

Cotutelles Post-Doctorants Réseau National Stockage Energie

Sujet de recherche : Vers des électrolytes superconcentrés pour des batteries aqueuses au Li, Na, voire Mg.

Recherche effectuée entre:

Labo 1: Collège de France

Labo 2: ICGM

Responsable: Jean-Marie Tarascon/A. Grimaud

Responsable: O. Fontaine/R. Berthelot

Adresse mail:

jean-marie.tarascon@college-de-france.fr

Adresse mail:

olivier.fontaine@umontpellier.fr

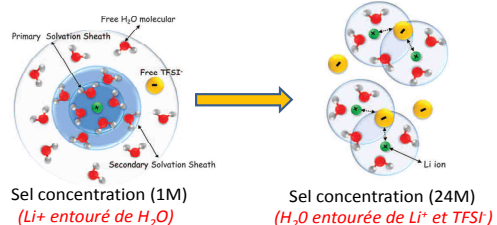
THESE

Projet scientifique (Contexte, Etat de l'Art et objectif) - 1.5 page minimum

Un des défis majeurs des vingt prochaines années est, sans aucun doute, le développement de nouvelles technologies pour le stockage de l'énergie afin de mieux gérer les ressources énergétiques de notre planète. Beaucoup d'espoir repose aujourd'hui à juste titre sur les accumulateurs à ions lithium qui envahissent le marché des portables et qui sont fortement convoités pour les véhicules électriques, voire les applications réseaux. La réussite d'une telle conquête dépendra cependant de la capacité du chimiste à améliorer des technologies de batterie voire d'en développer de nouvelles. Pour minimiser les implications écologiques associées à l'utilisation des batteries en quantité massive, nous devons intégrer la durabilité des matériaux de la batterie en dessus du coût dans nos efforts de recherche, c'est-à-dire choisir des chimies avec un minimum d'empreinte sur la nature.

Dans le cadre de cette nouvelle voie, des efforts sont déployés pour développer des électrodes positives et négatives ainsi que des électrolytes dans le cadre du développement durable. Les électrolytes aqueux pourraient en principe constituer une alternative moins coûteuse, plus sûre et non toxique aux électrolytes organiques, à condition que les performances globales de la batterie n'en soient affectées. La première démonstration de la faisabilité d'une technologie à ions Li^+ en milieu aqueux provient du travail pionnier du groupe de Dahn en 1994, mais il n'a pas été poursuivi en raison de performances décevantes en termes de cyclage et d'une densité d'énergie de 60 Wh/kg. La commercialisation de cellules Na-ion aqueuses de 1.5 V par la compagnie Aquion a revigoré l'intérêt pour les systèmes aqueux. Cette lueur d'espoir fût cependant de courte durée en raison d'une densité de puissance et d'énergie (30 Wh kg^{-1}) trop limitée qui a entraîné une faillite.

Une voie évidente pour augmenter la densité d'énergie d'un système aqueux consiste à agrandir la fenêtre électrochimique de l'eau qui est seulement de 1,23 V. C'est ainsi que Suo et al. ont récemment proposé un électrolyte aqueux fortement concentré en sel (24M Li-TFSI) et dénoté WISE (water in salt electrolyte), qui permet de fonctionner à des potentiels supérieurs à 3 V. Cette augmentation de potentiel fut expliquée par i) l'abaissement du mur de réduction due à la décomposition électrochimique du sel pour former un film protecteur de LiF à la surface de l'électrode négative qui empêche cinétiquement une réduction soutenue de l'eau et du TFSI et ii) le déplacement simultané du mur d'oxydation vers des potentiels plus élevés, sans que le mécanisme mis en jeu ne soit vraiment compris. Sur le même principe, ces mêmes auteurs ont récemment revendiqué la réalisation d'une cellule $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}$ 4V en combinant un électrolyte eau- concentré en sel



avec un traitement de surface spécifique du lithium métallique.

Cependant, comme c'est souvent le cas avec les nouvelles découvertes, les aspects fondamentaux de ces électrolytes aqueux super concentrés doivent être rationalisés et compris afin d'en améliorer les propriétés électrochimiques qui en résultent. Quel est le mécanisme réel de la décomposition du TFSI ou du processus de nucléation-croissance de LiF, et comment stabilise-t-il l'électrode négative? Quelle est l'importance de la composition de l'électrolyte et des couches de surface sur l'intercalation? Peut-on appliquer le même concept à d'autres technologies au-delà du Li (Voir Na, Mg, Ca) ?

L'objectif de cette thèse sera donc de répondre à ces questions. Elle tentera de vérifier la viabilité des électrolytes super-concentrés pour la conception de batteries à ions lithium à base d'anodes de C pouvant travailler sur un large domaine de températures (-30°C + 55°C) ainsi que des technologies à ions Na⁺ voire multivalents (Mg²⁺, Ca²⁺, ..) via une foule de méthodes expérimentales, y compris des analyses électrochimiques et diverses techniques de caractérisation de pointe (XPS et microscopie). A titre d'exemple, dans le but de comprendre la protection cinétique de la surface de l'électrode (formation SEI), nous tenterons de confectionner des SEI spécifiques et ce en modifiant la composition de l'électrolyte, impliquant ainsi la nécessité d'une nouvelle identification de sels ayant différents anions. Cela permettra également d'obtenir une meilleure compréhension de la façon dont la concentration de sel et sa nature affectent le transport ionique / le transfert de charge aux interfaces de matériaux dans ces électrolytes super-concentrés. Il va de soi qu'en parallèle, l'autre composante du sel qu'est le cation, sera variée de façon à étudier son impact sur la formation d'une SEI irréversible et ce afin de réaliser des systèmes aqueux au Na, Mg, voire Ca évoluant au-delà du domaine de stabilité thermodynamique de l'eau (1.2 V).

Méthodologie de l'étude - Organisation de travail (les équipes)

Pour combattre ce défi cathodique lié à la faisabilité de limiter la réaction d'évolution de l'eau vers H₂, la capacité de réaliser une SEI catalytiquement inerte vis-à-vis de la réduction de l'eau est critique. Par conséquent, un travail de caractérisation approfondi sera entrepris pour évaluer des questions telles que résistance de transfert de charge, cinétique lors du cyclage ou auto-décharge et quels que soient les systèmes considérés (Li, Na, Mg, ..), le but sera le même: haute stabilité, haute tension de cellule, faible auto-décharge.

La plupart des tests utilisés jusqu'à maintenant se sont focalisés sur le sel Li-TFSI. Une série de sels à base d'anions fluorés parmi lesquels nous citerons (TFSI⁻, TF⁻, FSI⁻, FTA⁻, BETI⁻, FPFSI⁻, TSAC⁻, TFSAM⁻) couplés à des cations différents seront étudiés vis-à-vis de leur aptitude à former une SEI stable via leur décomposition électrochimique en LiF. La variation du potentiel de réduction en fonction de la nature de l'électrolyte et de la concentration sera également mesurée. Les électrolytes préalablement caractérisés au collège de France (CDF) seront utilisés dans le cas des systèmes au Li et Na (CDF) et dans le cas des systèmes au Mg, voire Ca à l'ICGM (Montpellier). Des études plus fondamentales visant à déterminer les propriétés de transport au sein de la SEI seront effectués à l'ICGM alors que la stabilité de la SEI vis-à-vis de la dissolution sera étudiée au CDF via des techniques de RDDE et d'in situ UV.

Publications récentes sur le sujet : (en extra des 2 pages)

- [1] Larcher, D. & Tarascon, J.-M. Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage. *Nat. Chem.* **7**, 19–29 (2015).
- [2] Li, W., Dahn, J. R. & Wainwright, D. S. Rechargeable Lithium Batteries with Aqueous Electrolytes. *Science*. **264**, 1115–1118 (1994).
- [3] <http://blog.aquionenergy.com/>.

[4] Suo, L. *et al.* "Water-in-salt" electrolyte enables high-voltage aqueous lithium-ion chemistries. *Science* **350**, 938–43 (2015). Vaknin, and A. J. Jacobson, *Phys Rev. B* 41 (1990) 4126.