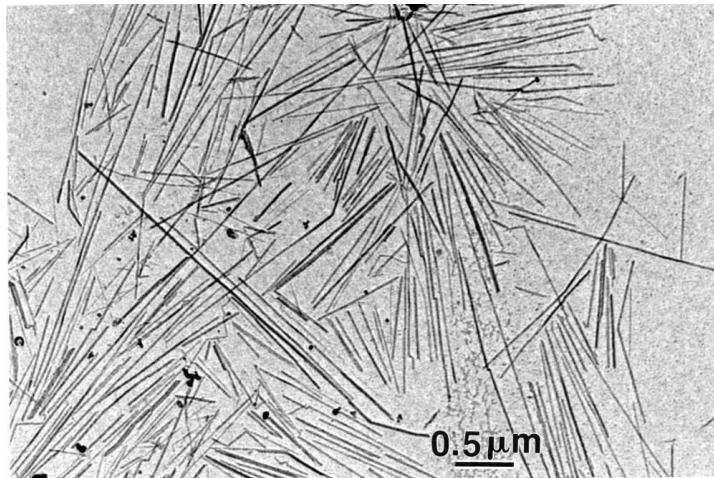
Cross-linking

# Des possibilités de progrès..

- Conductivités max d'ionomères réticulés:
  - 0,1 mS/cm à 87°C ( $T^+ = 1$ )
- Enjeu:
  - Atteindre ou dépasser
    - 0,4 mS/cm à 70°C
    - Nouveaux anions
      - » Nouveaux monomères ioniques
- Améliorer le mode d'introduction:
  - De la fonction ionique: Rdt
- Evaluer les effets d'une nanostructuration

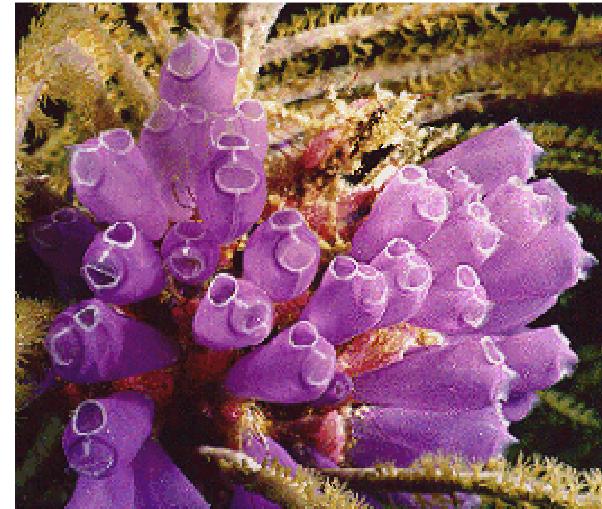
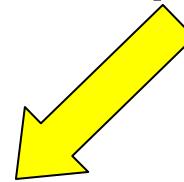
- Aspect Matériaux de structure des électrolytes polymères.

# Electrolytes polymères nanocomposites



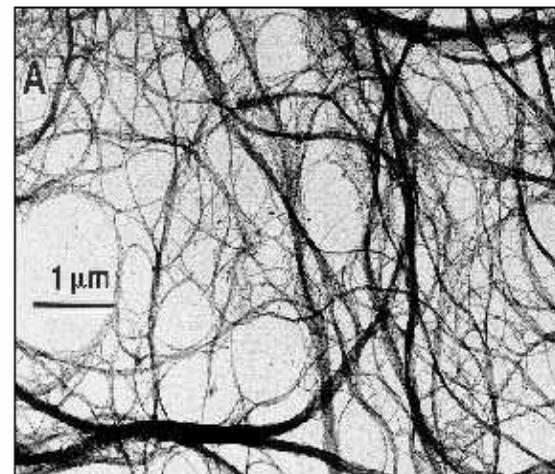
Whiskers de tunicier

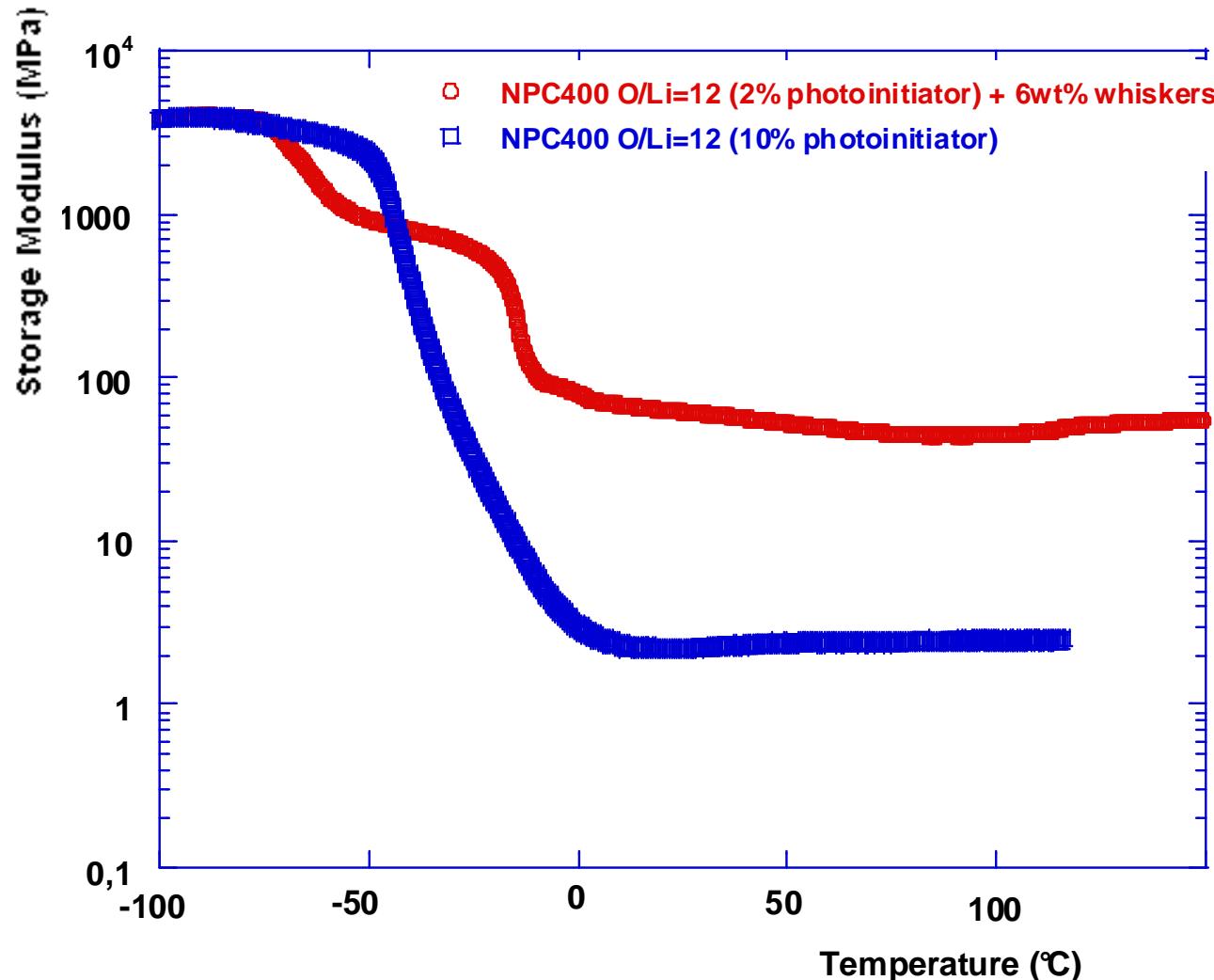
Traitement chimique



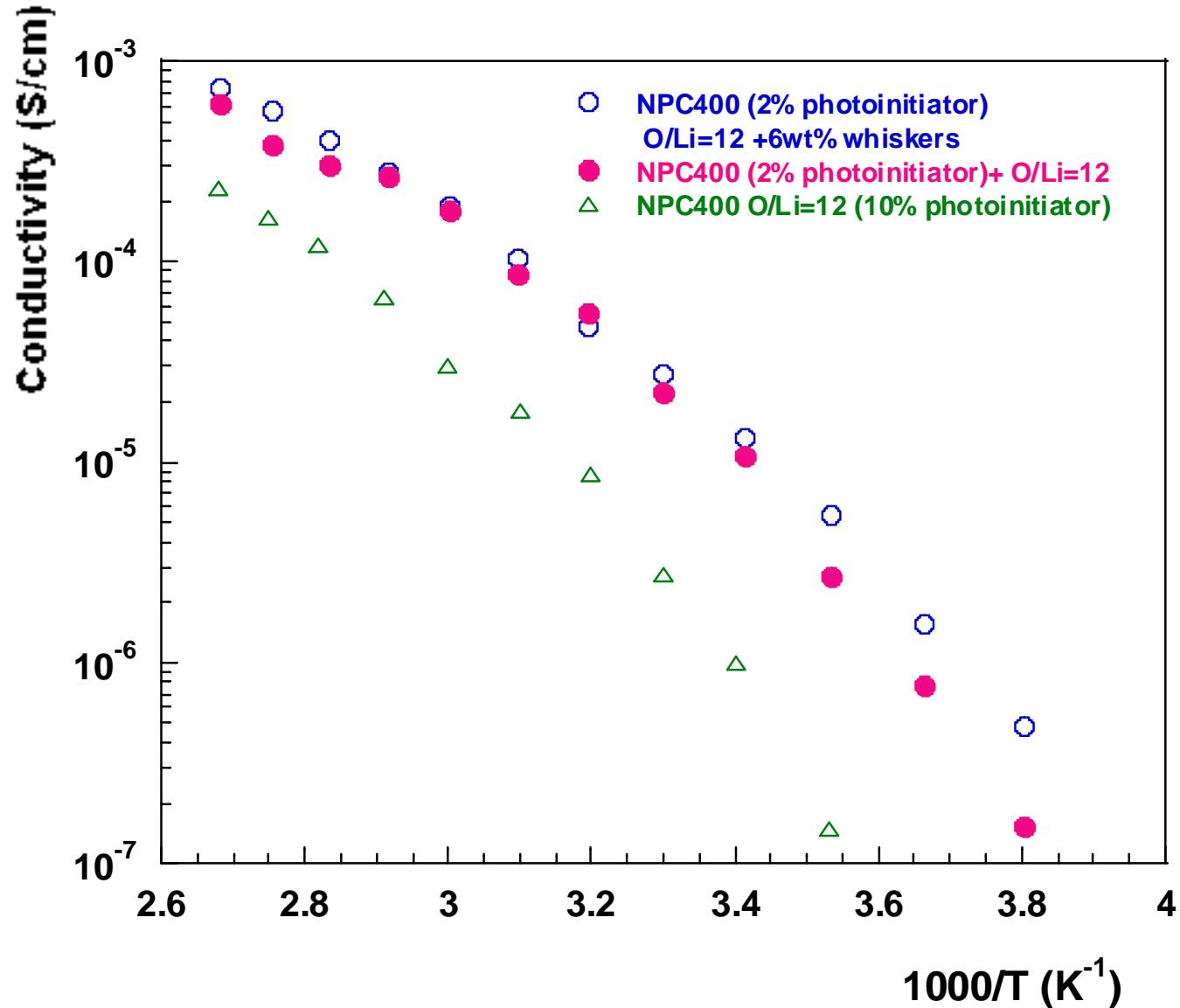
tunicier (*Microscoma fulcatus*)

Microfibrilles de betterave

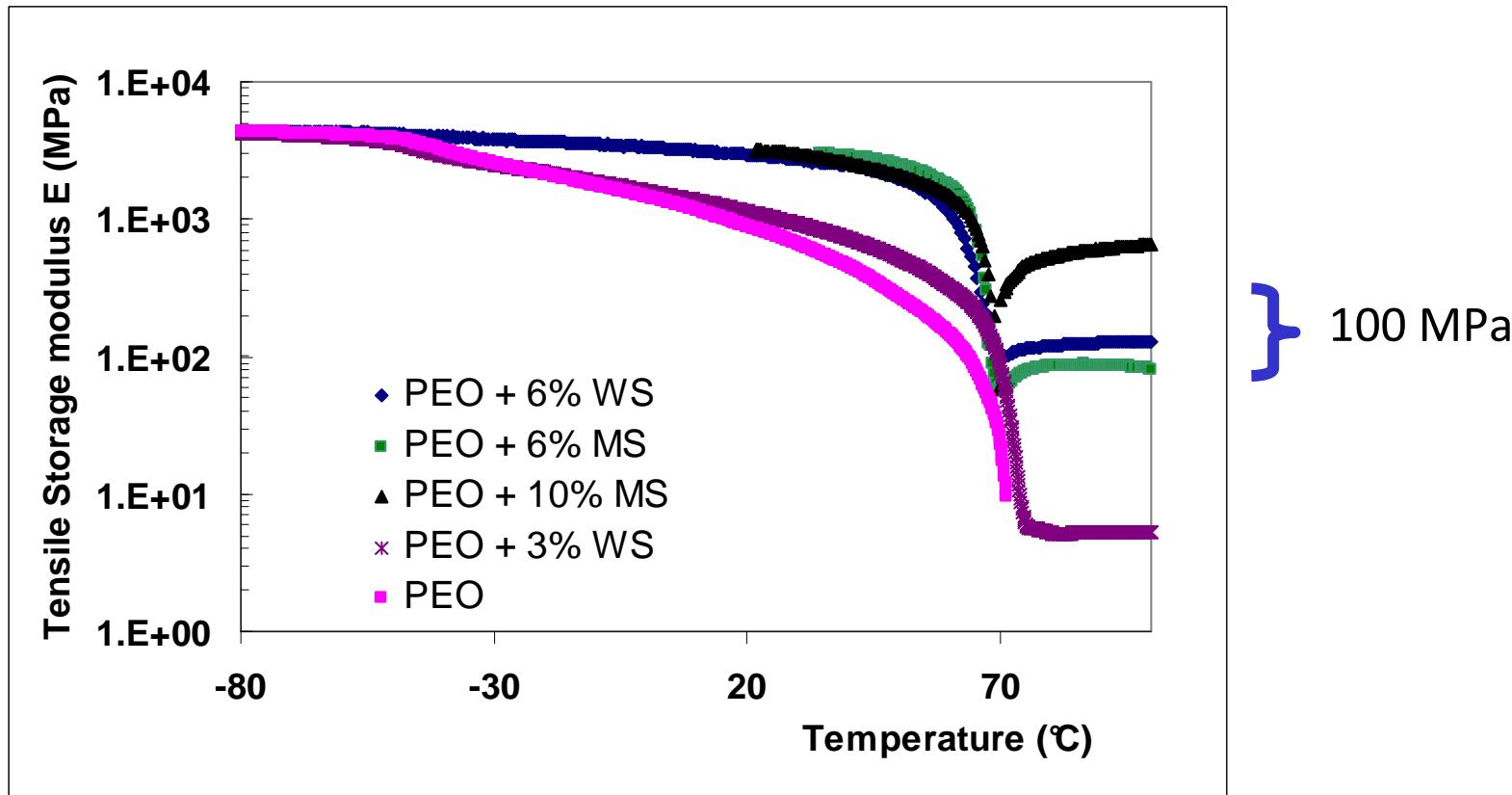




- Even at high cross-link density, the storage modulus is << to that obtained with 6wt% of whiskers.



**Contrary to an increase in cross-link density, moderate whisker's contents do not affect conductivity.**



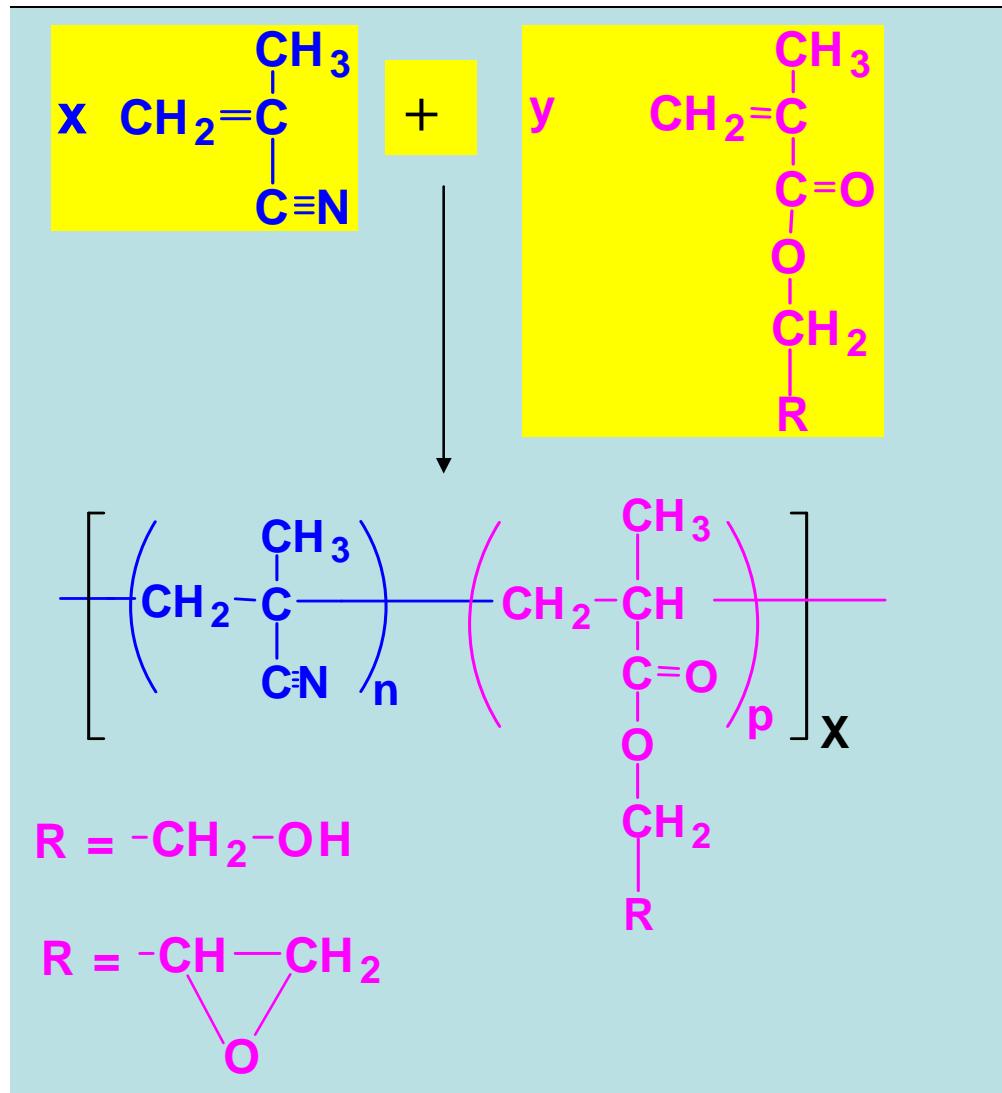
**High mechanical properties were obtained with  
Sisal whiskers and microfibrils**

# Polymères gélifiés

- Alternative aux séparateurs macroporeux
- Type de polymères:
  - PAN, copolymères (VdF-HFP), PMMA, POE
  - PAN instable en réduction
  - PVdF: trop cristallin
  - PAN et VdF-HFP proposés en 1973 (Feuillade)
  - POE très tôt utilisé:
    - Ptés mécaniques faibles
    - Limitation à 3,9 V vs Li/Li<sup>+</sup>
    - L'ajout de solvant n'améliore pas très fortement  $\sigma$
  - Polyméthacrylonitrile PMAN
    - pour accroître stabilité en réduction

# Gelled Polymer Electrolyte .

Belières, M. Marechal, J.Saunier, F.Alloin, JY Sanchez, JECS, 150 (1) A14 (2003)



## PMAN STRATEGY.

- $\sigma : 4 \text{ mS at } 25^\circ\text{C}$
- $-20 < T < +60^\circ\text{C}$

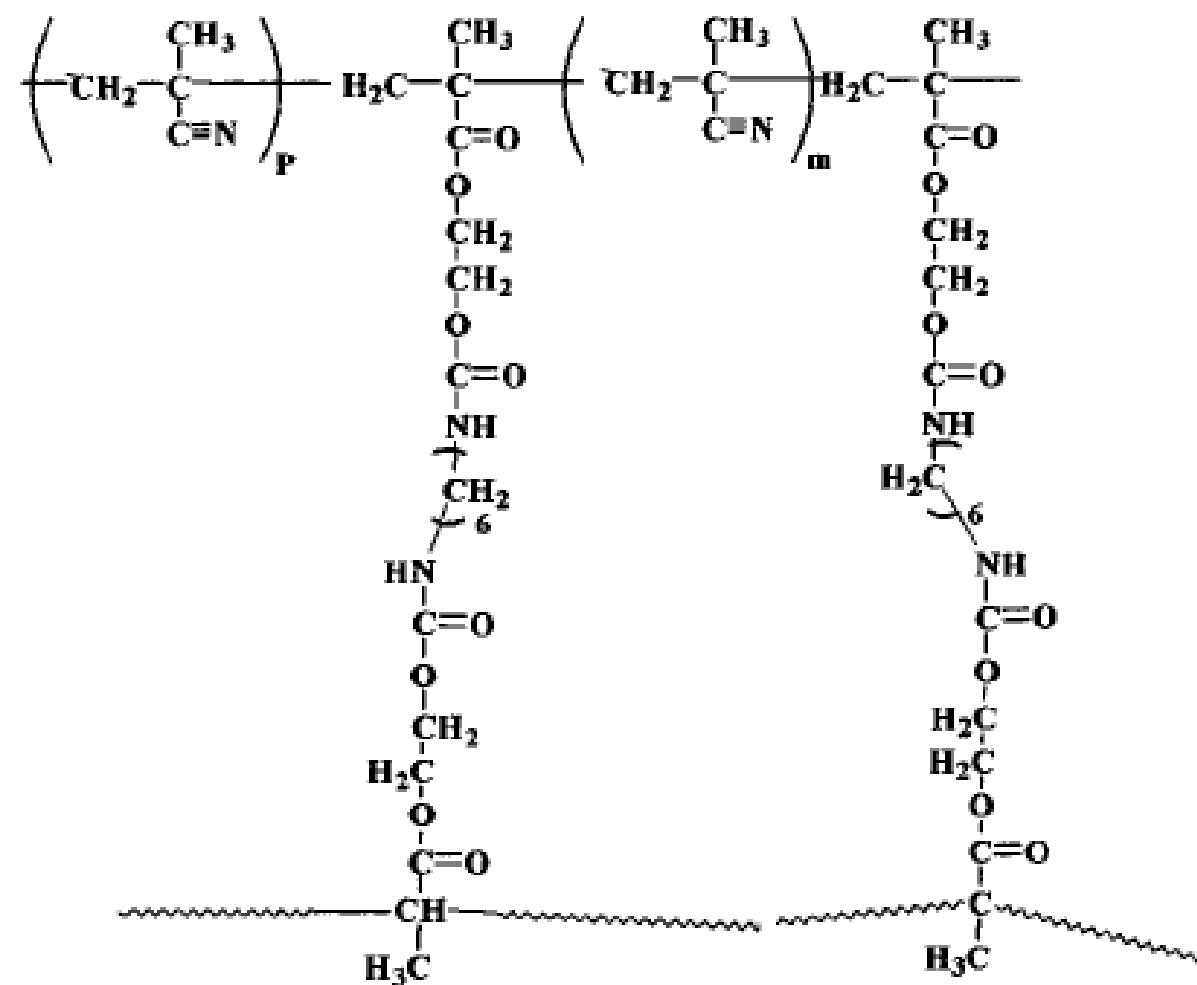
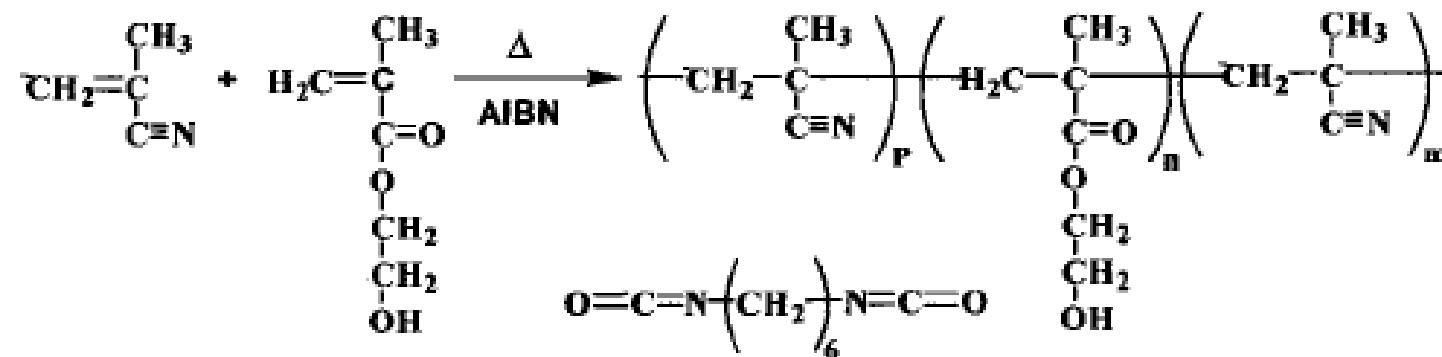
-  $p \times 2$  vs liquid electrolyte

- BUT
- PMAN soluble in liquid electrolyte.

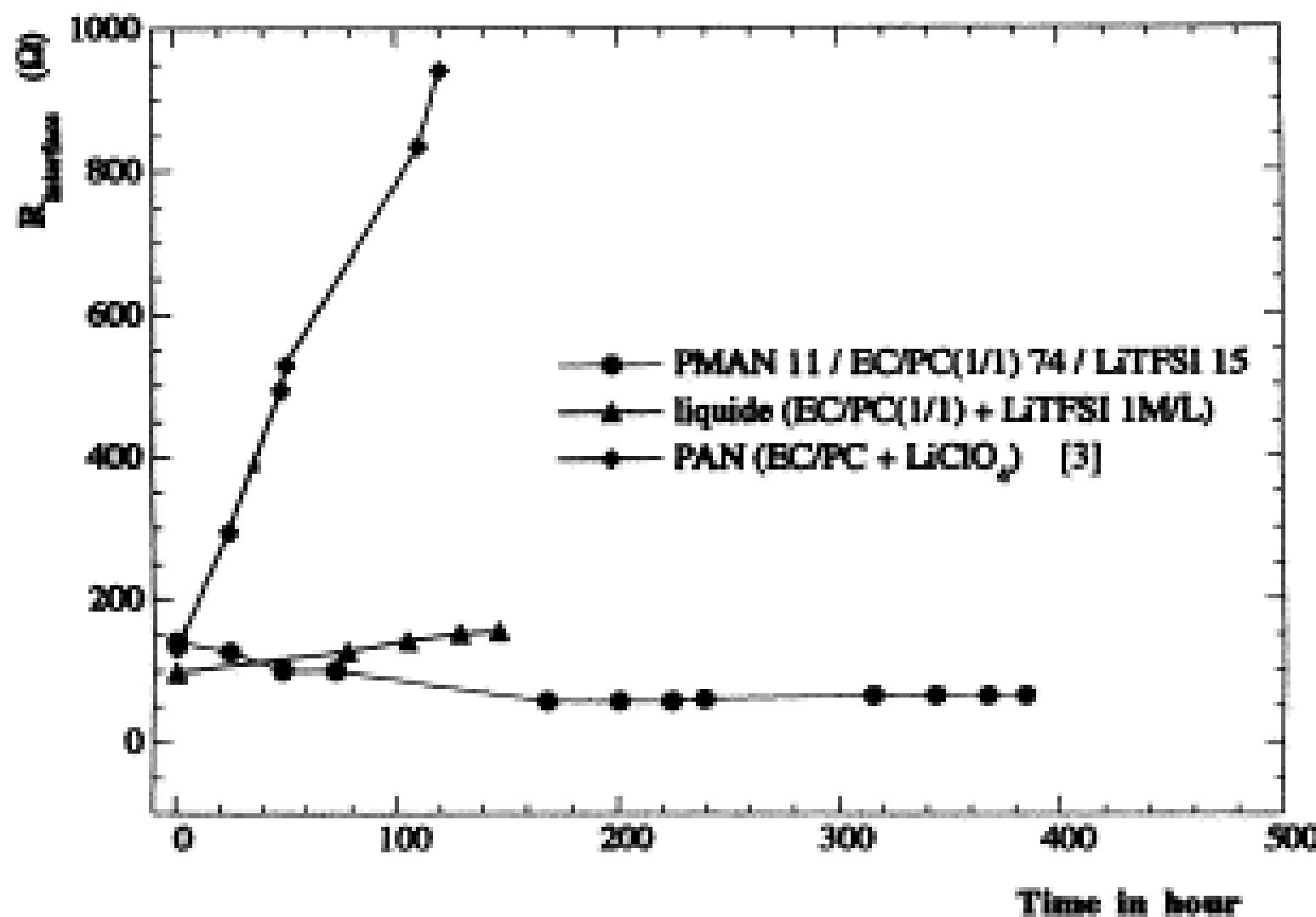
-=> cross-linking

-- Scale-up by emulsion:

-- Yield > 90%

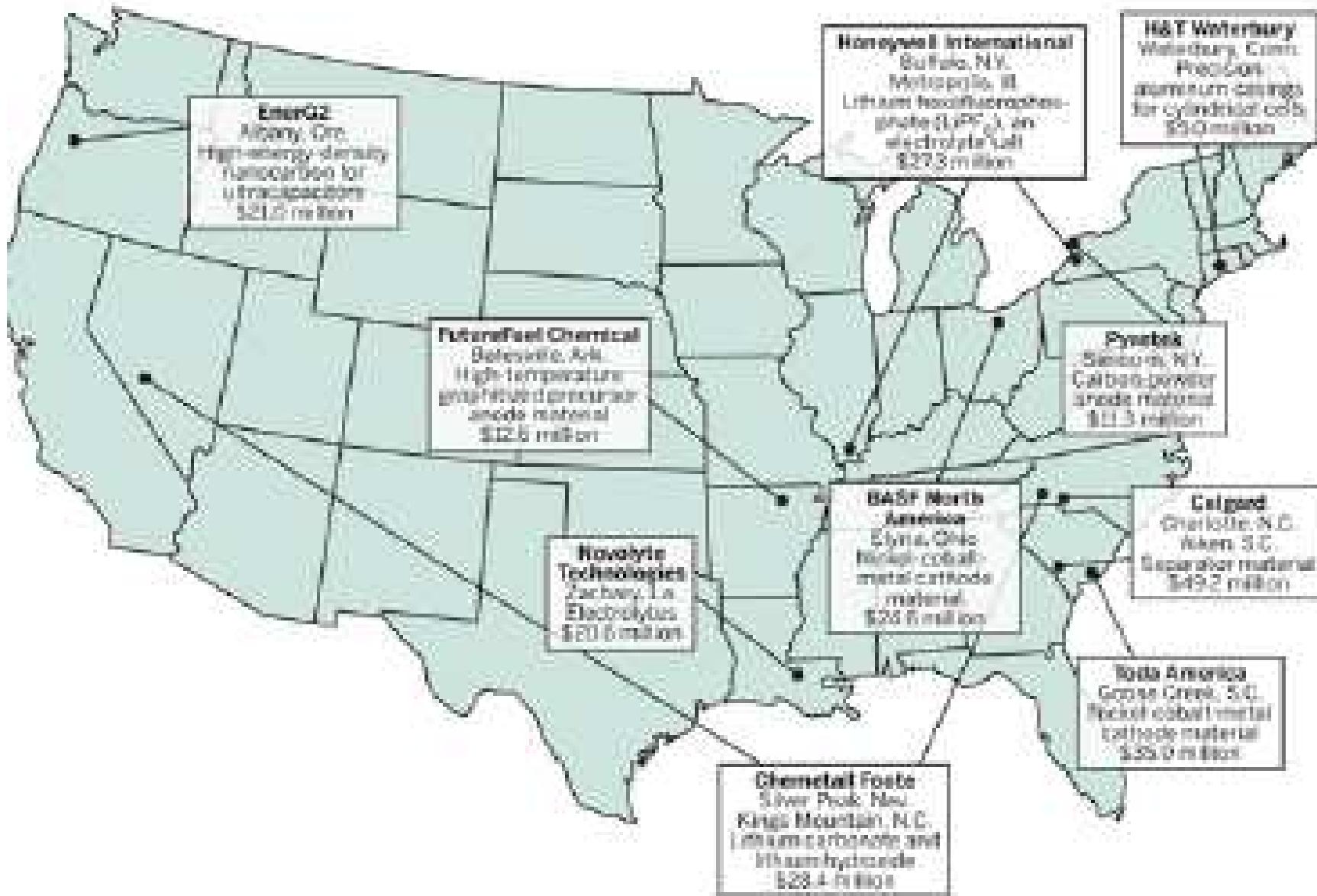


## Suivi des résistances d'interface en fonction du temps



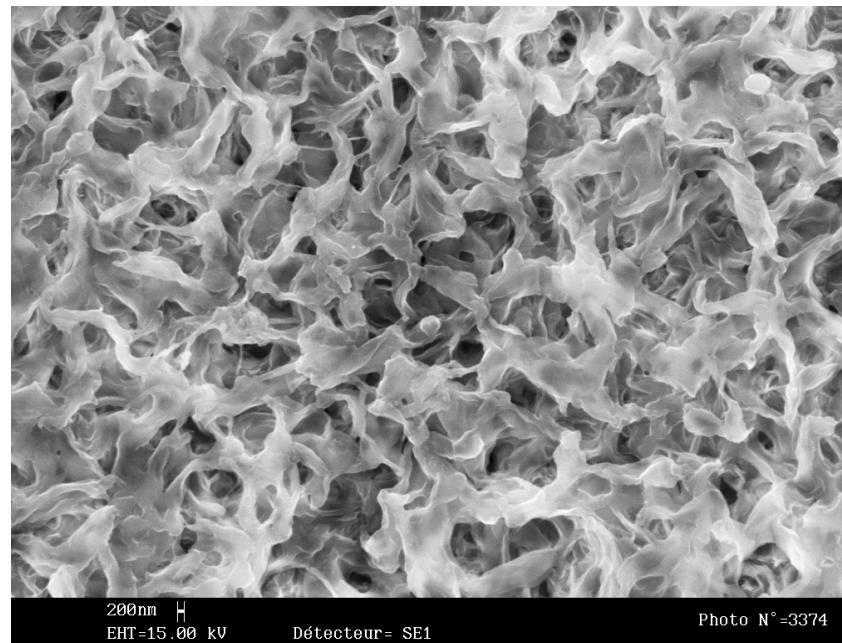
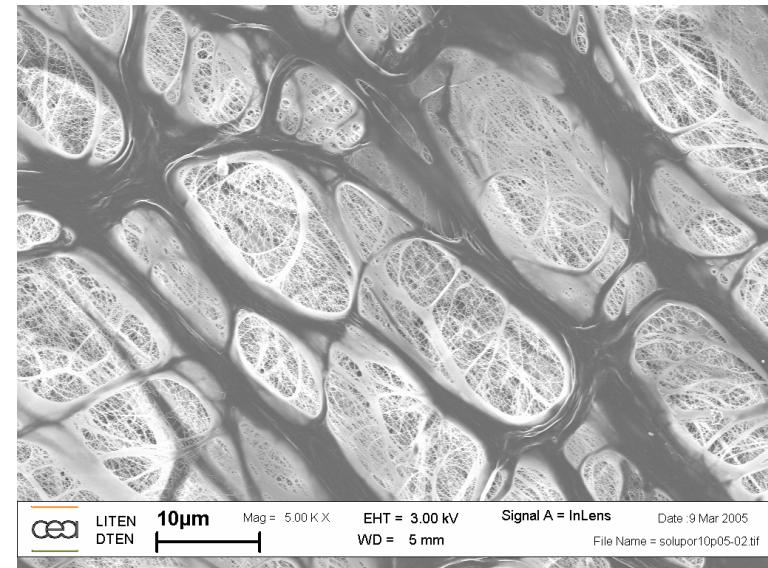
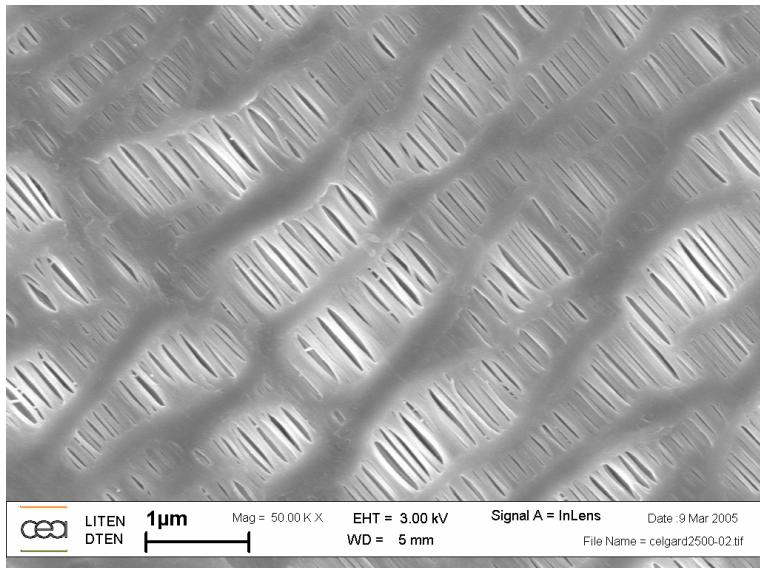
## ELECTRIC DREAMS

The 10 DOE grants to electric-car battery materials suppliers span the country



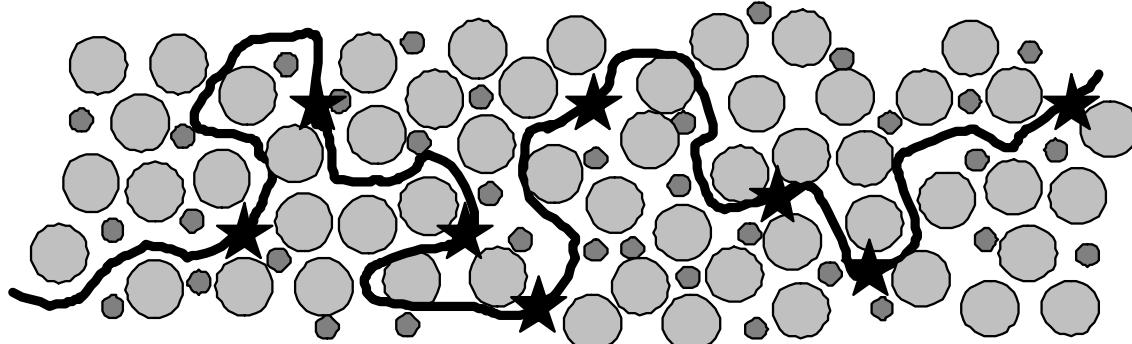
**NOTE:** All products are raw materials for lithium-ion batteries unless otherwise noted. **SOURCE:** DOE

# Fannie Alloin: séparateurs macroporeux



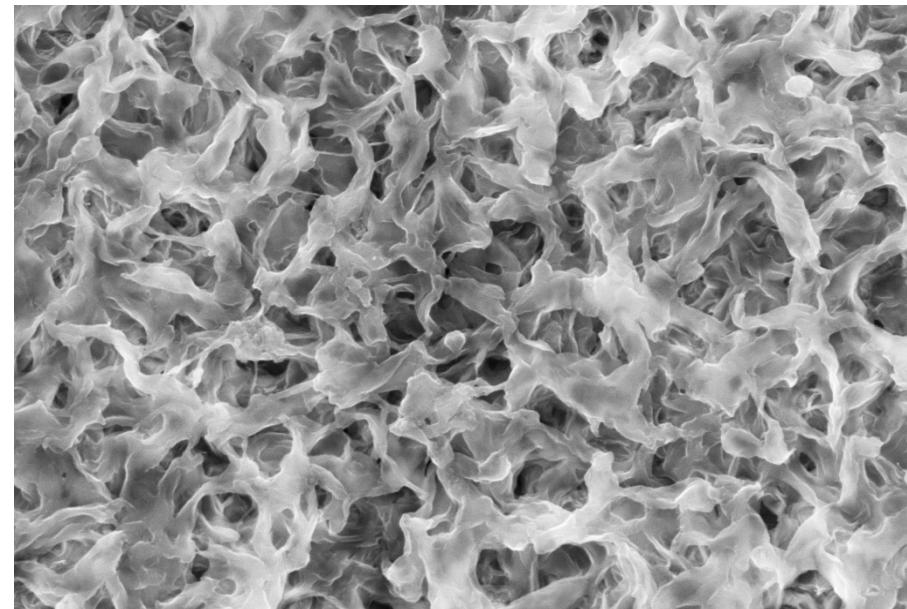
# Thierry Baert: offre polymère de Solvay

•

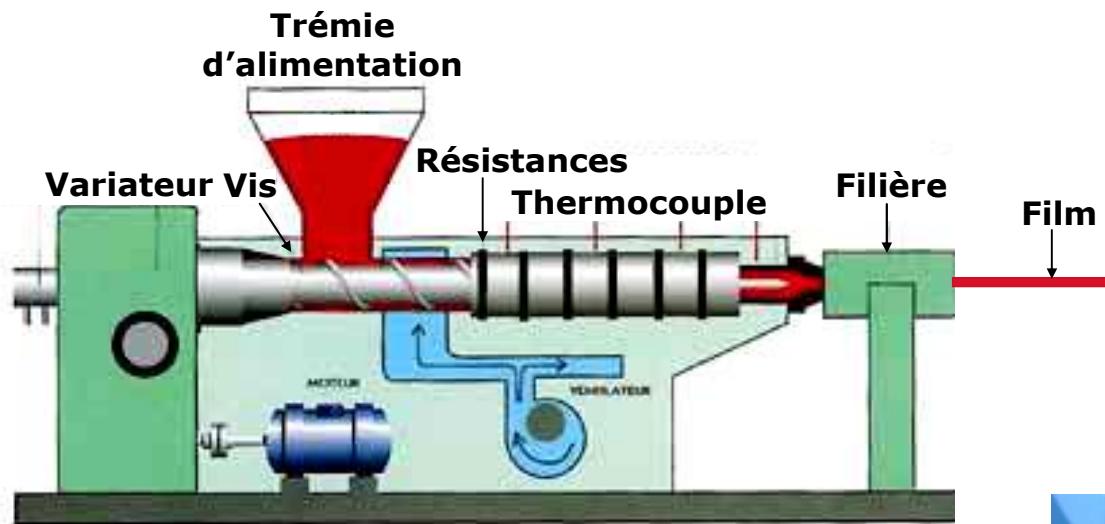


Polymères pour séparateurs

Liants d'électrodes



# Christian Carrot: électrolytes gélifiés obtenus par extrusion de mélanges de polymères..



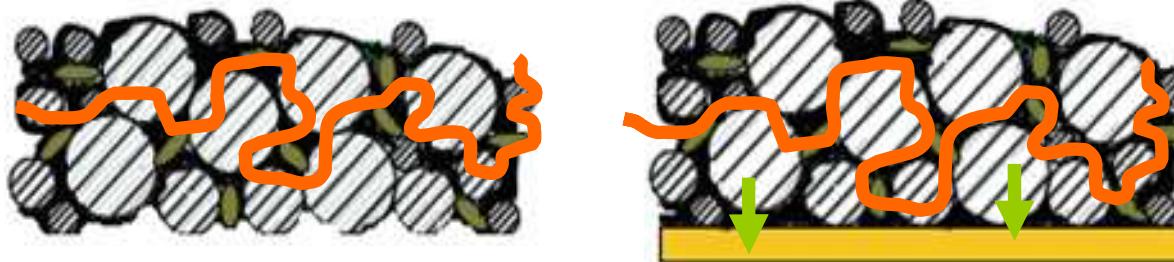
# **Jean-François Fauvarque, Bernard Lestriez & Lionel Picard: électrodes & liants d'électrodes**

- Panorama des électrodes négatives & positives: J-F.Fauvarque
- Formulation d'électrodes: B.Lestriez & L.Picard

Choix et optimisation des électrodes:

-Liants + matière active + conducteur électronique:

- négatives et positives



- Processing
- Propriétés mécaniques, électriques
- Performances électrochimiques

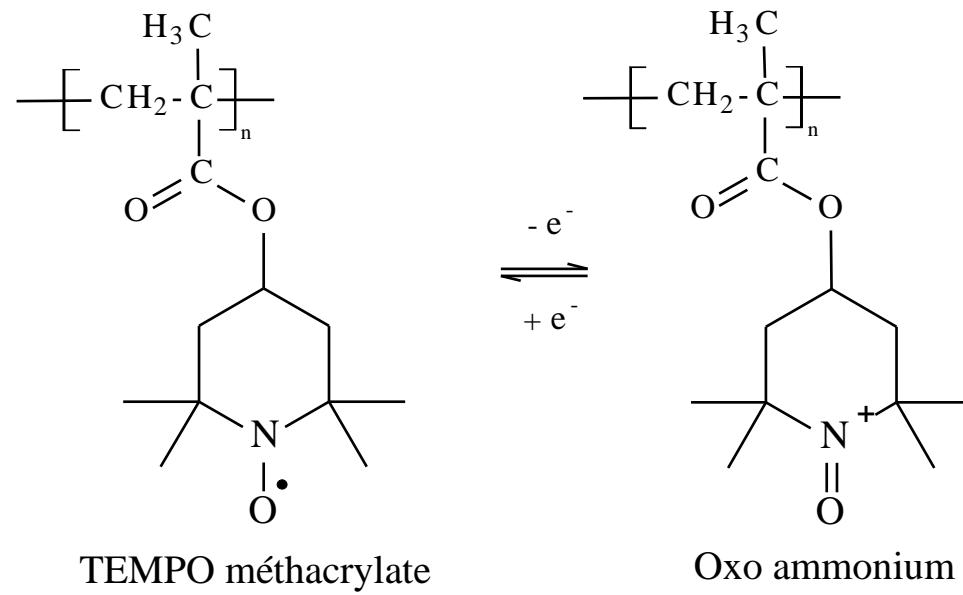
## **Farouk Tedjar: recyclage des batteries**

- Déjà en vigueur pour les petites batteries
- Indispensable pour les batteries PHEV, EV
  - Obligation de recyclage  $\geq 70\%$
  - Reuse?
    - Intérêts pour la récupération du lithium
    - Mais aussi pour les métaux utilisés dans la positive
    - Sels & polymères sont coûteux:
      - Récupération & réutilisation?

# Jean Le Bideau: liquides ioniques imprégnant des silices poreuses.

- Liquides Ioniques non-inflammables:
  - Soit à base d'ammoniums quaternaires:
    - $\text{NR}_4^+$ ,  $\text{A}^-$ : liquides jusqu'à -20°C
    - Doivent dissoudre les sels  $\text{A}^-$ ,  $\text{Li}^+$
  - Soit à base d'oligomères fonctionnalisés par  $\text{A}^-$ ,  $\text{Li}^+$ 
    - $\text{CH}_3\text{-}(\text{O-CH}_2\text{-CH}_2)_n\text{-A}^-$ ,  $\text{Li}^+$
  - Forte viscosité mais pas de tenue mécanique:
    - Gels ou séparateurs remplis de L.I
    - Associés ou non à des solvants.
- Associé à un séparateur minéral

# Jean-Claude Leprêtre: polymères rédox pour batteries



# TEMPO sur chaîne polyméthacrylate

## Avantages

Système rédox réversible  $E^\circ \sim 3,6$  V vs Li+/Li

## Fonctionnalisation aisée

J-K. Kim, G. Cheruvally, J-W. Choi, J-H. Ahn / *Solid State Ionics*, 2007, 178,  
1546-1551