

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:

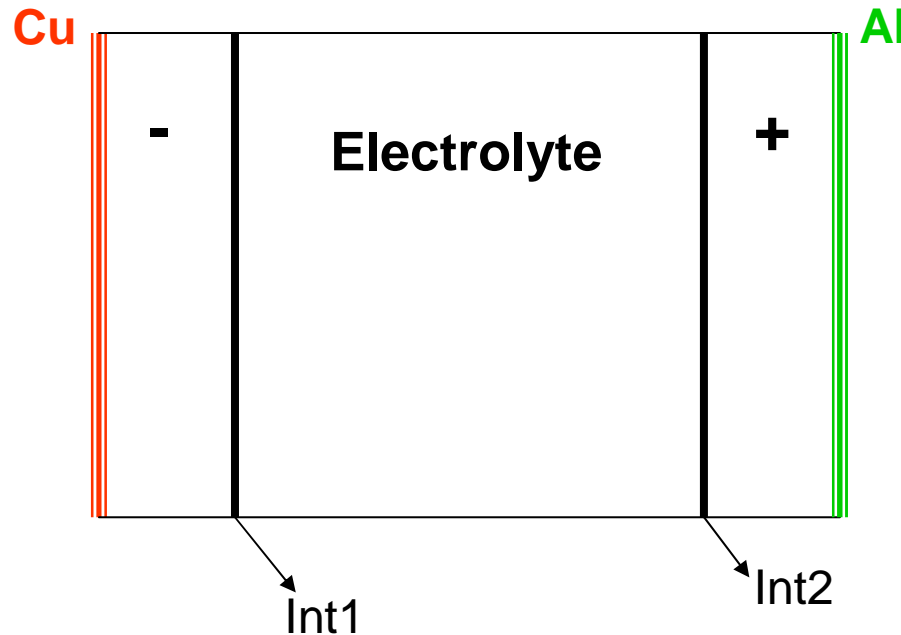
- Green Car: LEPMI scientific coordination

PEMFC:

- EUBECCELL (PICF) french coordination: LEPMI
Institut Gerhardt (Montpellier), Fraunhofer Karlsruhe

Sources de pertes de rendement: effet Joule

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



R_{elec} : déterminante

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

- augmenter σ
- 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: $\sigma = \sigma_{\text{Li}^+}$
- ✓ σ dépend de la **[ions]^{+/-}** et de leur mobilité $\mu^{+/-}$
 - ✓ **[ions]^{+/-}** dépend du solvant:
 - ✓ Constante diélectrique: **ϵ**
 - ✓ Dissociation des paires d'ions
 - ✓ Basicité de Lewis - Donor Number: **DN**
 - ✓ Solvation du cation
 - ✓ Acidité de Lewis – Acceptor Number: **AN**
 - ✓ Solvation des anions
 - ✓ $\mu^{+/-}$ dépend de la viscosité **η** (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 **ϵ** => 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

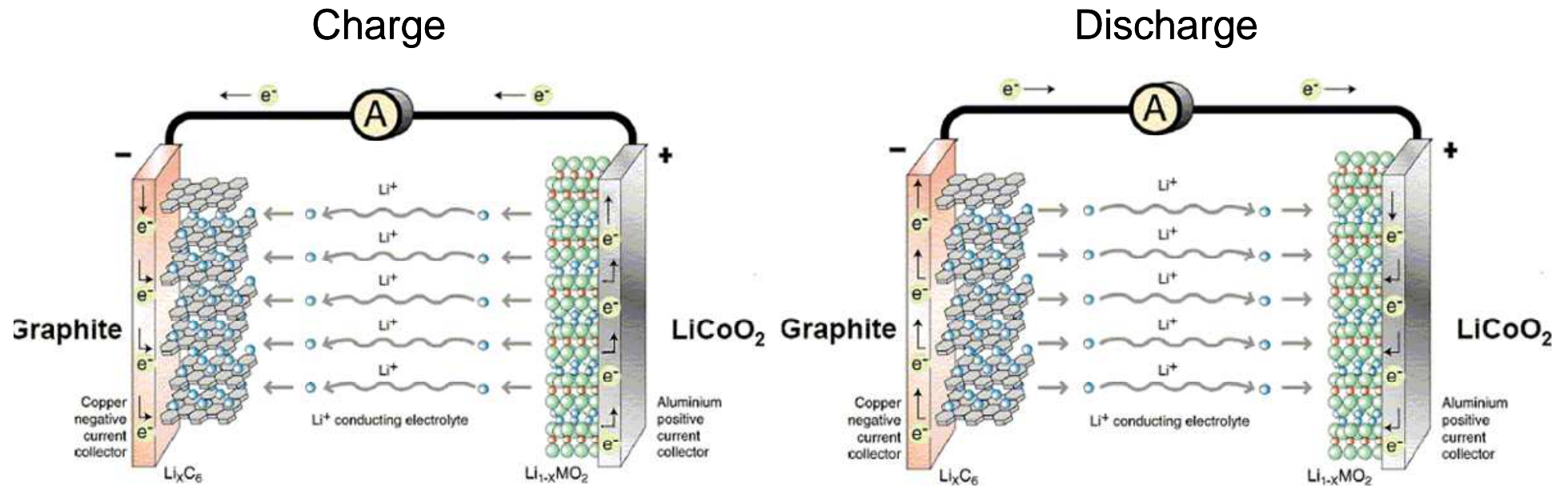
- Or P.I contact => électriquement neutres

- 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

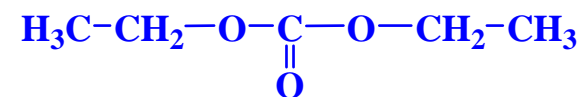
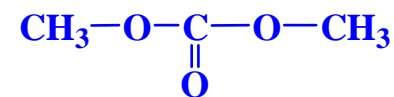
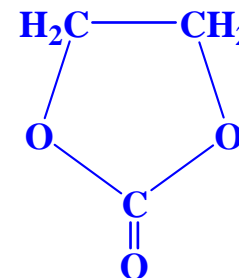
Future market :

- Hybrid Vehicles ? Electric Vehicles ??

Aprotic liquid electrolytes:

Solvents with :

- moderate Donor Number DN (cation solvation),
- poor Acceptor Number AN (anion solvation)
- high ϵ
- 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 :

LiXF_n : LiBF₄, LiPF₆, LiAsF₆

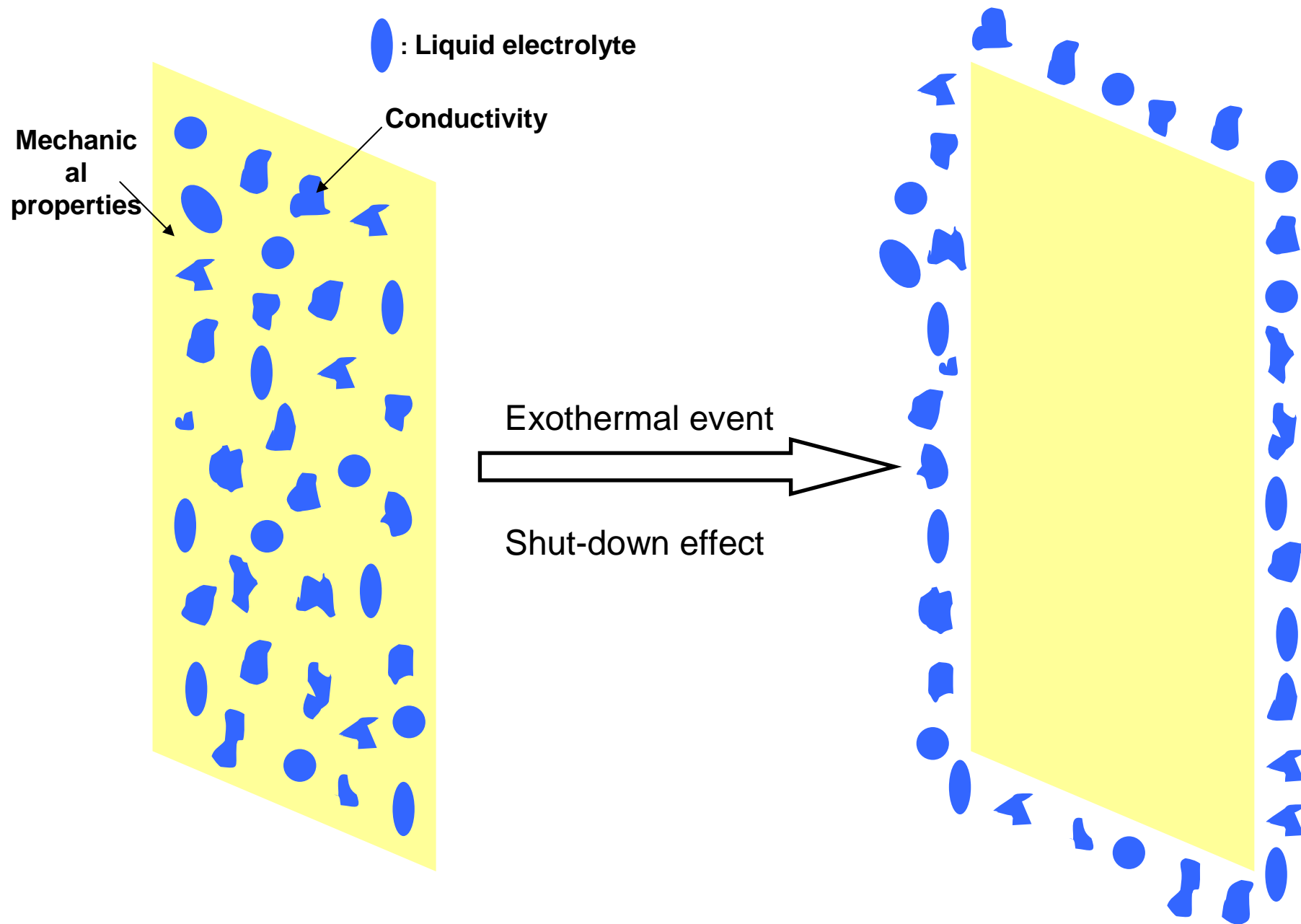


C_nF_{2n+1}SO₃Li : stable, safe, moderate cost but too low σ

(CF₃SO₂)₂N Li : Stable, safe, costly ?, high σ but ..induces a corrosion of Al current collectors

Blended with **(FSO₂)₂NLi** : *a possible solution ?*

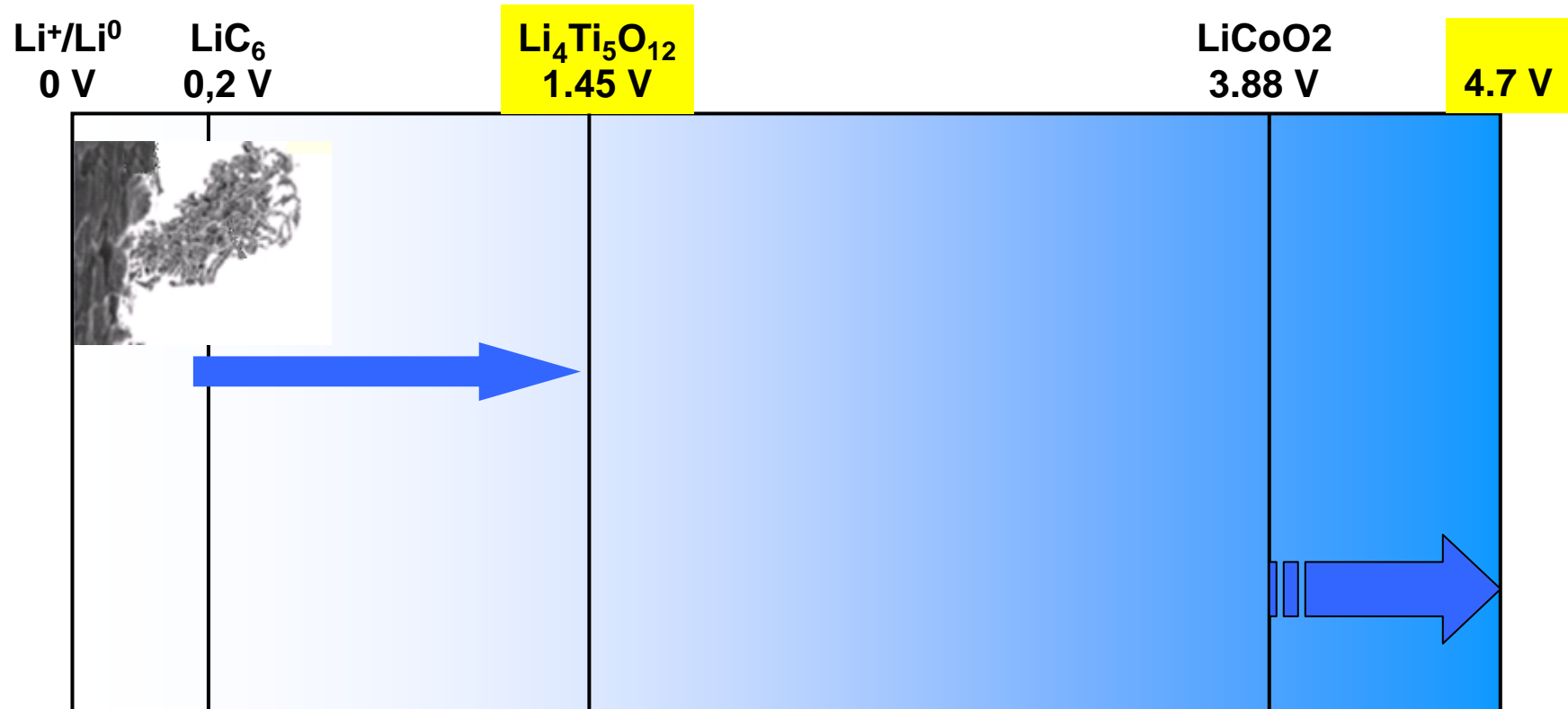
(CF₃SO₂)₃CLi : High performances but .. 418 g/mol !!



Impact du choix de la négative

Electrode	Li^0	LiC_6	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$
Capacité pratique Ah/g	0,965 <i>4 fois la stoechiométrie</i>	0,34	0,165
E_0 (V) vs ESH	- 3,04	[- 2,9, - 2,7]	- 1,45
Formation de dendrites	OUI	POSSIBLE	NON
Rapide charge	NON	NON	OUI

Vers des batteries 5 V.



Remplacement de LiC₆ par Li₄Ti₅O₁₂ permet charges rapides mais:

impose de déplacer ~ 4V à ~5V la positive (Spéc.Energie & Puissance)

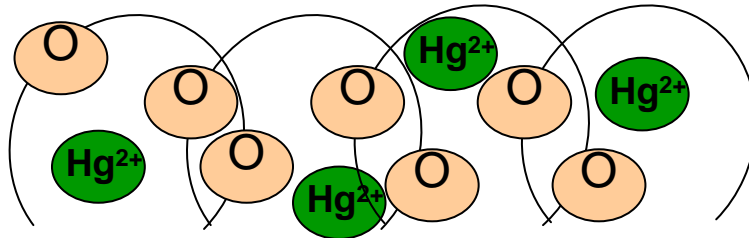
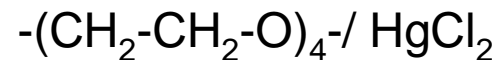
=> additifs pour former un film de passivation à la positive

=> ou/et solvants fluorés

=> ou des liquides ioniques ??

Historique

- ✓ 1. Feuillade a inventé le concept des batteries en film mince ^{1,2}
 - intérêt scientifique pour les complexes polymère/sel
- ✓ 2. Blumberg et al. montrent que l'on peut dissoudre HgCl_2 dans le POE ³
 - 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 hélice⁴



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^{5,6}**
- ✓ **5. 1979 M. Armand, J.M. Chabagno, M. Duclot – Grenoble –**
proposent de les utiliser comme électrolytes pour les batteries au lithium

¹G. Feuillade, Brevet Fr 2.230 091

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

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

⁴ R. Iwamoto, Y. Saito, H. Ishihara, H. Todokoro – J. Polym.Sci., Part A-2, 6, 1509-1525 (1968)

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

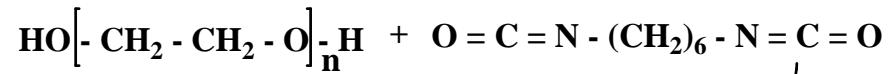
⁶ P.V. Wright – Br. Polym. J., 5,7, 319 (1975)

- **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 solvation des ions $\text{Li}^+ \Leftrightarrow$ fort **DN**
 - Commercialisé sous différents grades jusqu'à $> 10^6$ g/mole
 - Stable jusqu'à $\sim 3,9$ V vs Li/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

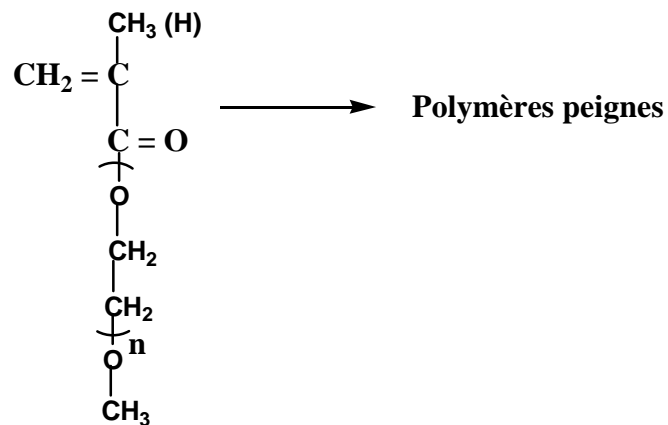
- Polymères peignes, copolymères, réseaux polymères:
 - Approche pionnière Chéradame, Le Nest:



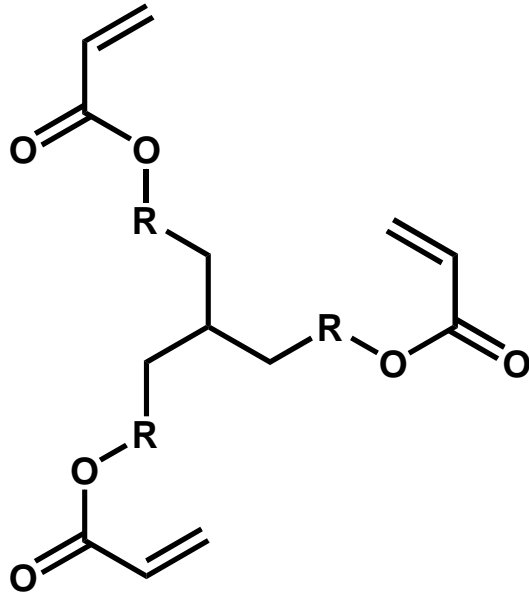
Polyurethane - éther

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

Voie macromonomère:



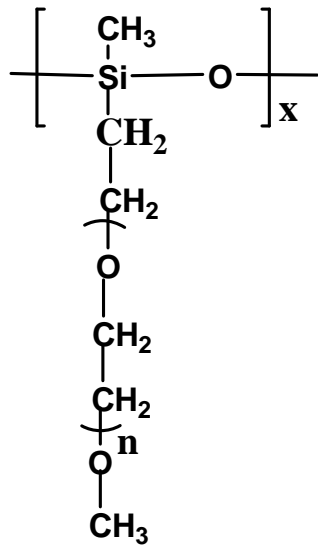
- Peuvent être amorphes ou à faible T_f
 - ✓ mais réactions parasites
 - ✓ irreproductibilité
 - ✓ réticulation partielle
 - ✓ scale-up ??



R = POE/POP(3/1), $M_n \sim 8000$ g/Mole

Réseaux: fortes conductivités dès l'ambiante, mais:

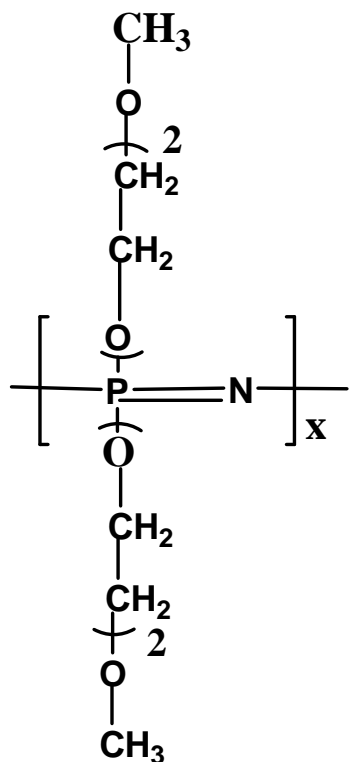
- ✓ faible résistance en traction
- ✓ nombre de transport cationique T^+ faible



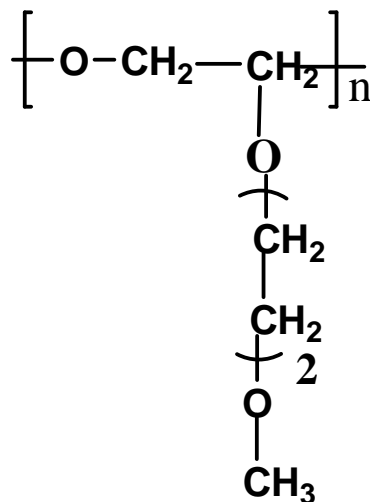
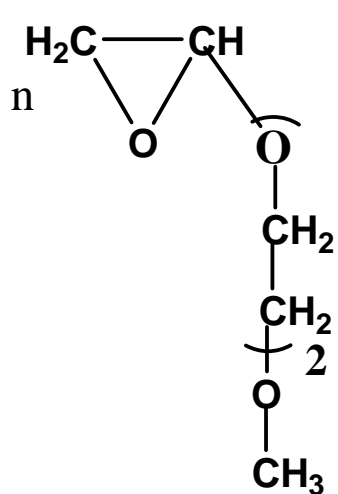
-Fortes conductivités dans tout le domaine de température

- 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



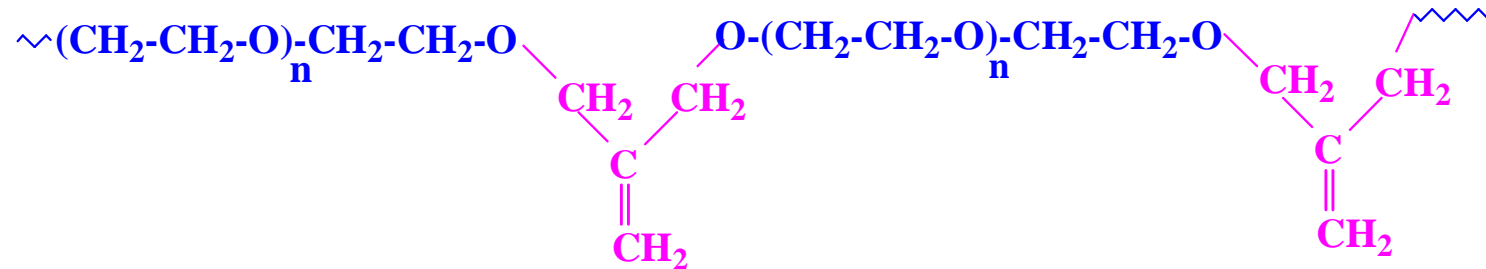
- Fortes conductivités dans tout le domaine de température mais
- stabilité électrochimique des polyphosphazènes?
- faible tenue mécanique



Bonne stabilité électrochimique et mécanique après réticulation

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

Stratégie à base de prépolymères insaturés



Voie polycondensation: Réseaux Interpénétrés ou non

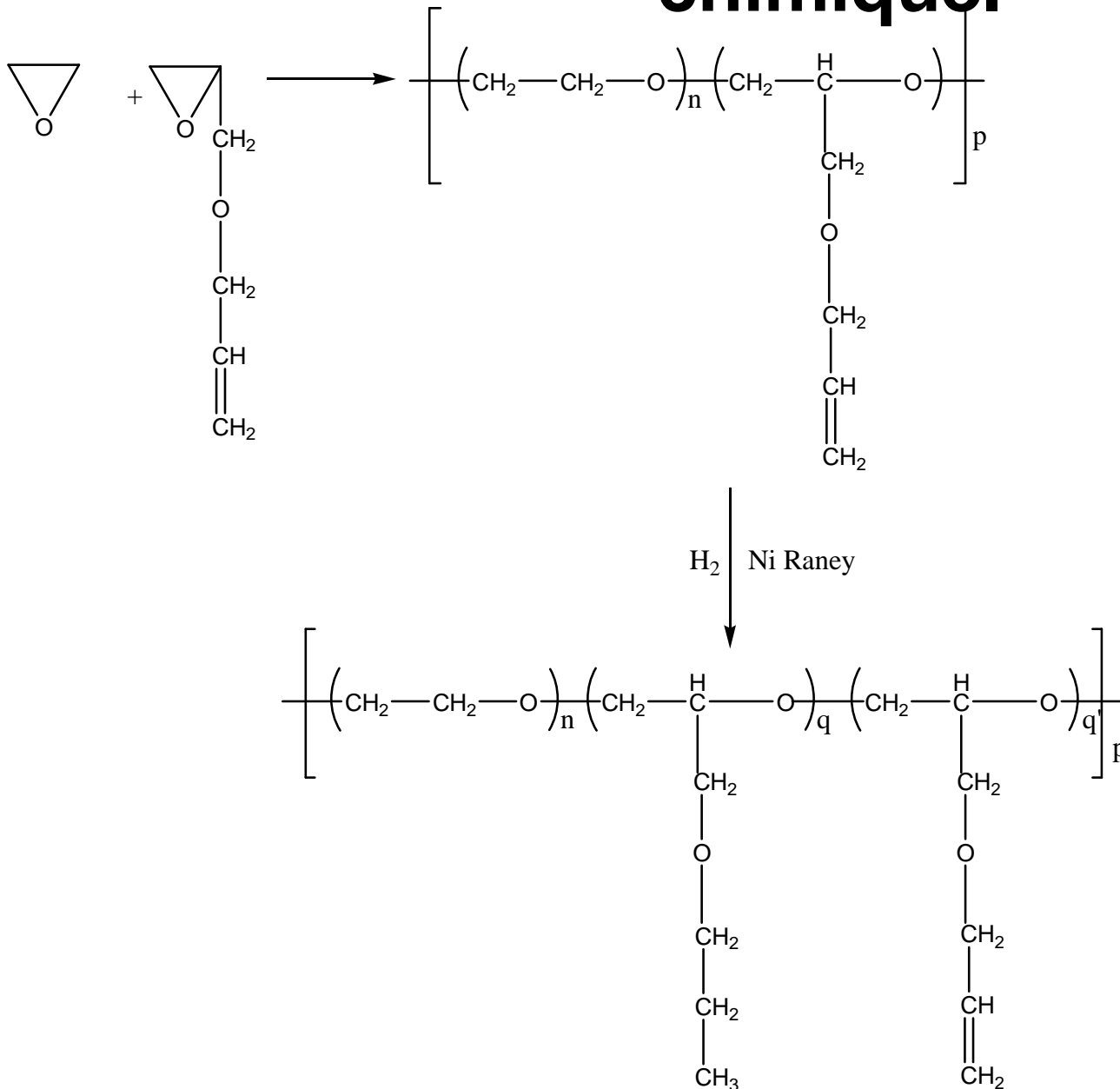
Masses molaires des polycondensats $M_n \sim 50000$ g/mole

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

***** Hydrogénation**

Crée un terpolymère

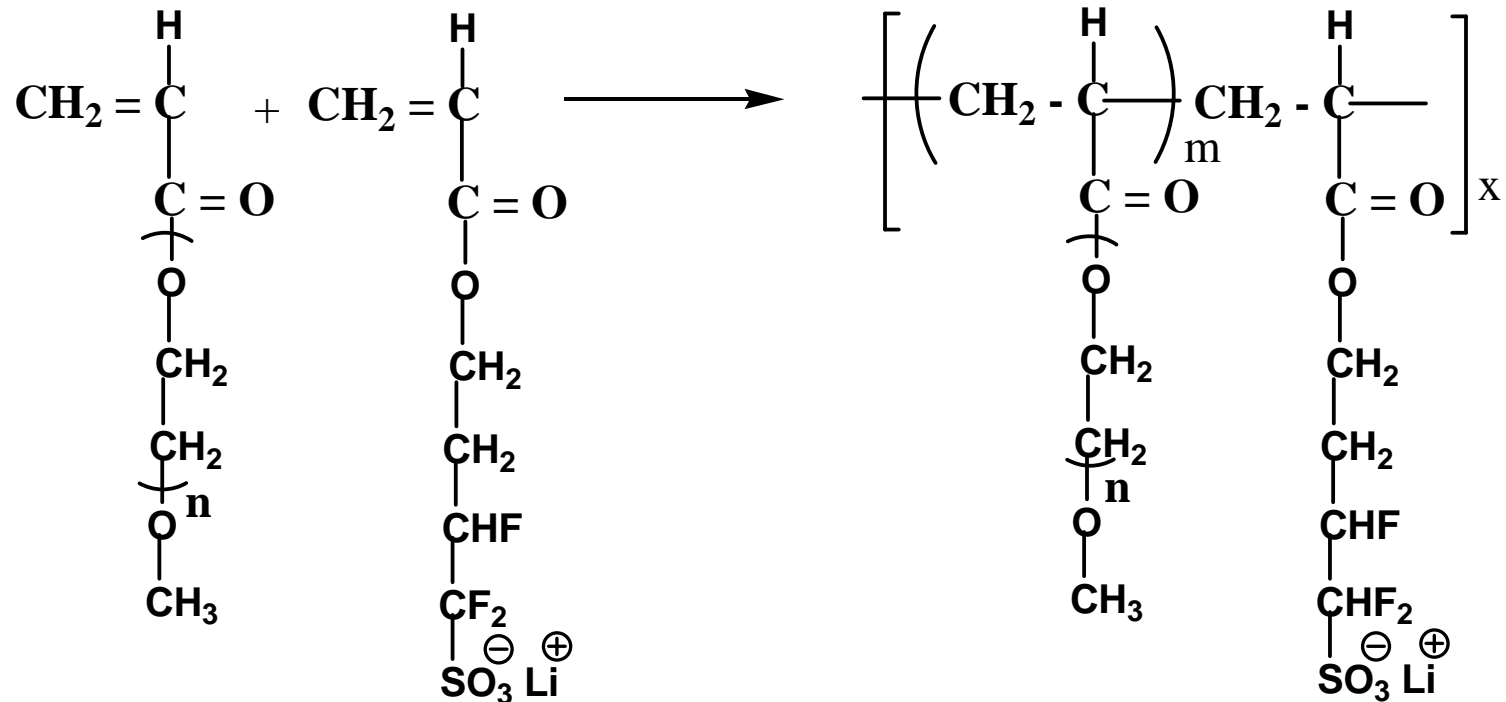
OE et AGE coût modéré

Scale-up facile

Ionomères à transport cationique $T^+=1$

- **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**

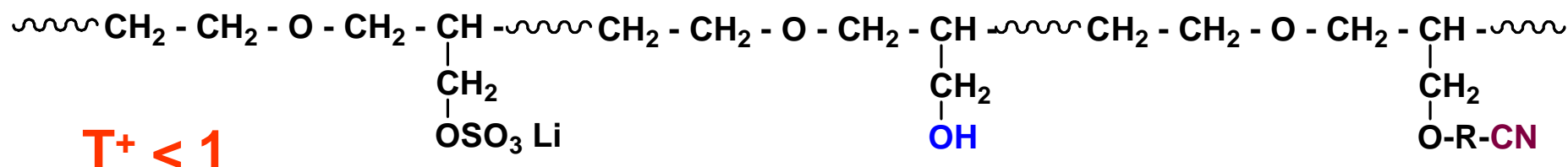
Ionomères peigne à squelette acrylate: Cowie et al.



Meilleures conductivités à 60°C mais:

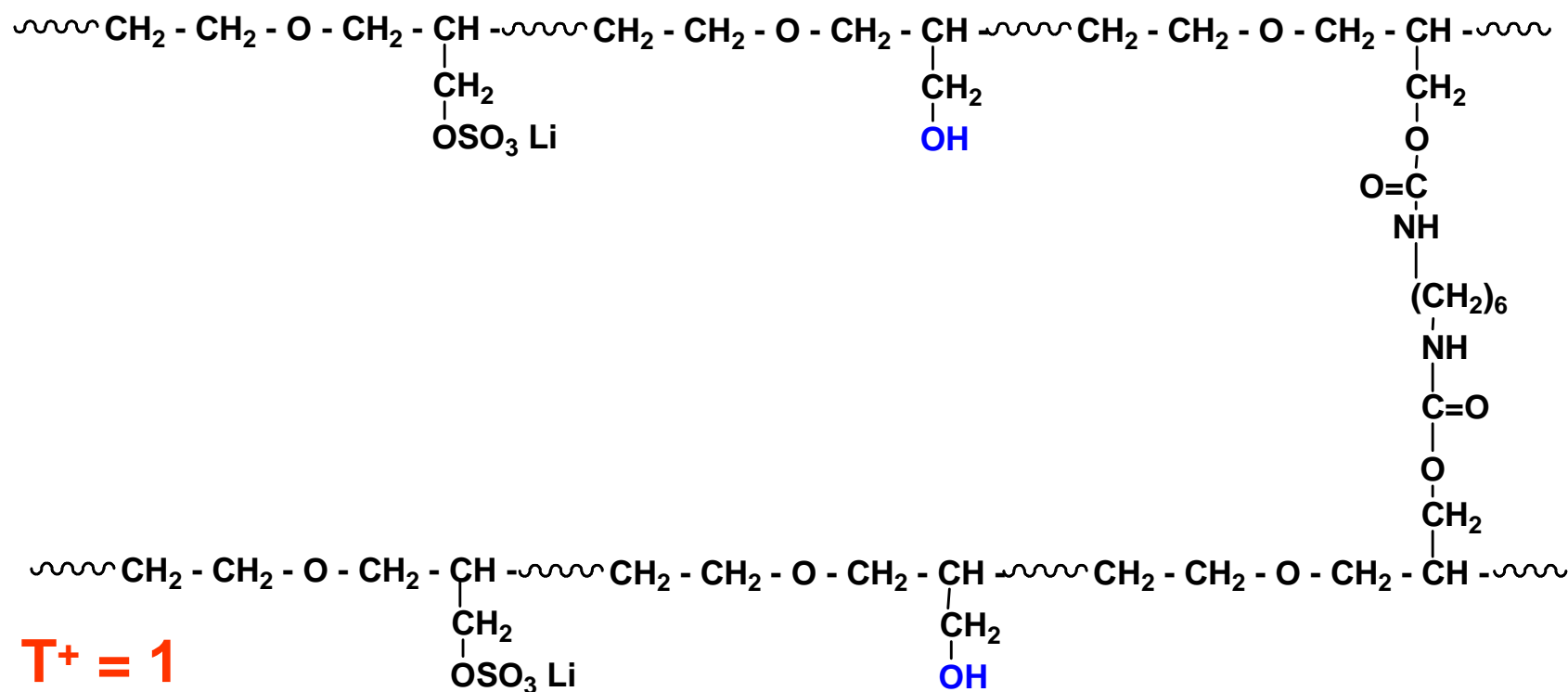
- ✓ polymère non-réticulé donc $T_g < 1$
- ✓ Devrait fluier à $T > 60^\circ\text{C}$
- ✓ Mêmes réserves sur ce type de peigne

T⁺: seuil d'enchèvement et réticulation.



T⁺ < 1

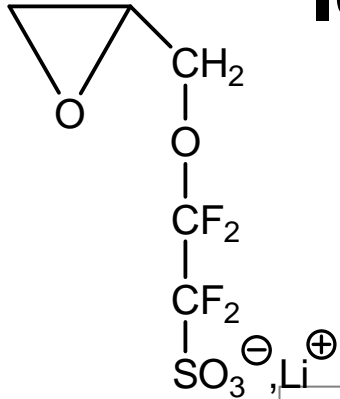
Divergence entre mesures RMN et d'impédance !!



T⁺ = 1

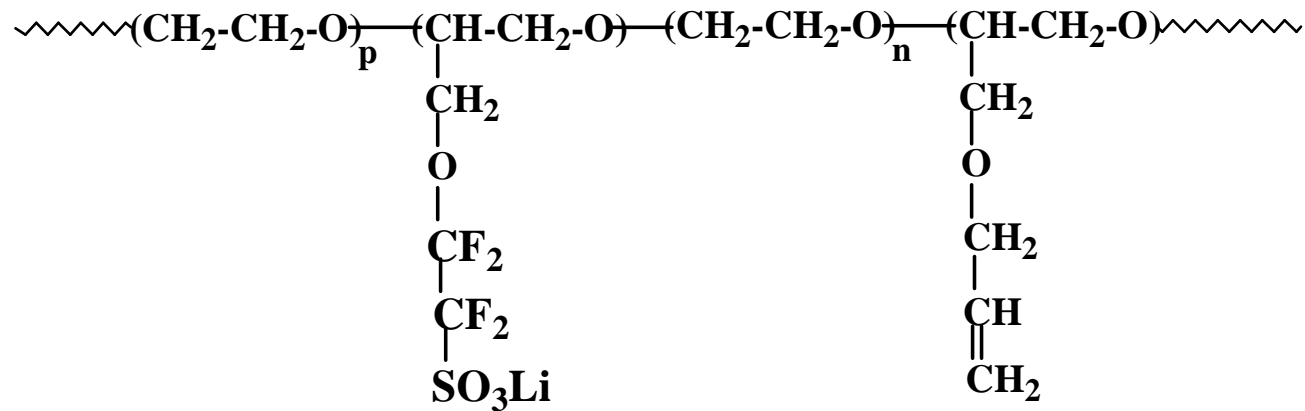
Accord entre mesures RMN et d'impédance

Ionomères multifonctionnels par ROP



Random Ionomeric polyethers

OE \Leftrightarrow Solvation of Li^+



Perfluorosulfonate $T_+ = 1$

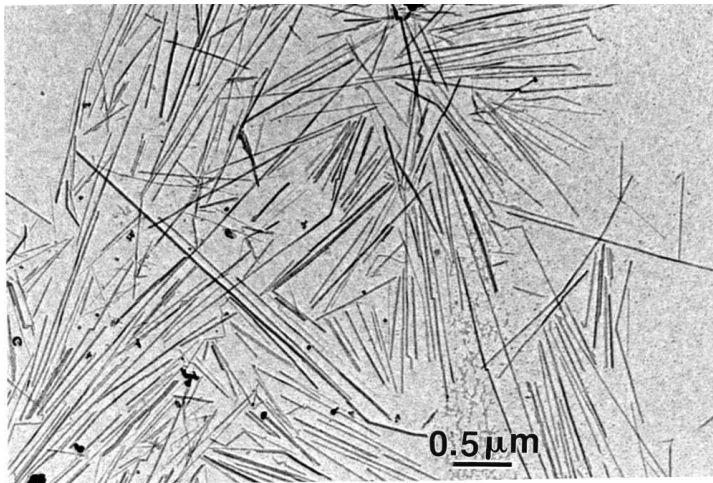
Cross-linking

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

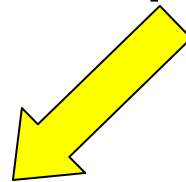
- **Aspect Matériau de structure des électrolytes polymères.**

Electrolytes polymères nanocomposites

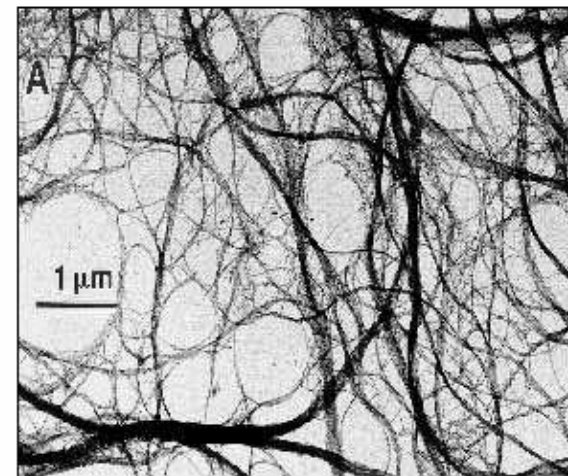


Whiskers de tunicier

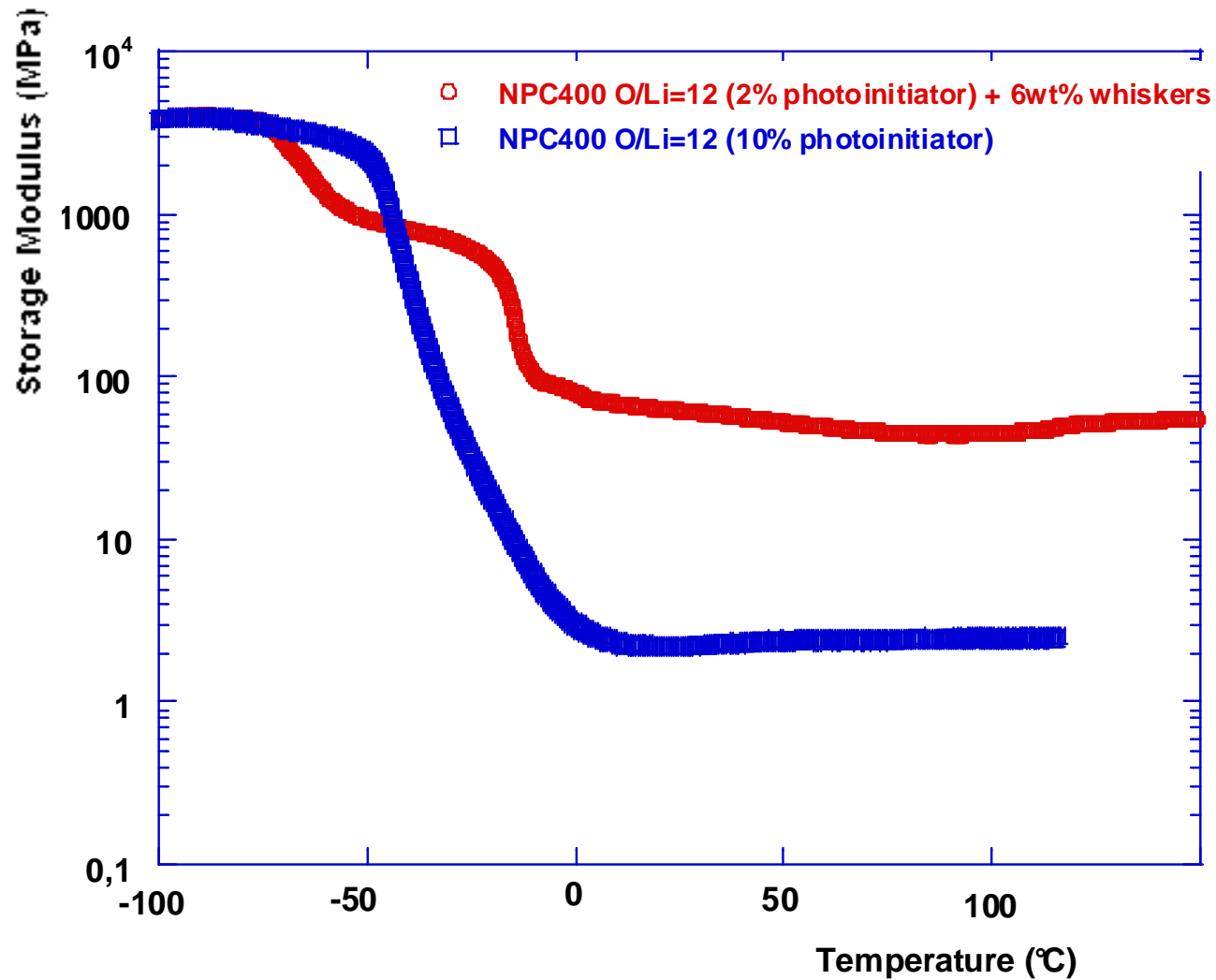
Traitement
chimique



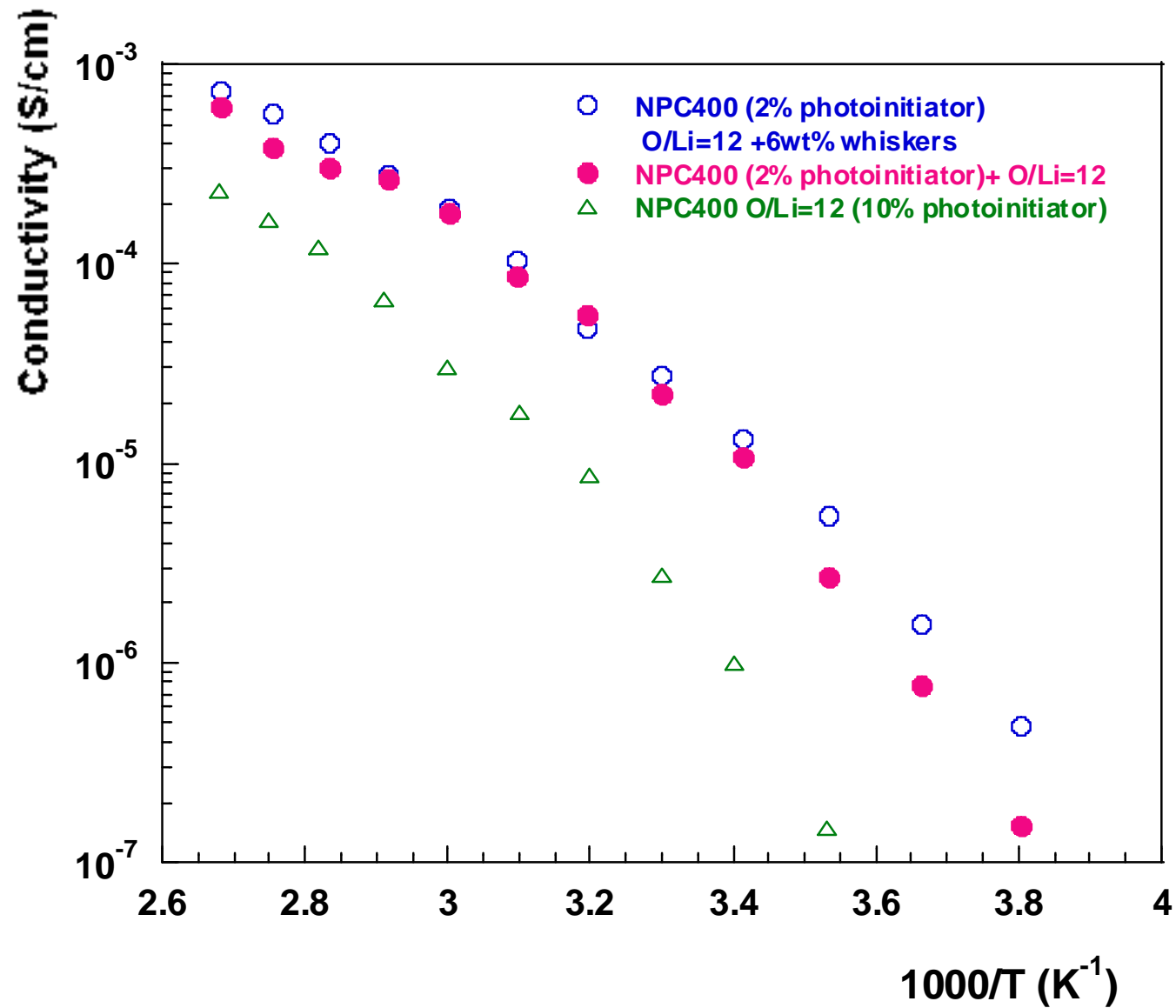
tunicier (Microscomus fulcatus)



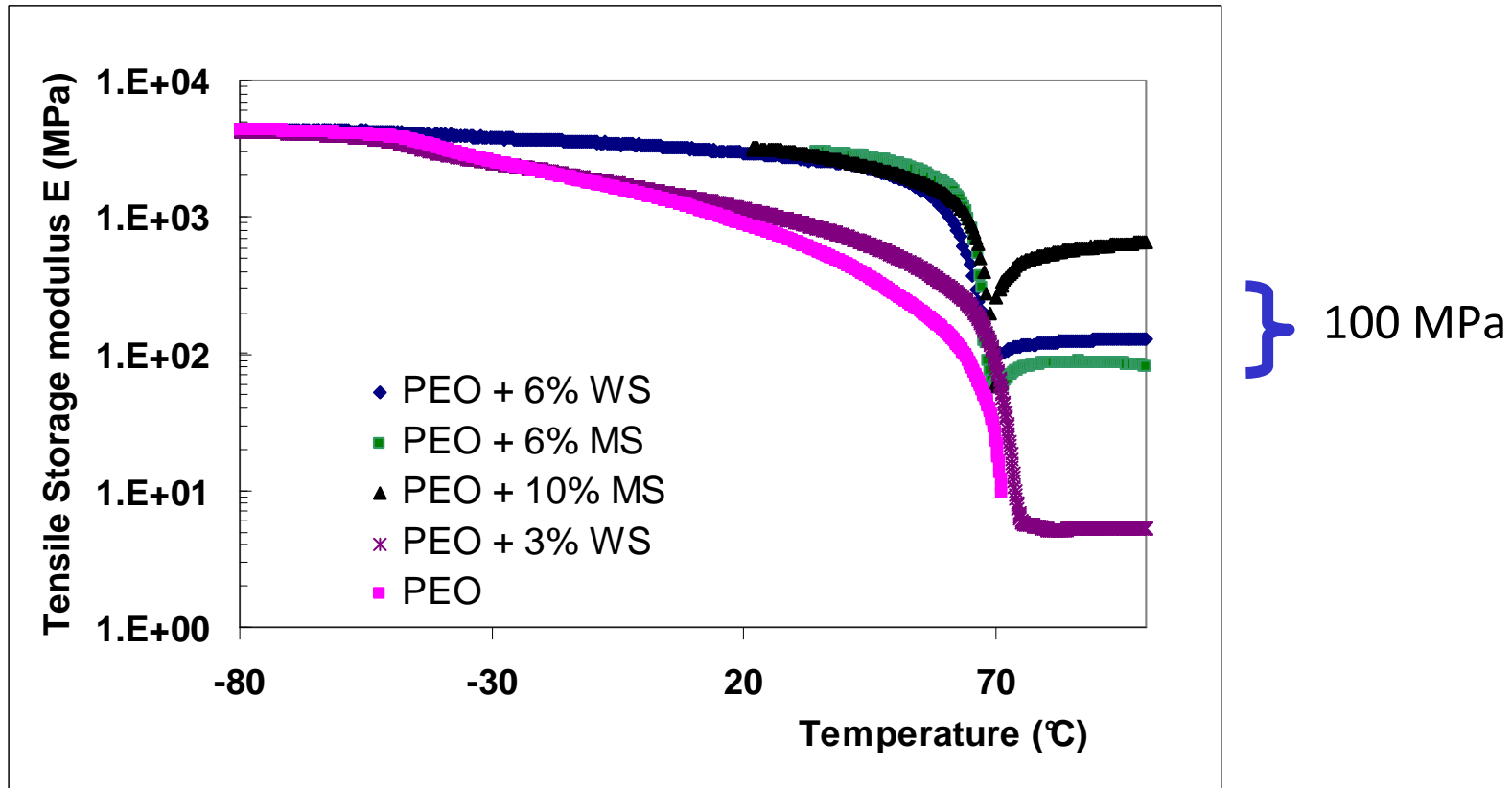
Microfibrilles de betterave



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



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



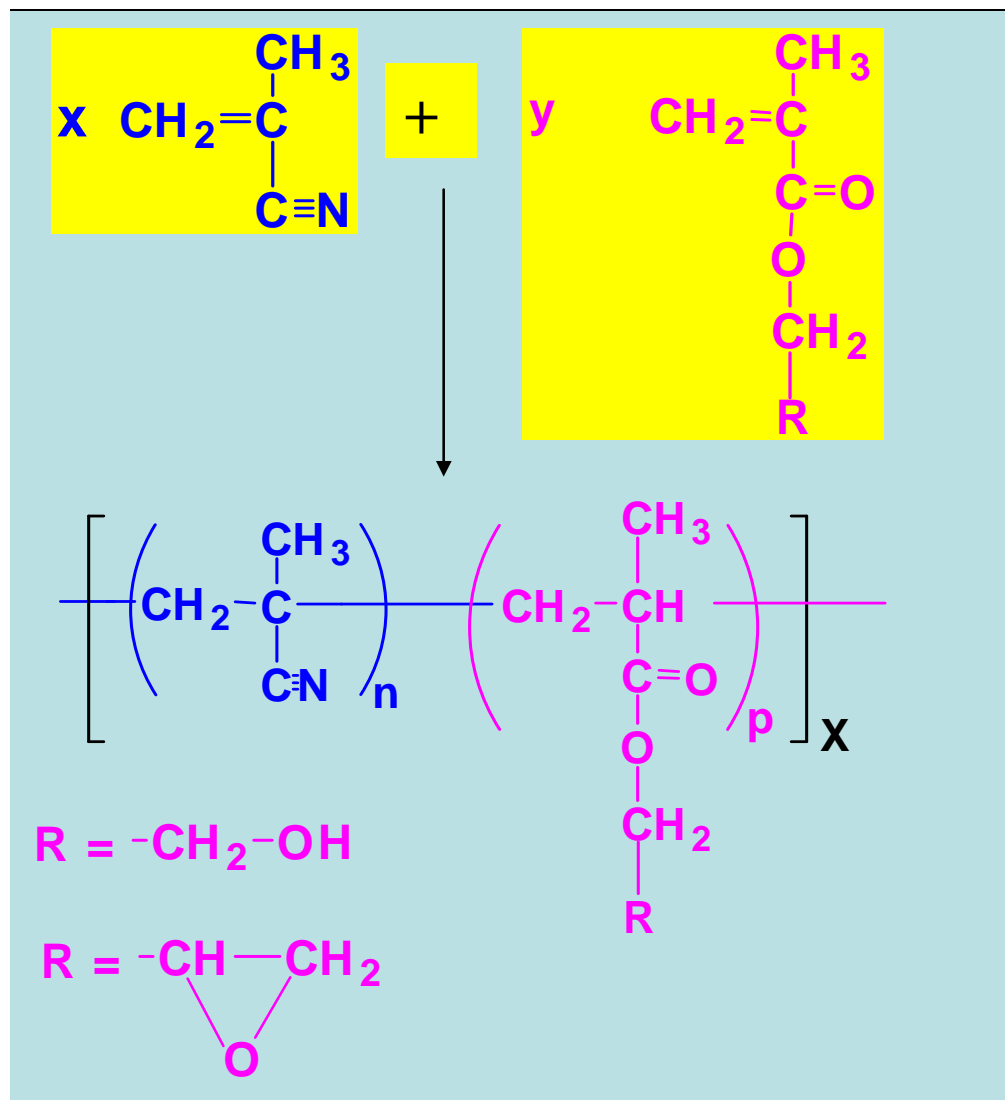
**High mechanical properties were obtained with
Sisal whiskers and microfibrils**

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⁺
 - L'ajout de solvant n'améliore pas très fortement σ
 - Polyméthacrylonitrile PMAN
 - pour accroître stabilité en réduction

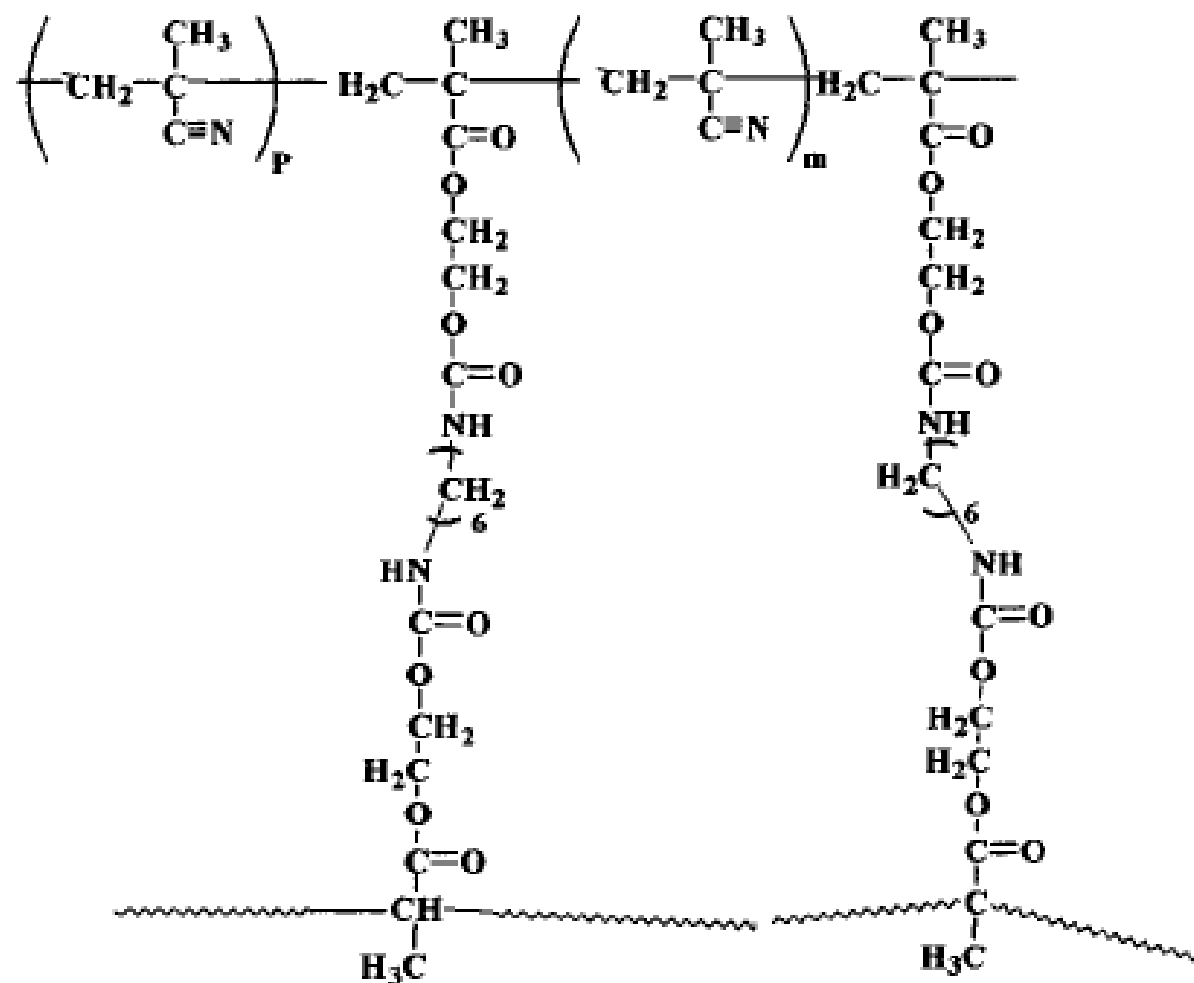
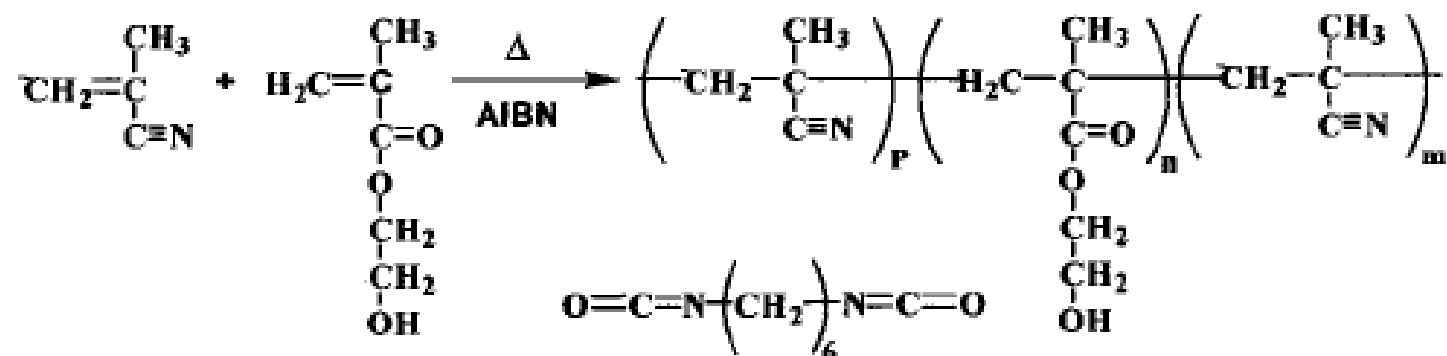
Gelled Polymer Electrolyte .

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

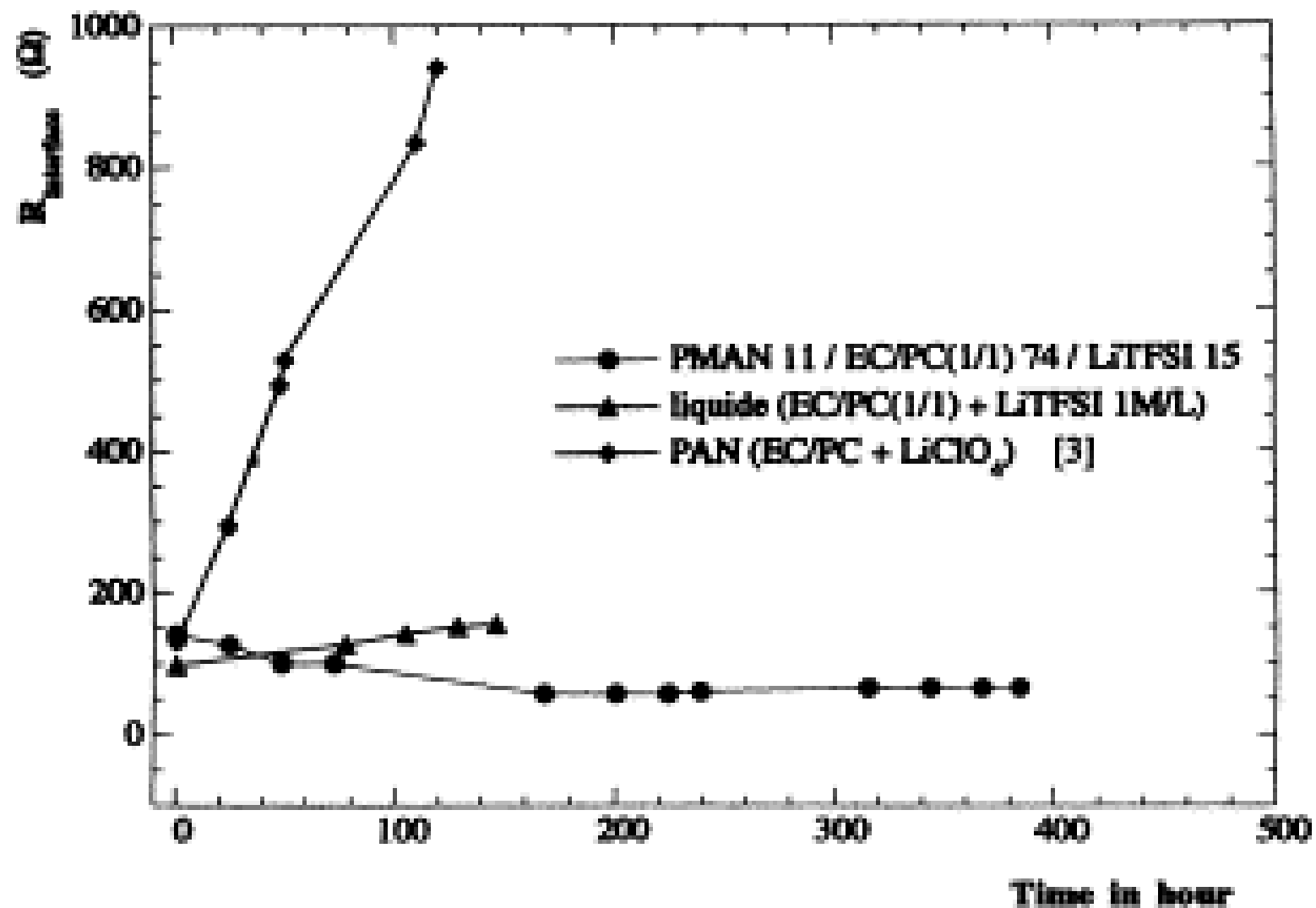


PMAN STRATEGY.

- σ : 4 mS at 25°C
- $-20 < T < +60^\circ\text{C}$
- $\rho \times 2$ vs liquid electrolyte
- BUT
- PMAN soluble in liquid electrolyte.
- => cross-linking
- Scale-up by emulsion:
- Yield > 90%

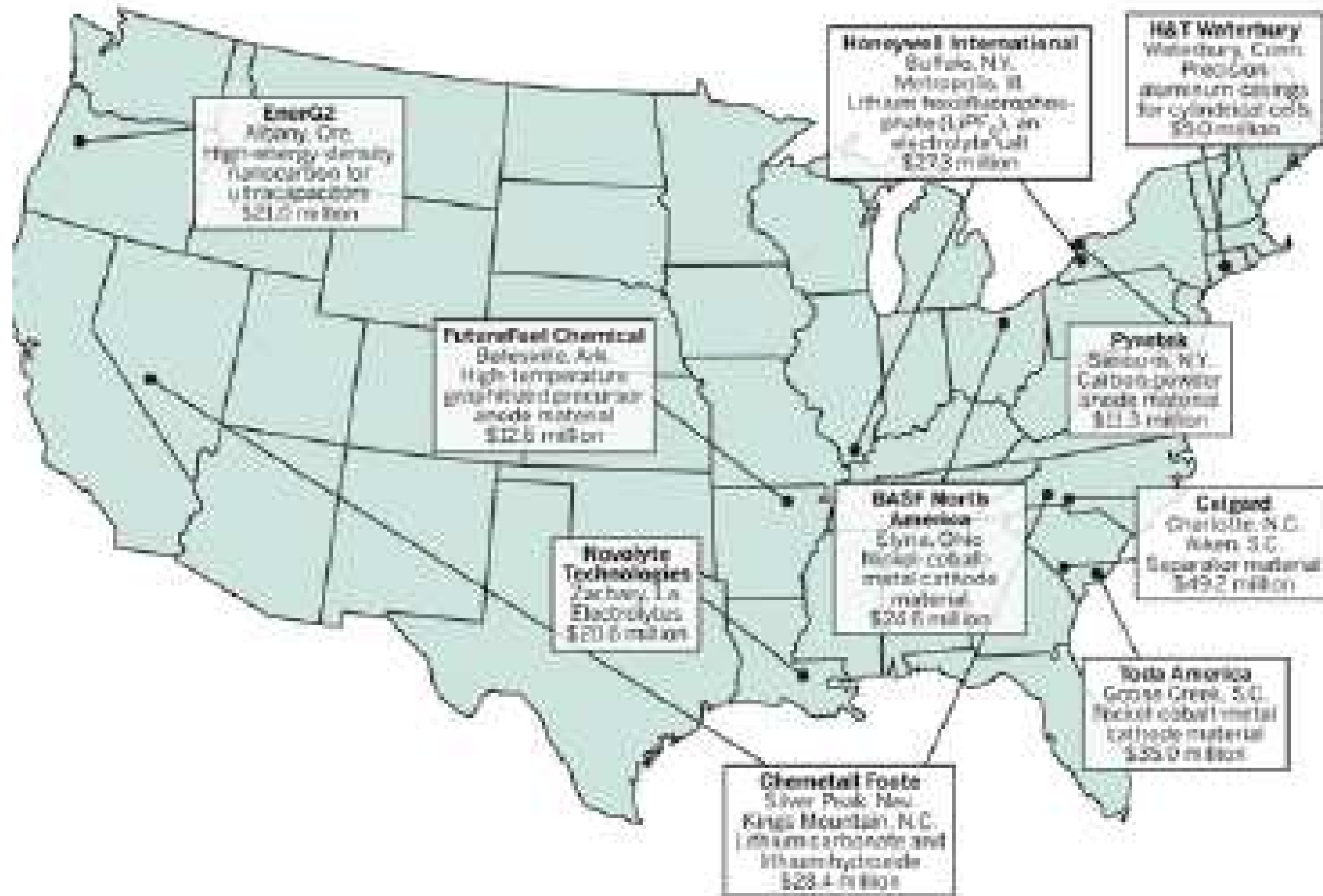


Suivi des résistances d'interface en fonction du temps



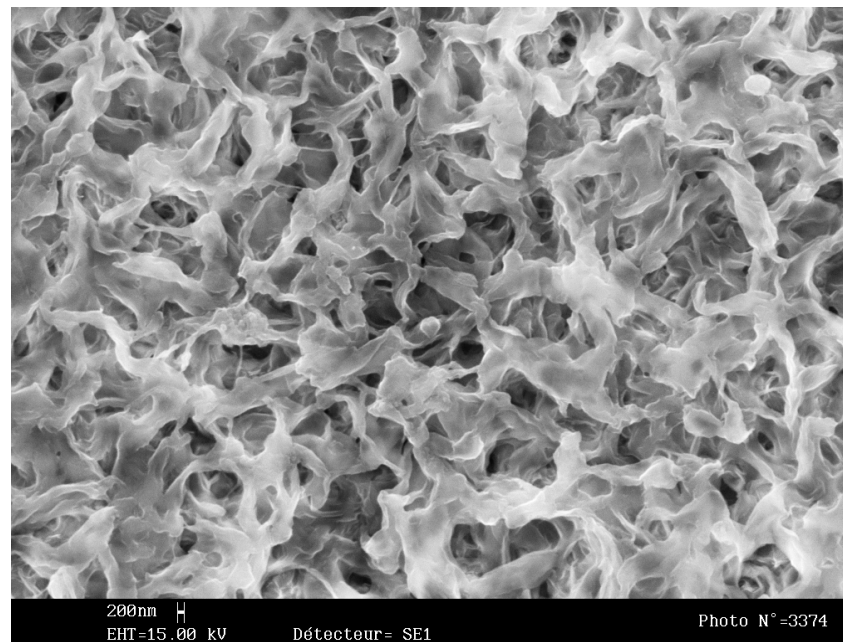
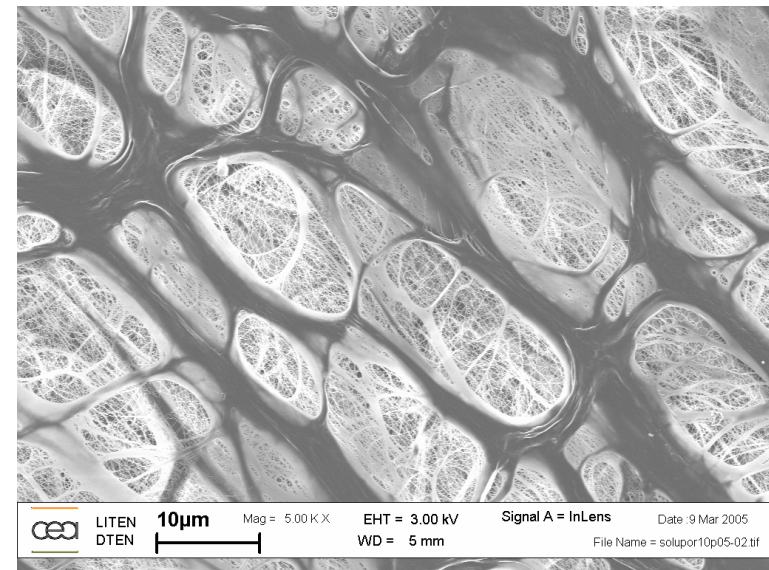
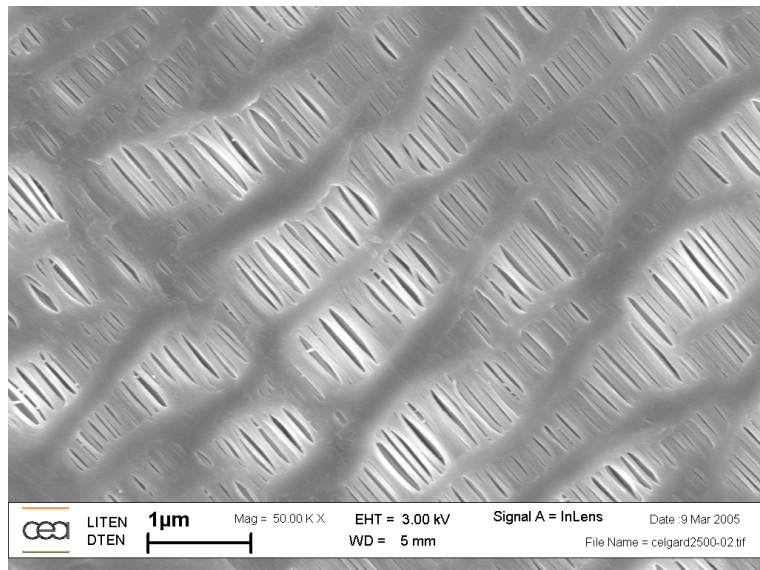
ELECTRIC DREAMS

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



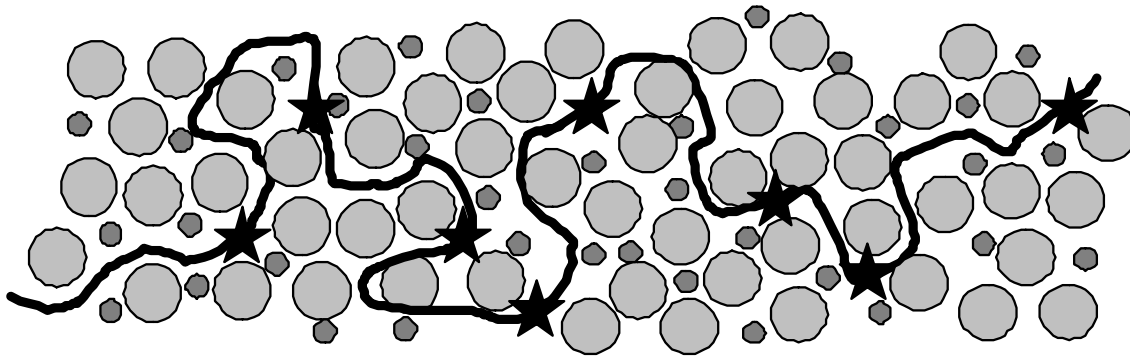
(NOTE: All products are raw materials for lithium-ion batteries unless otherwise noted. SOURCE: DOE)

Fannie Alloin: séparateurs macroporeux



Thierry Baert: offre polymère de Solvay

-

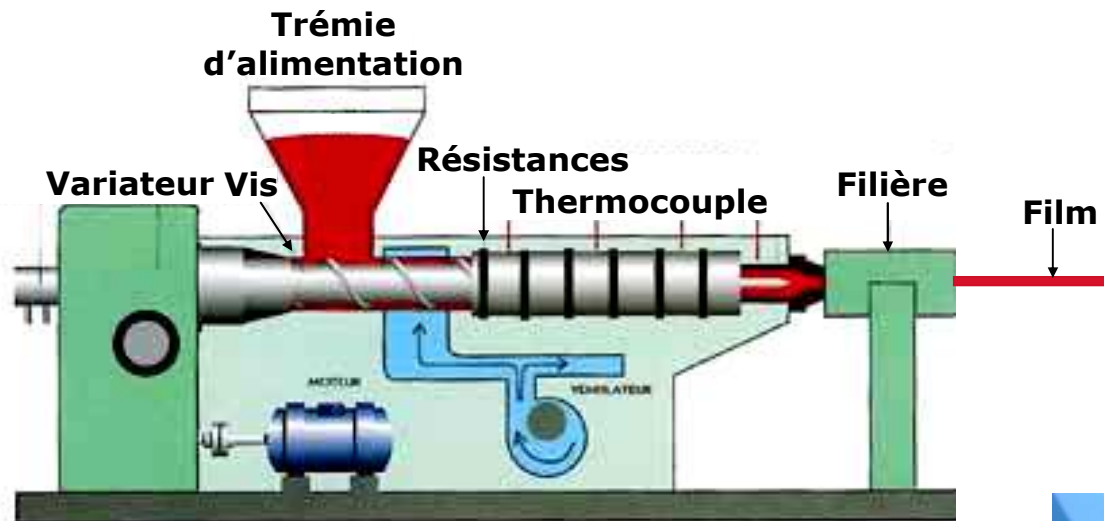


Liants d'électrodes

Polymères pour séparateurs



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



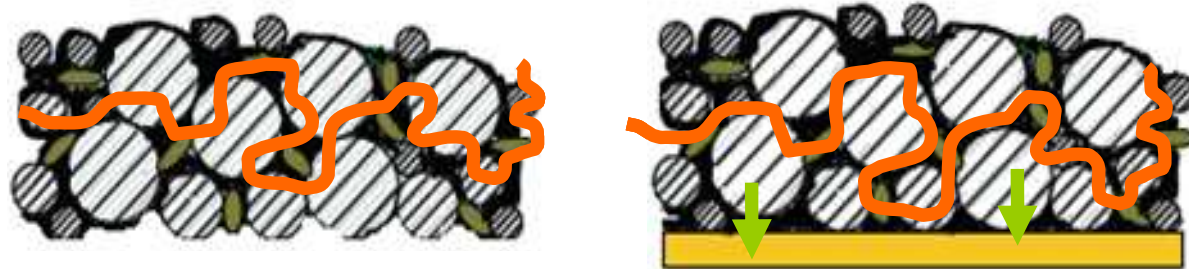
Jean-François Fauvarque, Bernard Lestriez & Lionel Picard: électrodes & liants d'électrodes

- 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

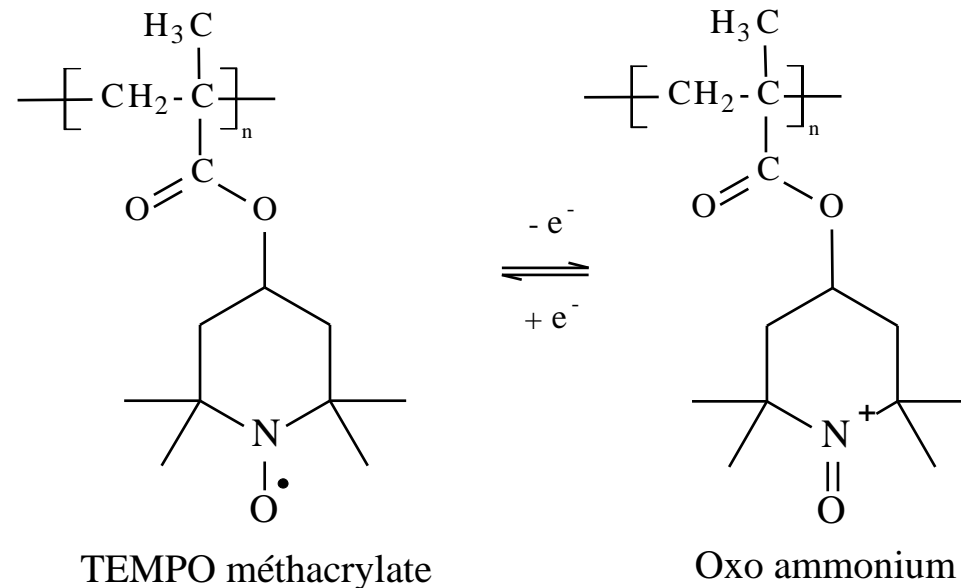
Farouk Tedjar: recyclage des batteries

- 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:
 - NR_4^+ , A^- : liquides jusqu'à -20°C
 - Doivent dissoudre les sels A^- , Li^+
 - Soit à base d'oligomères fonctionnalisés par A^- , Li^+
 - $\text{CH}_3-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{A}^-$, 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 $E^\circ \sim 3,6 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$

Fonctionnalisation aisée

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