

CALICE

TITRE DU PROJET: MESURE IN-OPERANDO ET DESIGN DE LA CONDUCTIVITE ELECTRONIQUE A TOUTES LES ECHELLES D'UNE ELECTRODE COMPOSITE DE BATTERIE AU LITHIUM

IDENTIFICATION DU PROJET

Edition : 2009

Partenaire (organisme) coordinateur : Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN) – CNRS UMR 6502, Université de Nantes

Autres partenaires (organismes) du projet : Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée (LCMCP) – CNRS UMR 7574, Chimie-ParisTech, UPMC Univ Paris 06. Laboratoire de Génie Electrique de Paris (LGEPE) – CNRS UMR 8507, SUPELEC, UPMC Univ Paris 06, Univ. Paris-Sud, 11 rue Joliot-Curie. MOLTECH-Anjou – UMR CNRS 6200, Université d'Angers. Umicore.

Projet labellisé par le(s) pôle(s) de compétitivité : -

Contact : Mr. B. Lestriez – mail : bernard.lestriez@cnrs-immn.fr

Date de début / date de fin du projet : 1/11/2009 → 31/10/2012

ELEMENTS FINANCIERS

Budget total du projet (M€)	dont Aide ANR (M€)	Nombre de personnes.an
1,844	0,507	217,5

RESUME DU PROJET

Le projet CALICE propose la première étude fondamentale dédiée à l'optimisation de l'efficacité des chemins électroniques dans une électrode composite de batterie au lithium en vue d'améliorer ses performances électrochimiques.

Dans ce but, nous travaillons avec des matériaux actifs de la société UMICORE, représentatifs de ceux utilisés pour l'application batterie au lithium. Nous développons la technique de spectroscopie diélectrique à large bande (BDS) pour extraire les conductivités électroniques à toutes les échelles de l'architecture d'une électrode composite, depuis les distances interatomiques jusqu'à des tailles macroscopiques (voir Figure 1a ci-dessous). Cette technique, différente au niveau instrumental de la spectroscopie d'impédance classique, est bien connue pour les conducteurs ioniques et les polymères, mais a très peu été utilisée pour les conducteurs électroniques, notamment en raison de la complexité de la réponse électrique de ces derniers. De plus, nous cherchons à développer une nouvelle cellule BDS de façon à pouvoir effectuer, pour la première fois, des mesures BDS *operando* (pendant le fonctionnement d'une batterie), Dans ce but il s'agit donc de définir et de mettre au point (i) une cellule permettant la réalisation simultanée de mesures électrochimiques et électriques (jusque dans les micro-ondes, GHz), sans perturbation réciproque, et (ii) des échantillons appropriés aux deux techniques. Enfin, nous évaluons la possibilité de contrôler les chemins électroniques à l'échelle nanométrique, en introduisant des jonctions moléculaires entre tous les constituants de l'électrode. Cette dernière approche suppose de transposer les chimies de greffage et de couplage connues pour la réalisation de couches moléculaires sur des substrats plans et modèles à des matériaux réels granulaires. La description des travaux effectués à ce jour est donnée ci-dessous par objectif.

Synthèse de matériaux modèles et représentatifs

Umicore a synthétisé et fourni des matériaux actifs composites C-LiFePO₄, qui diffèrent par leur taille de particule (50, 150, 400nm), la teneur en enrobage de carbone amorphe (0-4%_m) et sa qualité (50-



70% carbone hybridé sp^2). L'enrobage a été caractérisé dans le projet par de nombreuses techniques (MET-EELS et XPS notamment).

Etude des propriétés électriques d'électrodes composites

Les propriétés électriques des composites C-LiFePO₄ ont été mesurées et interprétées. **Le mécanisme de transport électronique aux différentes échelles d'échantillons de C-LiFePO₄ possédant des textures typiques d'électrodes réelles de batterie a été décrit** (voir Figure 1a ci-dessous). **Une relation quantitative décrivant l'évolution de la conductivité au passage des différentes échelles a été déterminée. Les valeurs vraies de conductivité ont été évaluées aux différentes échelles**, pour la première fois (voir Figure 1b ci-dessous). Des composites préparés avec un C-LiFePO₄ et un liant polymère important dans l'industrie, la carboxyméthyl cellulose (CMC) ont aussi été étudiés, mettant en évidence l'influence de ce dernier sur le mécanisme de transport et la conductivité aux différentes échelles. De façon inattendue, les résultats révèlent une **modification de la dynamique électronique dans le matériau C-LiFePO₄ lorsqu'il est mis en contact intime avec la CMC**.

Développement d'une nouvelle cellule *operando*

Des premiers prototypes, les mesures effectuées avec ces premiers prototypes, et des simulations électromagnétiques ont permis d'aboutir à la **définition** (géométrie, sélection des matériaux, connectique) et à la **réalisation d'une nouvelle cellule**. Des tests nous ont permis de valider la cellule du point de vue des mesures diélectriques, électrochimiques, et de conclure à la compatibilité entre les mesures diélectriques et le cyclage de la batterie ; donc à la **faisabilité technique de mesures *operando***. Le dépôt d'un brevet sur cette nouvelle cellule est à l'étude.

Etude *operando* des propriétés électriques d'électrodes composites

Le cyclage en batterie d'électrodes composites suppose l'imprégnation de ces dernières par un électrolyte liquide (mélange d'un sel de lithium avec des solvants organiques). Préalablement aux mesures *operando*, les propriétés électriques de composites C-LiFePO₄ imprégnés par différents solvants et électrolytes ont été mesurées. Les résultats montrent que les spectres diélectriques sont considérablement modifiés à basse fréquence, et aussi de façon inattendue que **certains solvants/électrolytes modifient la dynamique électronique dans le matériau C-LiFePO₄**. La réponse électrique des matériaux imprégnés étant très complexe, en raison du très grand nombre de relaxations électriques, un programme informatique est en cours de développement pour un traitement plus sûr des données brutes.

Design de jonctions moléculaires conductrices

Différentes chimies de greffage ont été investiguées. (i) La chimie des diazoniums aboutit à un greffage covalent sur différents matériaux (agents conducteurs carbonés, C-LiFePO₄, TiO₂, collecteur de courant inox). Cependant, ce greffage est préjudiciable à la conductivité électronique des matériaux carbonés et aux performances en batterie, en raison de la modification de l'hybridation des atomes de carbones greffés (hybridation $sp^2 \rightarrow sp^3$). (ii) La sorption par π -stacking de molécules comportant des pieds pyrènes, qui ne modifie pas l'hybridation des atomes de carbones greffés et permet de conserver l'intégrité de leurs propriétés électroniques, a été validée sur des matériaux carbonés présentant des domaines sp^2 relativement étendus. Ce type de greffage ne convient pas pour C-LiFePO₄ en raison du caractère amorphe du carbone. (iii) La chimie des phosphonates et dans une moindre mesure des carboxylates aboutit à un greffage covalent sur les oxydes et phosphates (LiFePO₄, TiO₂, Li₄Ti₅O₁₂).

Différentes chimies de couplage ont été investiguées. (i) Le couplage par la réaction de Huisgen a permis de créer des jonctions moléculaires entre des agents conducteurs carbonés. (ii) Une molécule modèle simple comportant une extrémité pyrène et une extrémité de type sel de diazonium ou phosphonate, a été synthétisée et utilisée pour coupler des matériaux actifs (LiFePO₄, Li₄Ti₅O₁₂) à des agents conducteurs. Malgré une nette amélioration de l'homogénéité du mélange des constituants de l'électrode, il est difficile à ce stade de l'étude d'affirmer/infirmer que le couplage est effectif et donc qu'il y a formation de jonctions moléculaires.



Par ailleurs, de façon inattendue, la mesure de la cinétique et de l'efficacité du transfert électronique de molécules modèles dérivées du pyrène a montré qu'**il est possible d'accroître *in situ* (une fois le système électrochimique assemblé) l'énergie et la puissance d'électrodes composites en mettant à profit l'activité électrochimique intrinsèque de molécules à pieds pyrènes** qui vient s'ajouter à celle de la matière active (de plus forte capacité mais reposant sur des phénomènes cinétiquement plus lents) (Figure 2). Cette découverte a fait l'objet d'un dépôt de brevet.

ILLUSTRATIONS

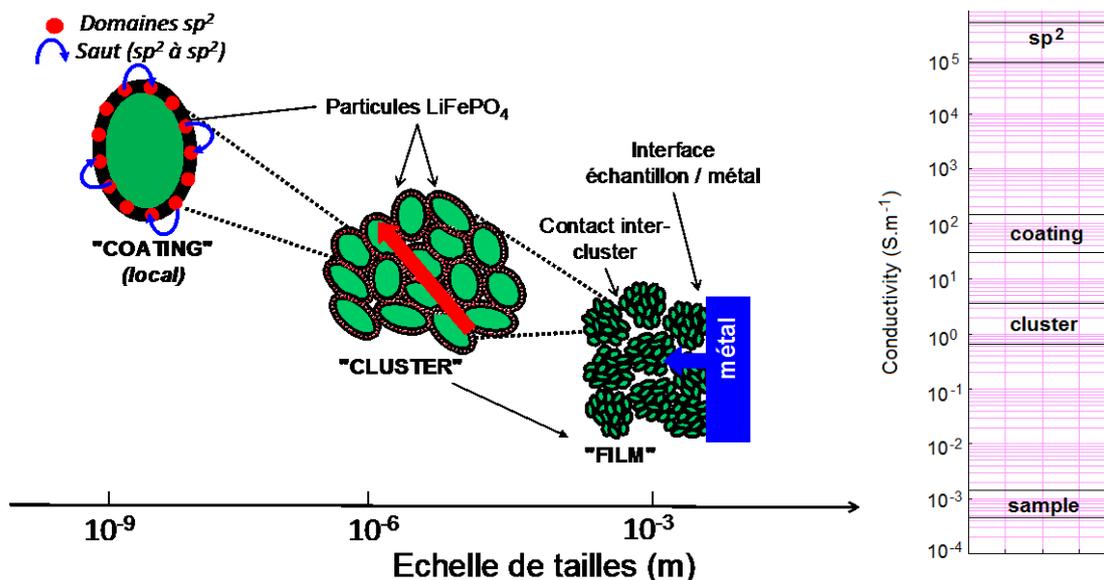


Figure 1. Schéma résumant la hiérarchie des chemins de conduction dans le matériau nano-composite C-LiFePO₄ et valeurs de conductivités vraies aux différentes échelles.

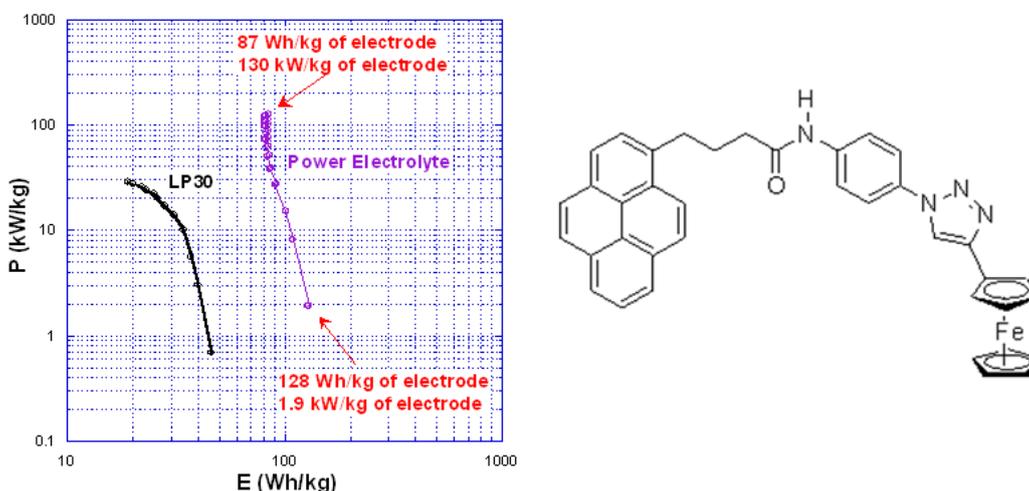


Figure 2. Performances électrochimiques (densité de puissance vs. densité d'énergie massiques) d'une électrode de nanofibres de carbone cyclée sans (« LP30 ») et en présence (« Power Electrolyte ») d'une molécule à extrémité pyrène et comportant une fonction redox ferrocene. Conditions : 2-4,4V, LiPF₆ EC-DMC.

PUBLICATIONS – COMMUNICATIONS MAJEURES

Publication



R1. L. Madec, A. Brouvrée, P. Blanchard, C. Cougnon, T. Brousse, B. Lestriez, D. Guyomard and J. Gaubicher “In-situ redox functionalization of composite electrodes for electrochemical storage systems via a non-covalent approach”, *acceptée dans Energy & Environmental Science*.

Conférence Invitée Internationale

I1. B. Lestriez, K. Seid, D. Guyomard, J.-C. Badot, O. Dubrunfaut, S. Levasseur, “Multiscale description of electrical properties of composite electrode for Lithium batteries”, *EMRS Spring & Bilateral Meeting, May 9-13, 2011, Nice (France)*

I2. J. Gaubicher, L. Madec, A. Brouvrée, P. Blanchard, C. Cougnon, T. Brousse, B. Lestriez, D. Guyomard and J. Gaubicher “New concept to boost energy and power performance of electrochemical systems” Beijing International Conference on Advanced Lithium Battery for Automobile Application, 21-23 Sept. 2011 in Beijing (China).

BREVETS

B1. Gaubicher J., Madec L., Bouvrée A., Blanchard P., Lestriez B., Brousse T., Guyomard D., « Composés à groupement Rédox, leur utilisation comme additif d'électrolyte, composition d'électrolyte et systèmes électrochimiques les contenant », N° de dépôt : 11 54137, Date de dépôt : 12/05/2011.

FAITS MARQUANTS

Les faits marquants sont indiqués en caractère gras dans le résumé du projet et sont repris ci-dessous.

RETOMBEES PREVISIBLES

La description du mécanisme de transport électronique aux différentes échelles d'un matériau composite d'électrode et sa modification au contact d'un liant polymère et d'un électrolyte de batterie apportent des connaissances fondamentales nouvelles susceptibles de faire progresser : (i) les chimistes dans la définition de la texture et la composition des matériaux actifs de batterie et la recherche de nouvelles voies de synthèse ; (ii) les ingénieurs dans la définition de l'architecture et la formulation des électrodes composites de batterie et leurs procédés de fabrication. Par ailleurs nous avons montré que la spectroscopie diélectrique large bande est (la seule) technique capable de mesurer les propriétés électriques à toutes les échelles de ces matériaux, et son emploi peut donc guider les chimistes/ingénieurs dans leurs recherches de matériaux plus performants.

Les retombées prévisibles associées à la nouvelle cellule *operando* et au design de jonctions moléculaires conductrices sont nombreuses mais ne sont pas détaillées ici car il reste des verrous à lever.

VERROUS RESTANT A LEVER

1°) La cellule *operando* étant réalisée et fonctionnelle, il reste maintenant à effectuer les campagnes de mesure. Nous allons conduire celles-ci sur des électrodes à base de différents matériaux actifs. Les difficultés à venir sont associées à la maîtrise de la manipulation des échantillons spécifiques à ces mesures, à la complexité des réponses électriques attendues pour ces échantillons (près de 6 constituants différents).

2°) Les chimies de greffage appropriées aux différents matériaux rentrant dans la composition d'une électrode composite étant identifiées, il convient maintenant d'effectuer la synthèse d'une molécule (i) conductrice afin de pouvoir modifier effectivement le transport électronique entre les différents matériaux et (ii) suffisamment longue pour pouvoir effectivement coupler les différents matériaux, cette qualité constituant peut-être le principal verrou.

