



CALICE

Mesure operando et design de la conductivité électronique à toutes les échelles d'une électrode composite de batterie au Li

Bernard LESTRIEZ; IMN (UN-CNRS);
bernard.lestriez@cnrs-imn.fr

Présentation du projet et de son état d'avancement

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

• Organismes de recherche :

- **Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée (LCMCP) – CNRS UMR 7574, Chimie-ParisTech, UPMC Univ Paris 06 (J-C. Badot)**
- **Laboratoire de Génie Electrique de Paris (LGEP) – CNRS UMR 8507, SUPELEC, UPMC Univ Paris 06, Univ. Paris-Sud, 11 rue Joliot-Curie (O. Dubrunfaut)**
- **MOLTECH-Anjou – UMR CNRS 6200, Université d'Angers (P. Blanchard)**

• Entreprise :

- **UMICORE, division Cobalt et Matériaux de Spécialité (R. de Palma)**

Projet labélisé par le(s) pôles(s) de compétitivité : -

Budget (M€)	Aide (M€)	Nombre de personnes.ans
1,844	0,507	217,5

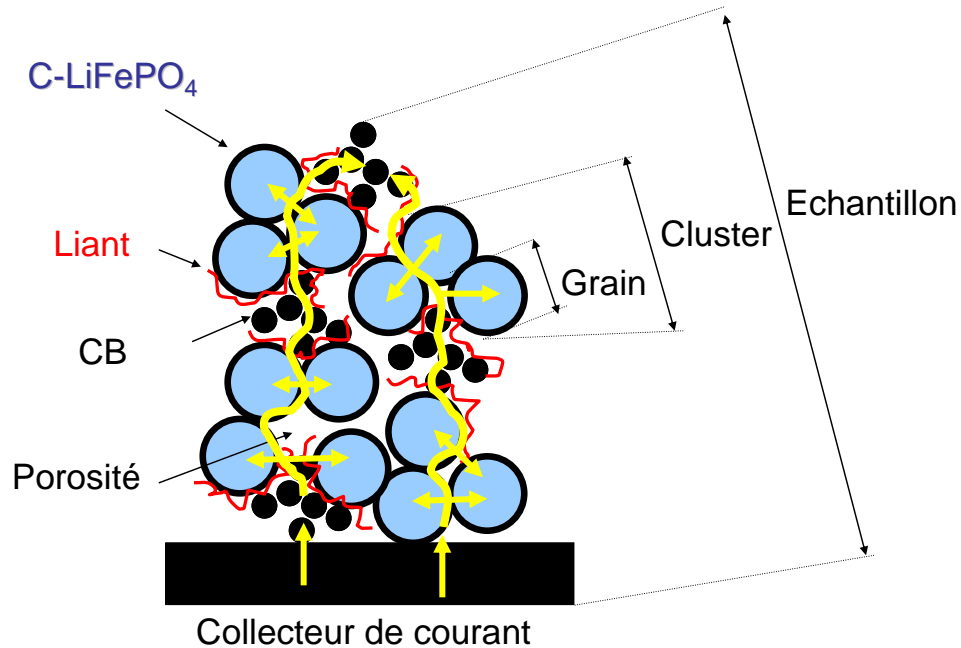
Date de démarrage : **01/11/2009**

Date de fin : **31/10/12**

Objectifs du projet, défis, résultats escomptés

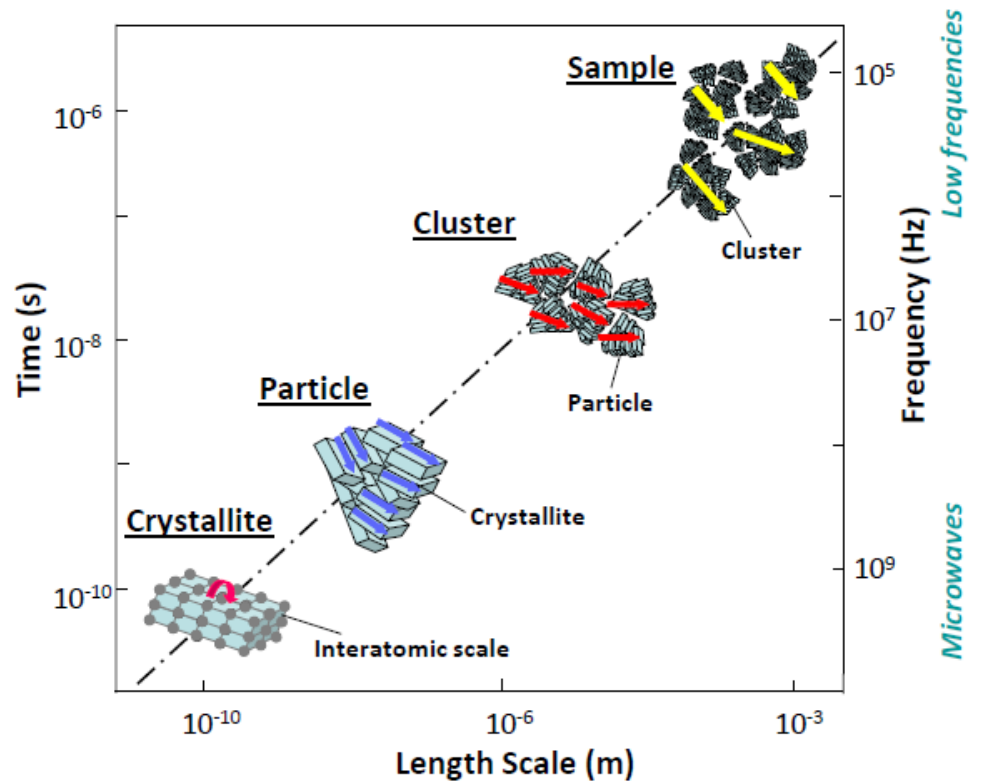
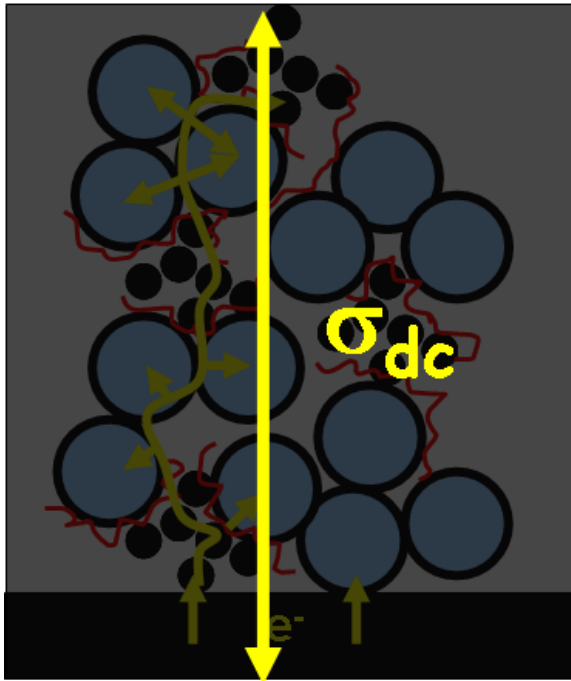


Objectifs du projet, défis, résultats escomptés



Représentation schématique d'une électrode composite de batterie au lithium

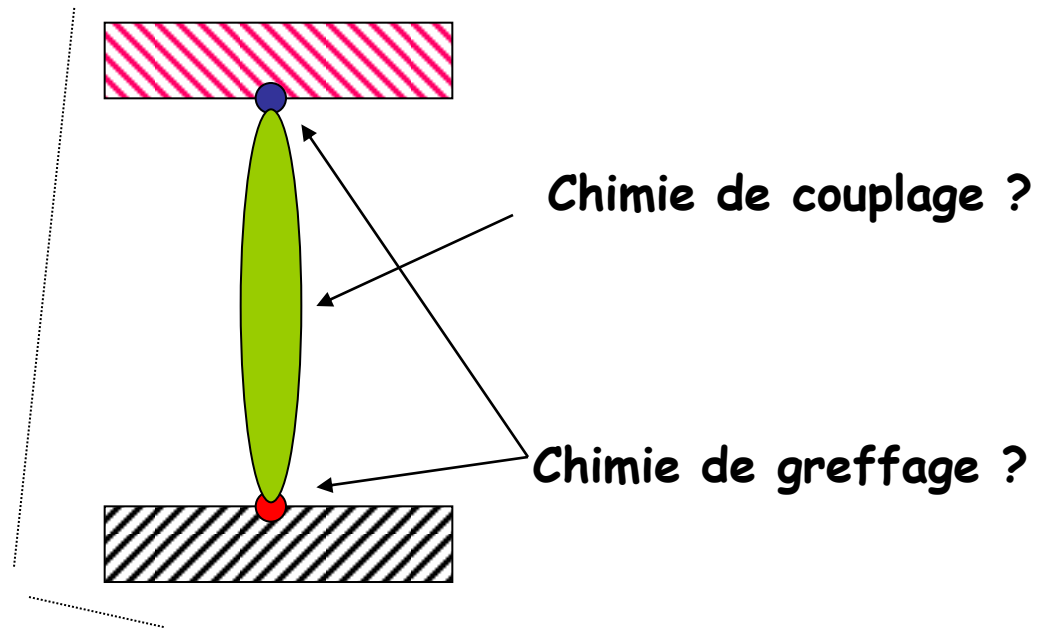
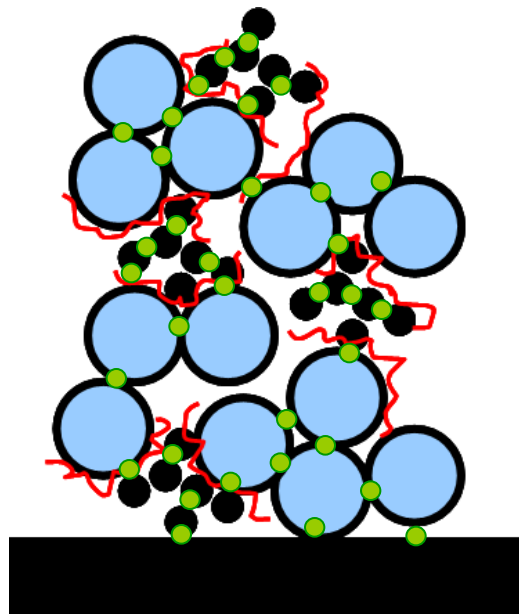
Objectifs du projet, défis, résultats escomptés



Mesure standard σ_{dc} \rightarrow compréhension limitée des propriétés électriques aux différentes échelles en raison du caractère indirecte de la technique

Développement de la spectroscopie diélectrique large bande (J-C. Badot, LCMCP)

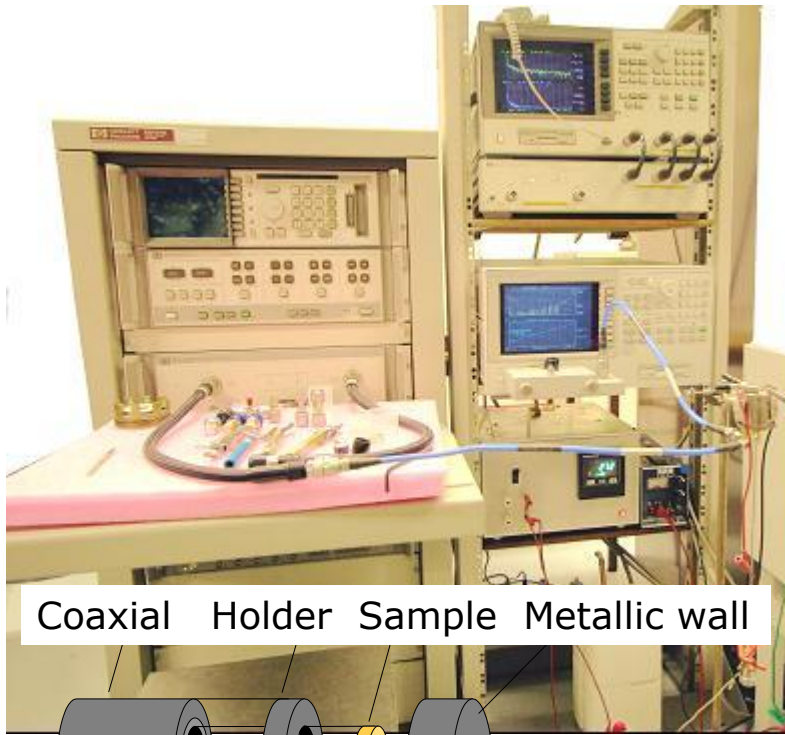
Objectifs du projet, défis, résultats escomptés



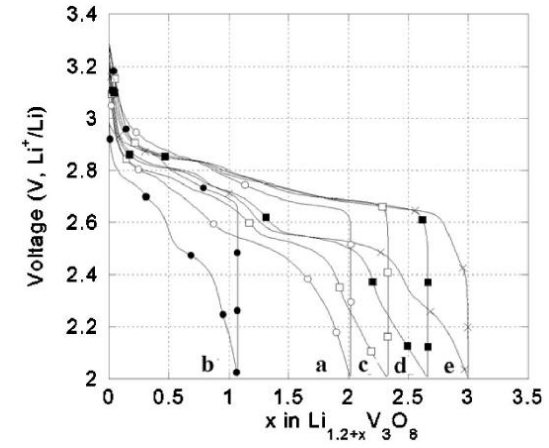
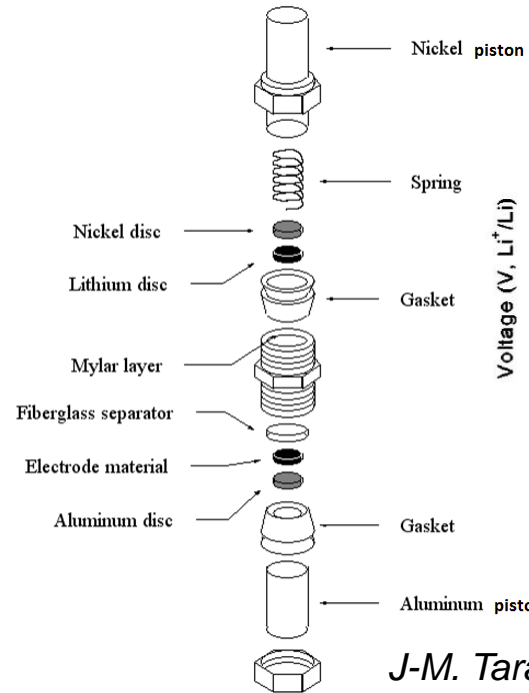
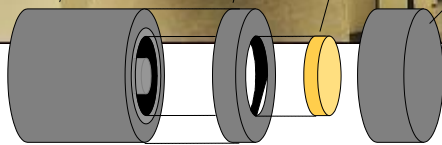
Introduction de jonctions moléculaires (résistivité de jonction locale $\times 10^{-15}$) pour le contrôle des chemins électroniques (J. Gaubicher, IMN ; P. Blanchard, MOLTECH)

Transposer la chimie connue des substrats plans et modèles à des matériaux réels granulaires...

Objectifs du projet, défis, résultats escomptés



Coaxial Holder Sample Metallic wall

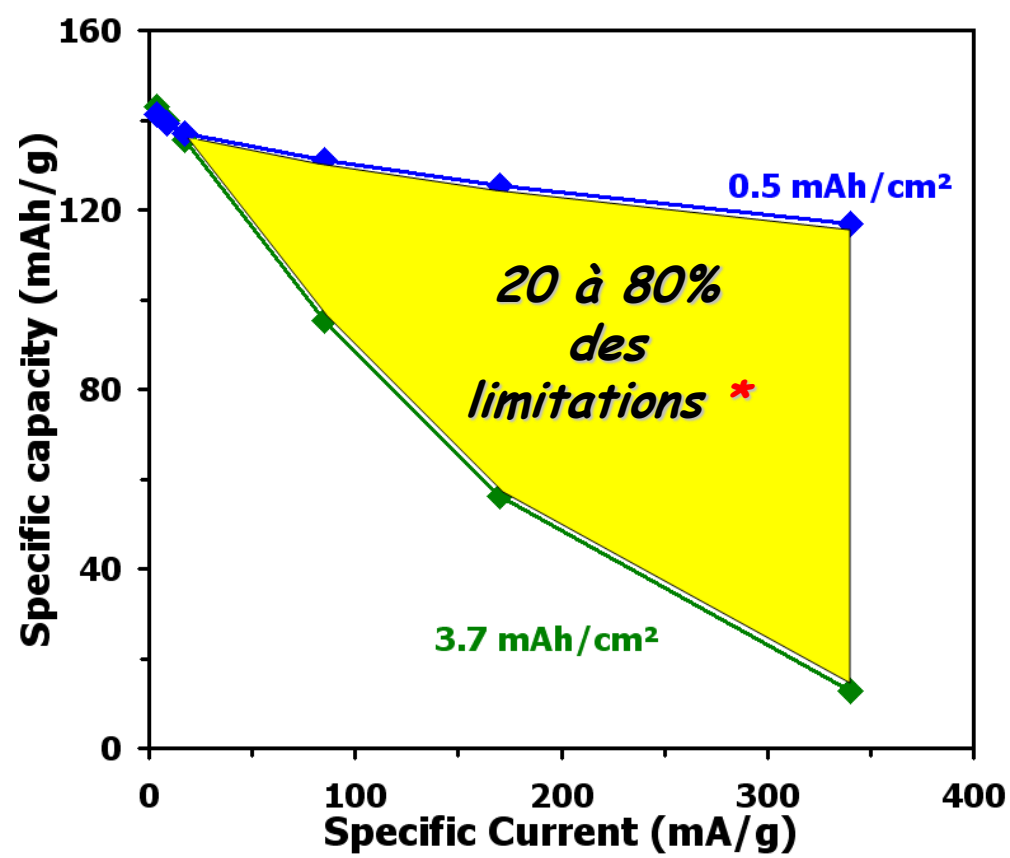


J-M. Tarascon, D. Guyomard (1991)

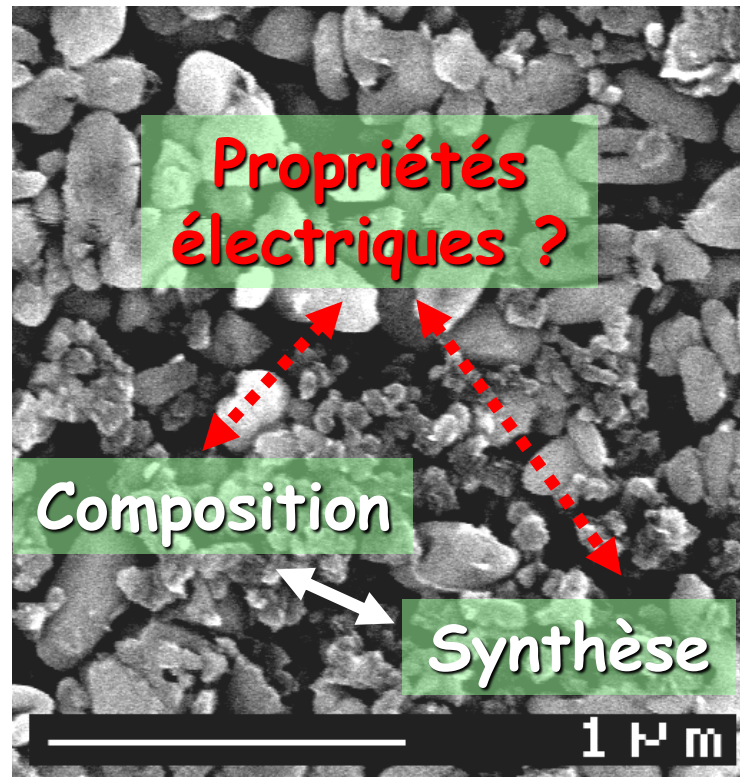
Développement d'une nouvelle cellule BDS operando (O. Dubrunfaut, LGEP ; P. Soudan, IMN)

Définir et mettre au point (i) une cellule de mesures simultanée électrochimiques et électriques (jusque dans les micro-ondes, GHz), sans perturbation réciproque, et (ii) des échantillons appropriés aux deux techniques...

Objectifs du projet, défis, résultats escomptés



(* Fongy, C., ... Lestriez, B. 2010, J. Electrochem. Soc.)



Optimisation des performances électrochimiques des batteries au Lithium, nouveaux design de matériaux, application SuperCaps et Redox-Flox cells.

Programme de travail et jalons

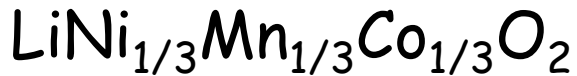


Synthèse de matériaux d'électrode non modifiés



- Taille particule primaire: $\sim 40\text{nm}$, $\sim 150\text{nm}$, $\sim 1\mu\text{m}$
- Enrobage de carbone (0 à $\sim 4\%$ m)

Délivré

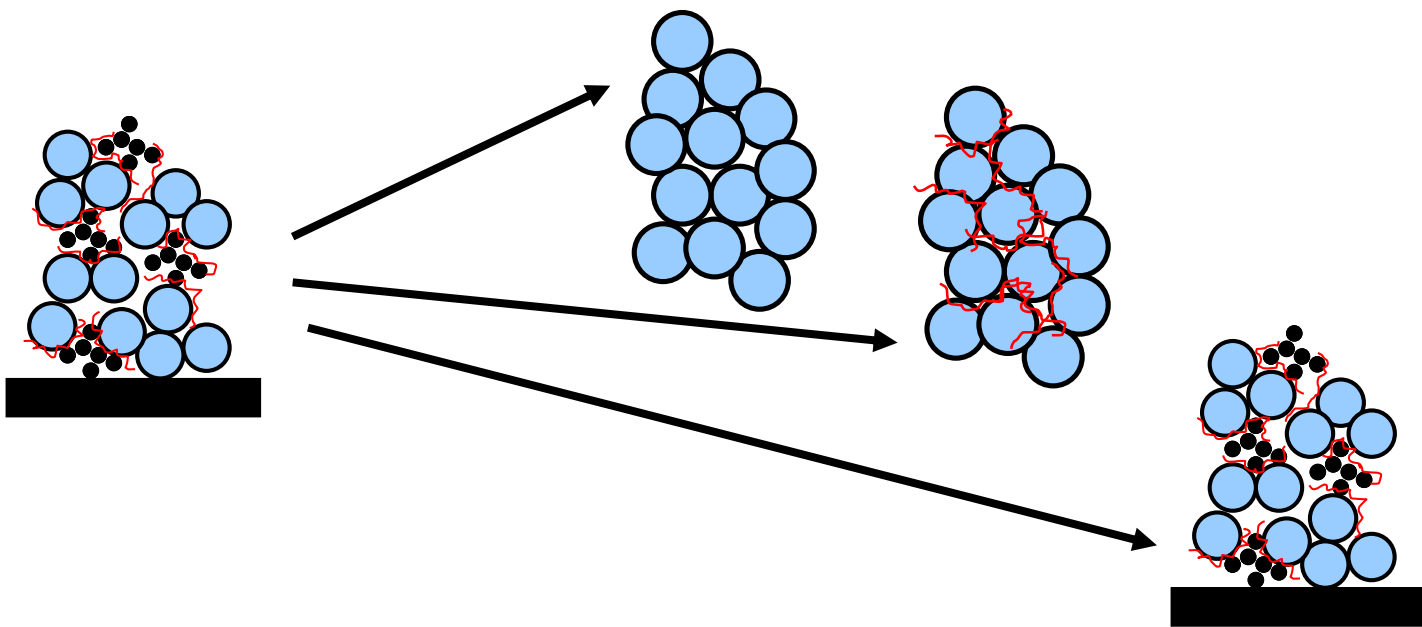


- Taille particule primaire : $\sim 100\text{nm}$, $\sim 1\mu\text{m}$
- Taille de cluster: $3\mu\text{m}$, $6\mu\text{m}$, $10\mu\text{m}$ (d50 vol.)

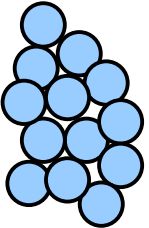
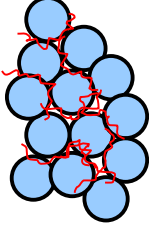
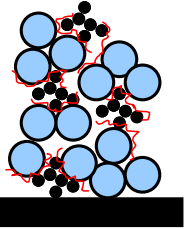
Délivré

Mesures BDS sur matériaux d'électrode non modifiés

Date / n°	Jalon	Commentaires
T0+12 / 3.1.1	Préparation des électrodes	<i>« Plus compliqué et long que prévu »</i>
T0+12 / 3.2.1	Analyse morphologiques	
T0+12 / 3.3.1	Caractérisations électrochimiques	
T0+12 / 4.1.1	Mesures électriques	

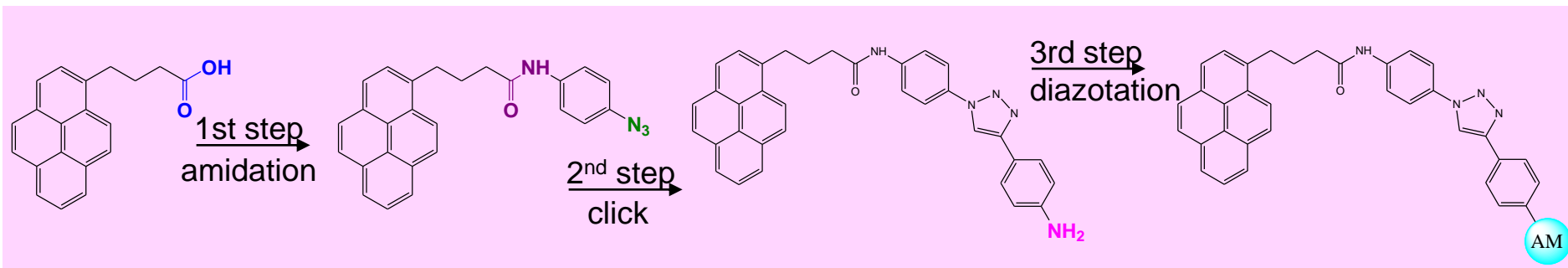


Mesures BDS sur matériaux d'électrode non modifiés

Echantillons	Préparation et caractérisations (MEB, MET-EELS, XPS, Raman) 3.1.1 et 3.2.1	Mesures BDS (et électrochimiques *) 3.3.1 et 4.1.1	Commentaires
	<p style="text-align: center;">T0+12 C-LiFePO₄</p>		<p>→ 1 article soumis J. Mater. Chem. (IF > 5) « Résultat majeur »</p>
	<p style="text-align: center;">T0+24 C-LiFePO₄ / Carboxymethyl cellulose</p>		<p>→ 1 article en cours « Résultat majeur »</p>
	<p style="text-align: center;">T0+12 C-LiFePO₄ / Carboxymethyl cellulose / Noir carbone</p>		<p>→ 1 article prévu</p>

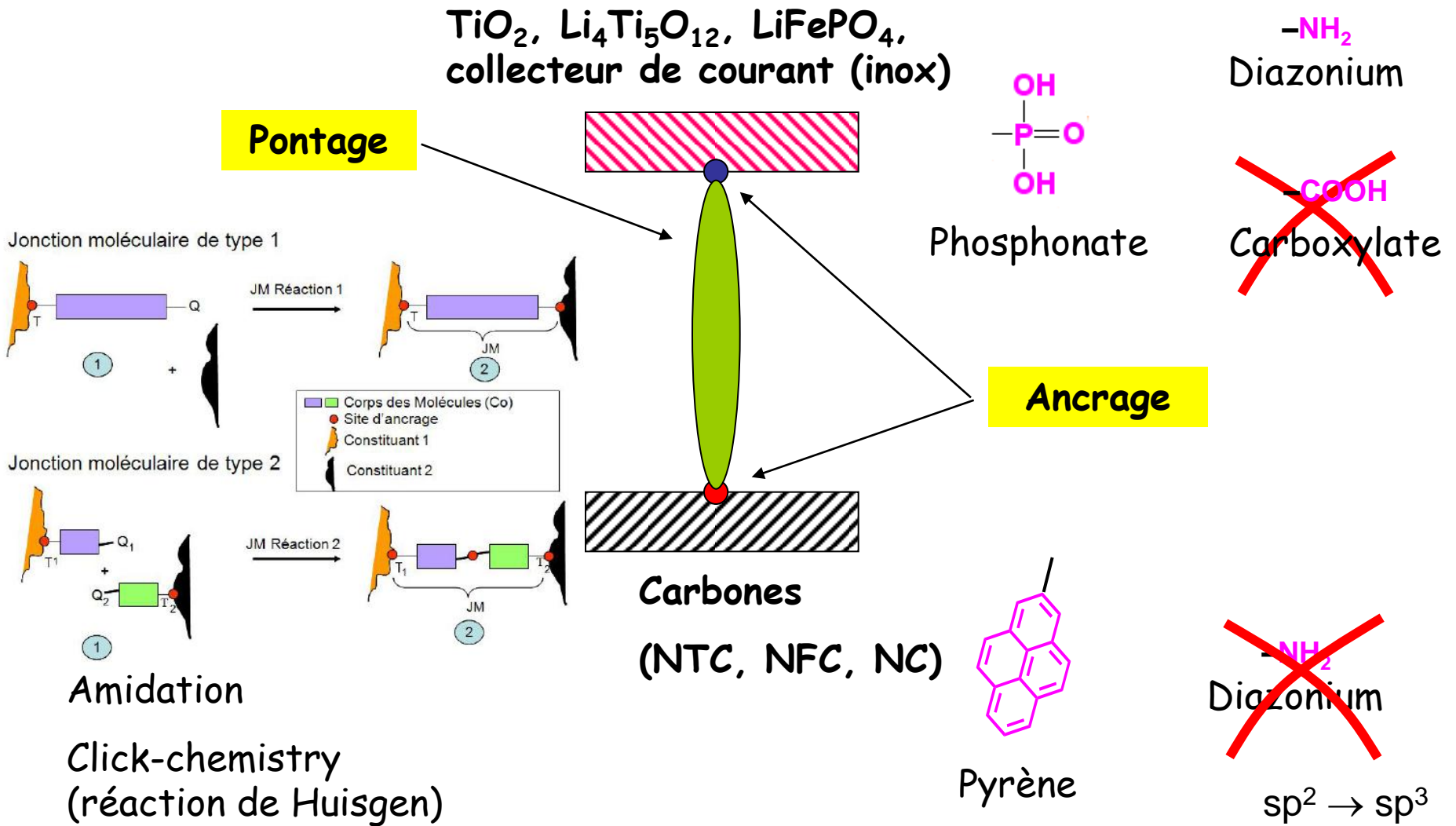
Introduction de jonctions moléculaires

Echantillons	Préparation et caractérisations (FTIR, XPS, MEB, MET, voltamétrie)	Mesures électrochimiques et/ou BDS *	Commentaires
AM-M*, C-M, CC-M CC-MJ-C, C-MJ-C	T0+6 / 2.1.1 T0+12 / 2.1.2	*	→ 1 article Energy Environ. Sci. (IF > 9) → 1 brevet « Résultat majeur » → 1 article prévu
AM-MJ-C, Electrodes	T0+24 / 2.1.3 T0+24 / 3.1.1 T0+24 / 3.2.1	T0+24 / 3.3.1 T0+24 / 4.1.2	



IR, XPS, ¹H RMN, spectroscopie de masse MALDI-TOF

Introduction de jonctions moléculaires



Introduction de jonctions moléculaires

KB

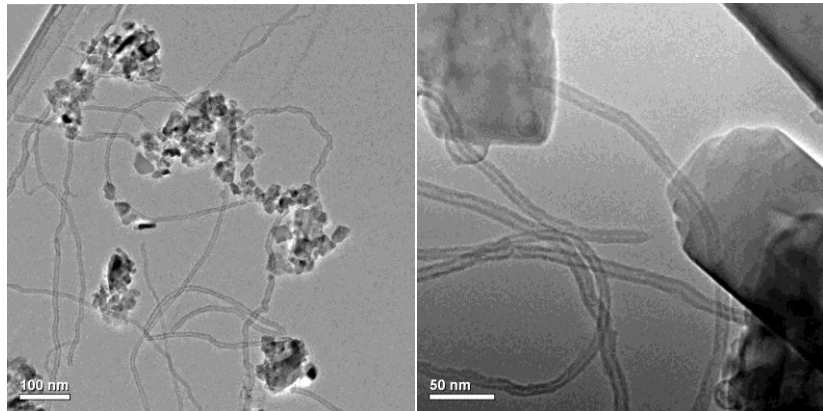
$+H_3N$

$-COO^-$

Fibre de carbone

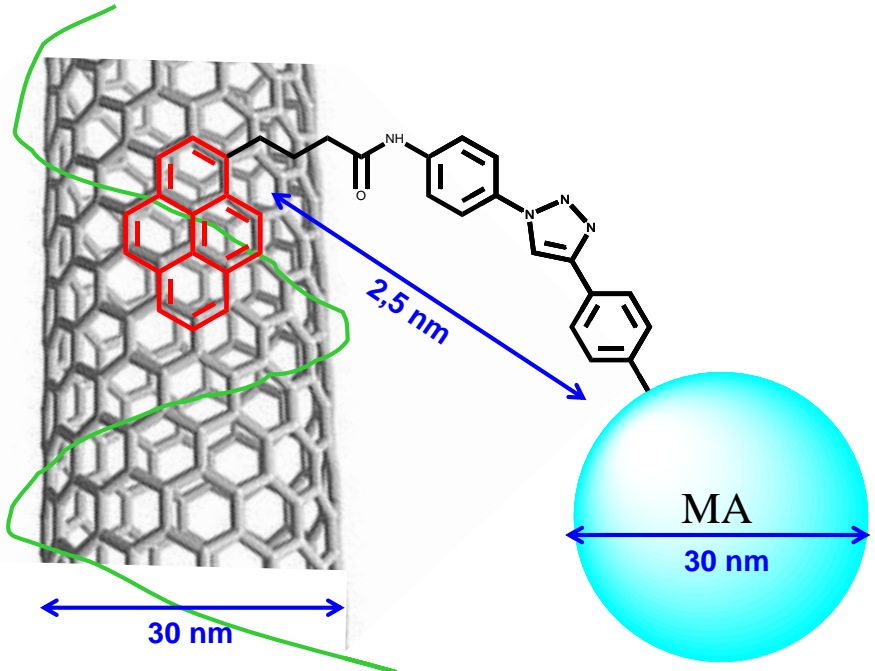
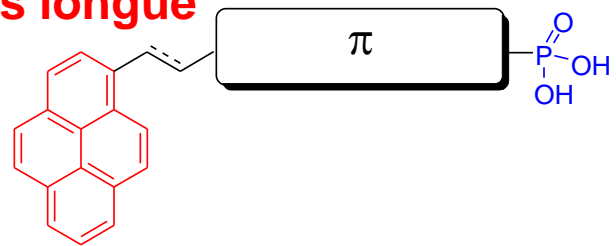
100 nm

Sels diazonium + clik-chemistry



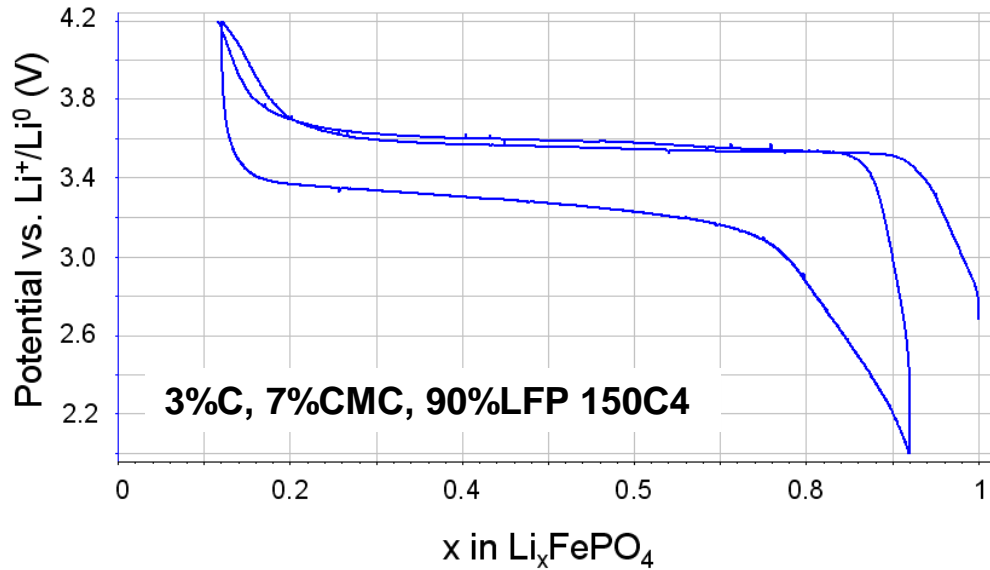
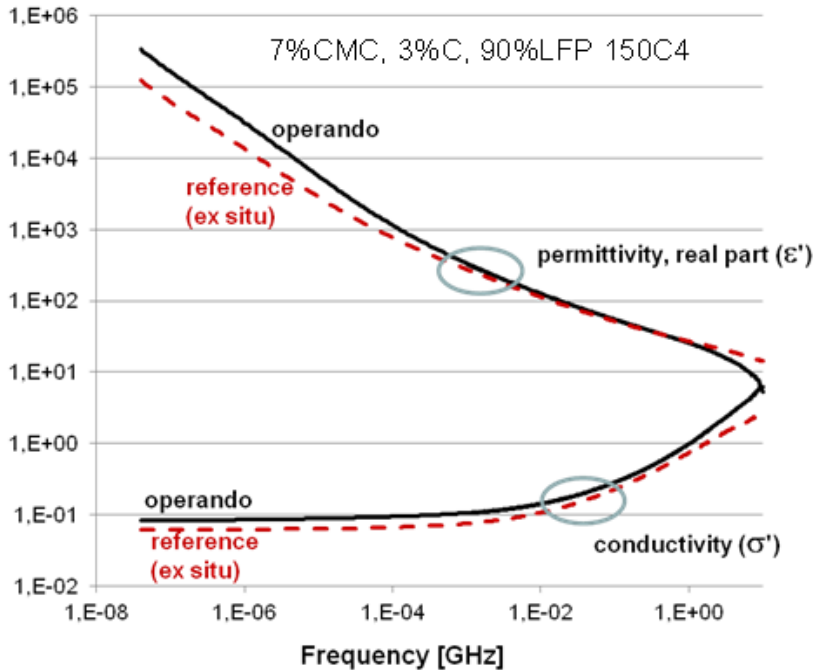
Mais absence d'évidence en électrochimie

→ Molécule conductrice et plus longue



Développement d'une nouvelle cellule BDS operando

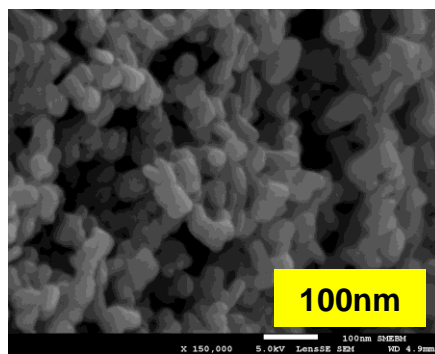
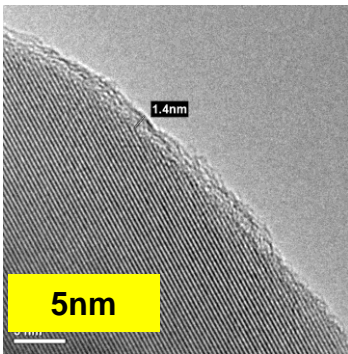
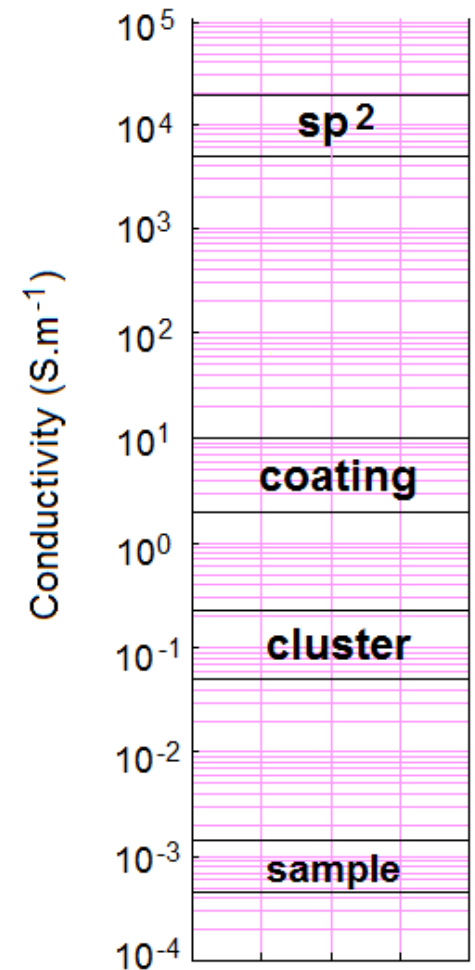
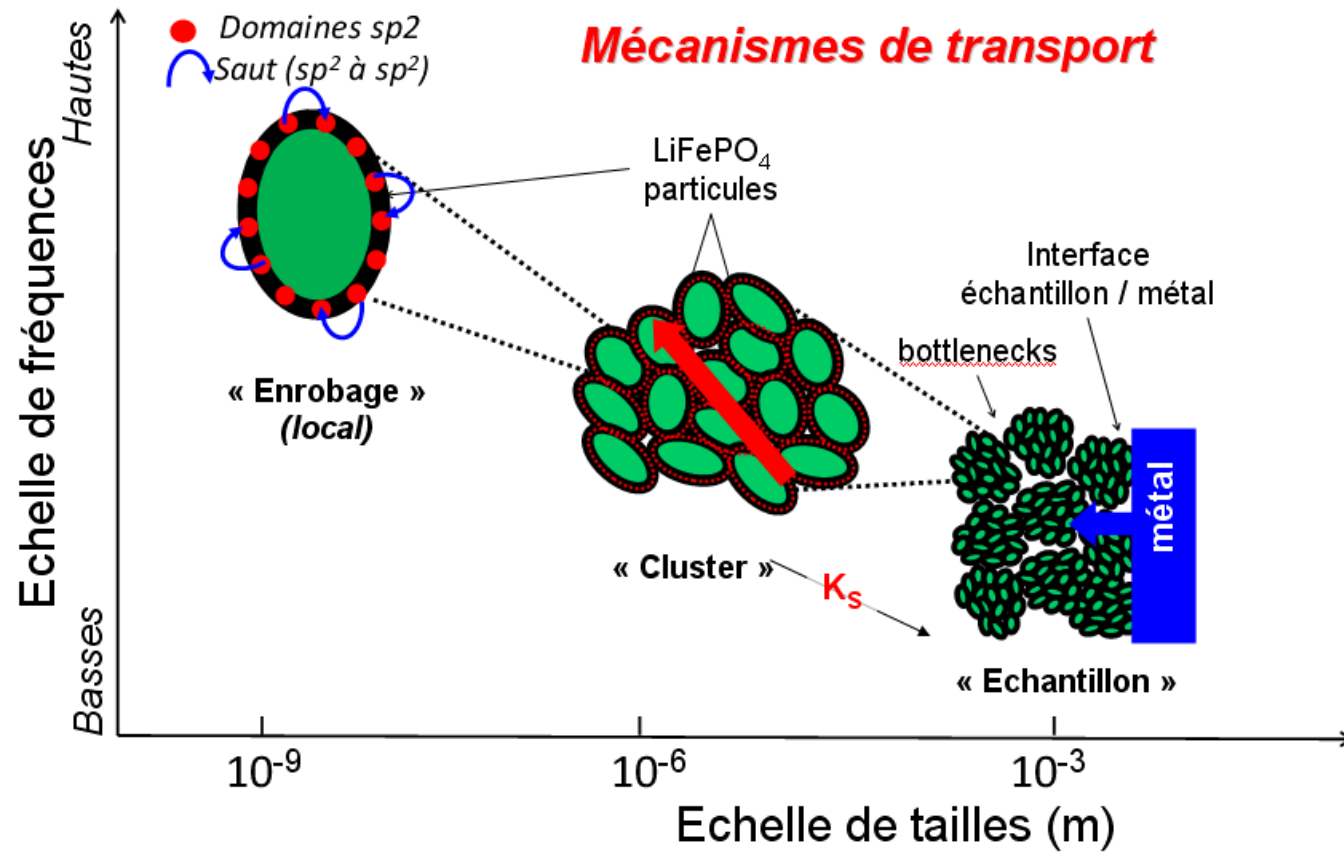
Date / n°	Jalon	Commentaires
T0+6 / 5.1	Premier prototype	
T0+12 / 5.2	Simulation électromagnétique	
T0+24 / 5.3	Réalisation de la nouvelle cellule	→ Etude de brevetabilité
T0+36 / 5.4	Mesures operando	

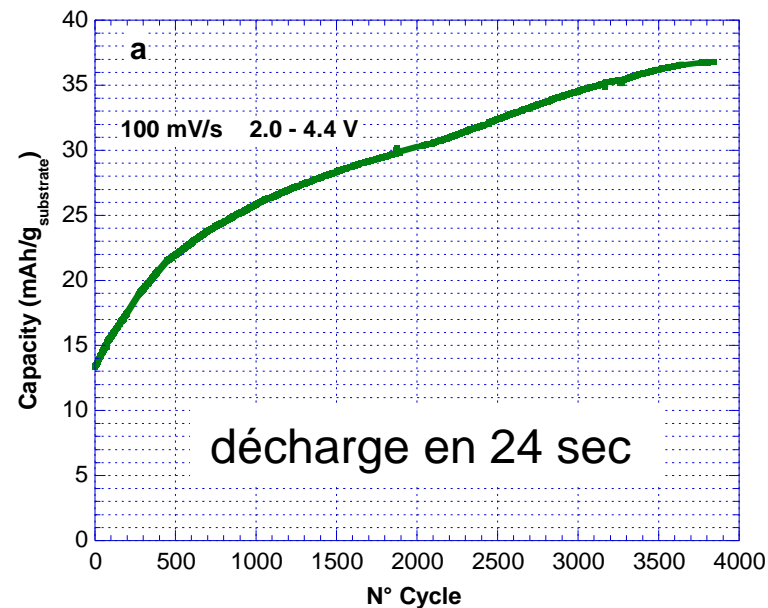
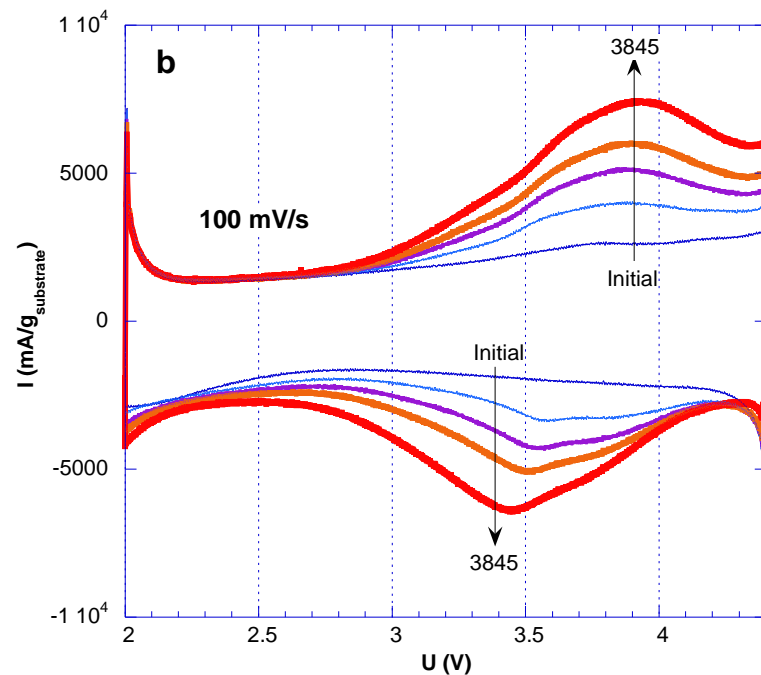
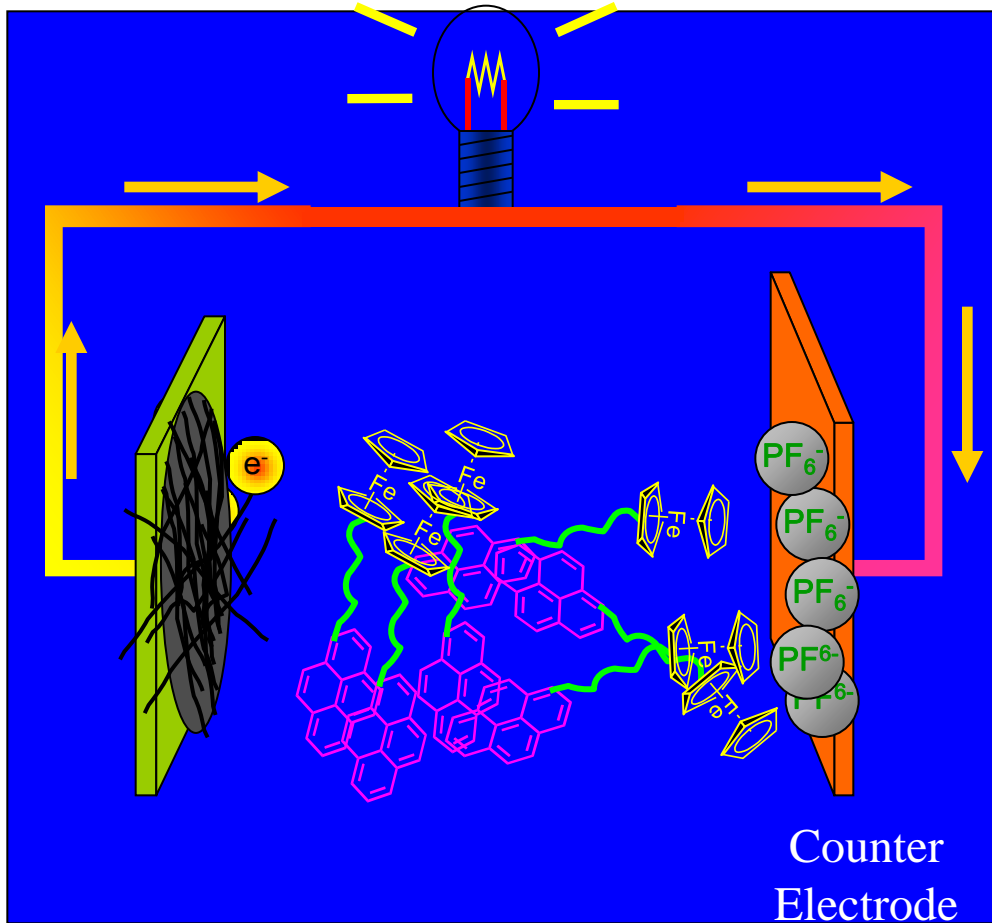


Principaux résultats

Faits marquants







Conclusions

Retombées et perspectives scientifiques et industrielles

Développement de la BDS pour la mesure à toutes les échelles des propriétés électriques de matériaux d'électrode (propriétés intrinsèques)

- Optimisation en industrie du design des matériaux d'électrode Li-ion
- Compréhension des clés/verrous de fonctionnement de nouveaux matériaux

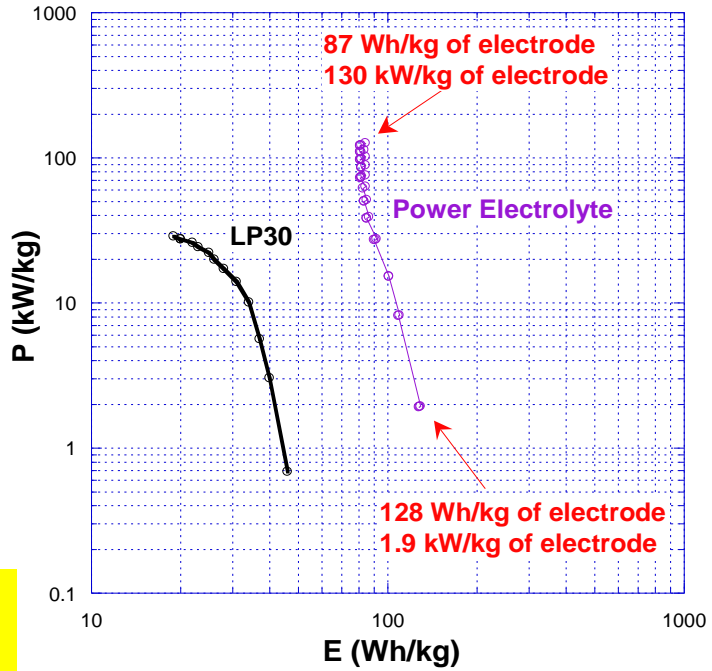
Nouvelle cellule pour mesure BDS *operando*

- Etude fondamentale de l'évolution des propriétés électriques en cyclage des matériaux d'électrode

Identification des chimies de greffage appropriées aux différents matériaux d'électrode

Brevet sur l'activation faradique d'une électrode de batterie par molécules redox à pieds pyrène

- Développement de familles de molécules pour l'augmentation de la densité d'énergie et de puissance des batteries



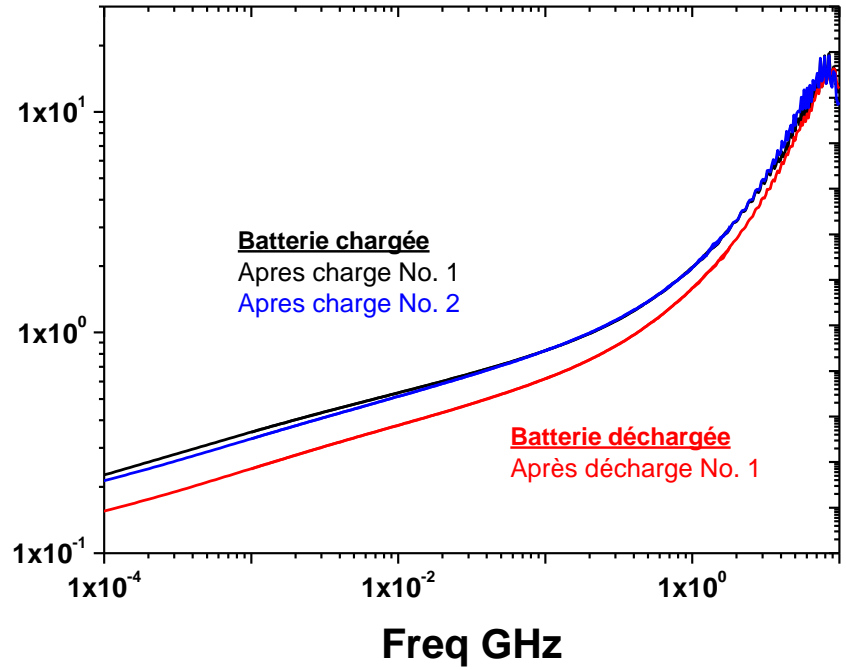
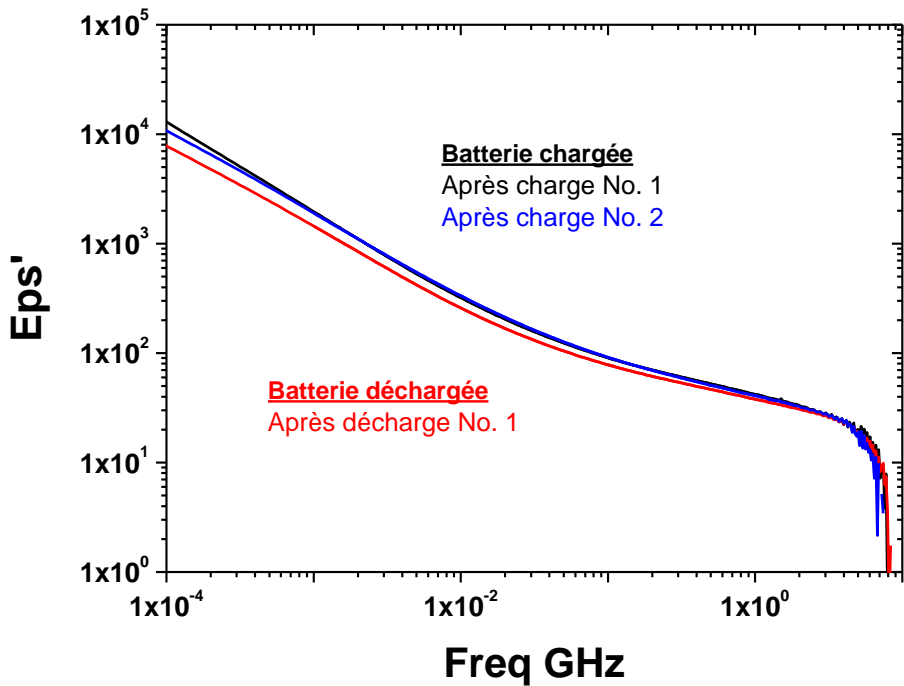
Ensemble de compétences et moyens stratégiques pour le développement des nouvelles générations de batterie (semi-solid redox-flow cells, organique, S...)

Merci pour votre attention

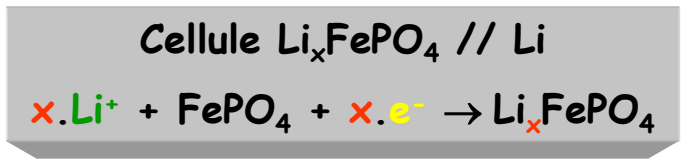
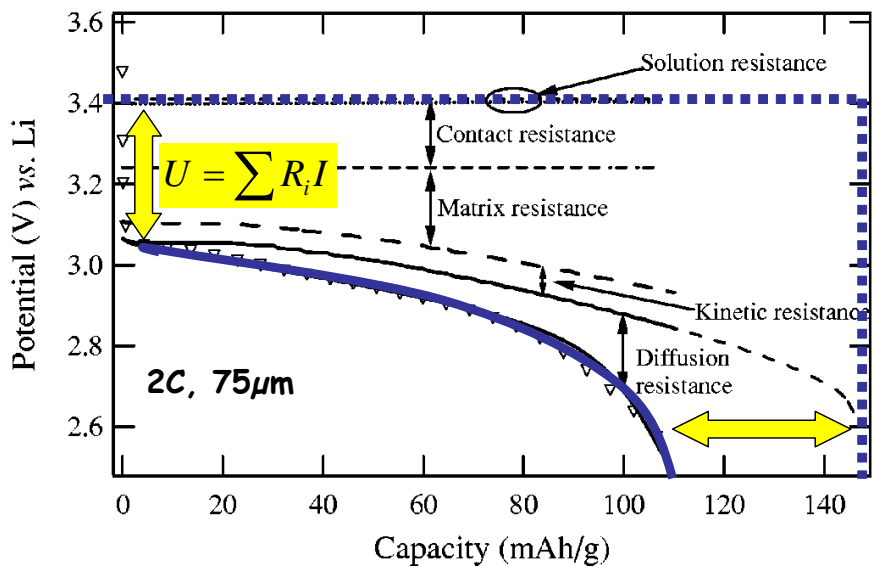
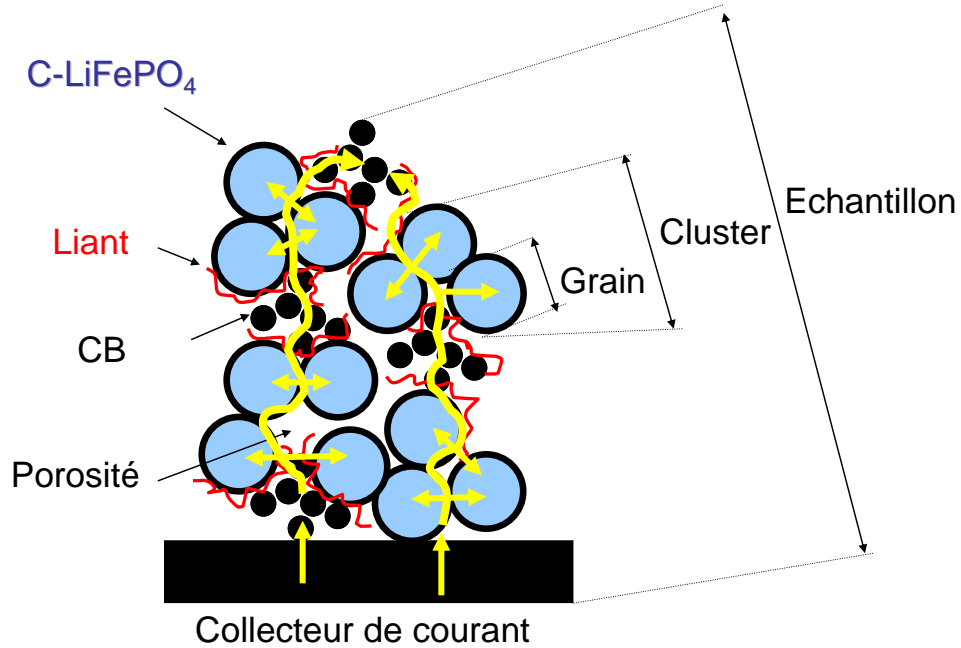


Développement d'une nouvelle cellule BDS operando

Mesures préliminaires (3%C, 7%CMC, 90%C-LFP)



Objectifs du projet, défis, résultats escomptés

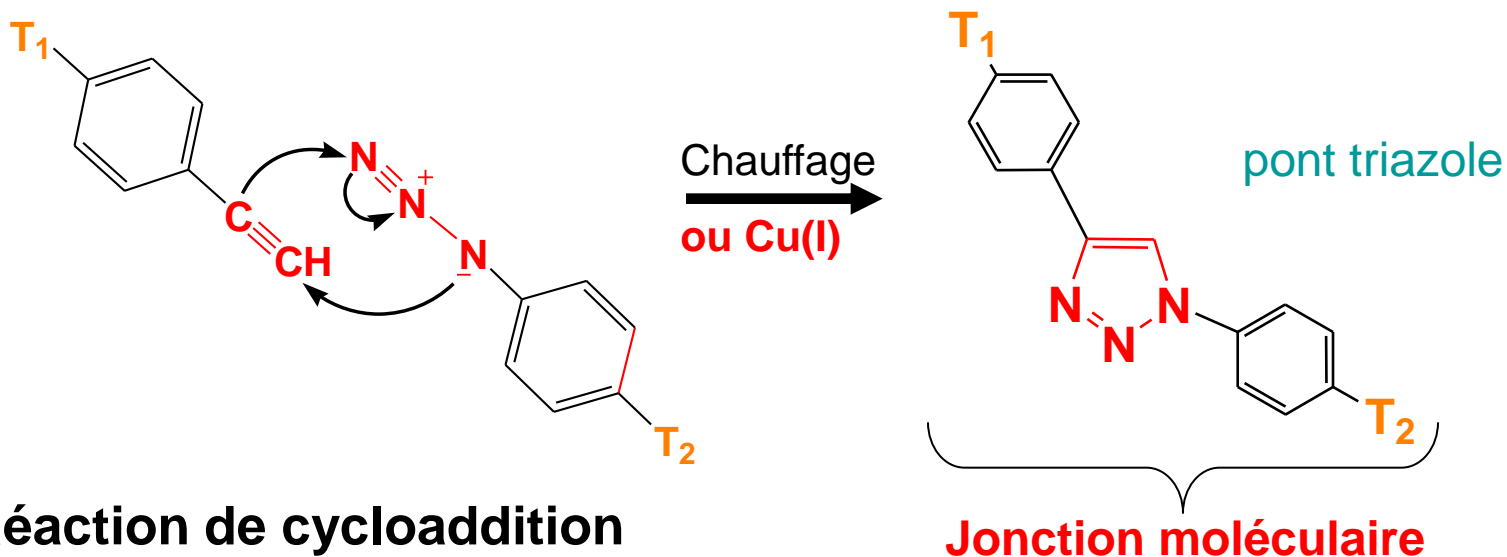


Représentation schématique d'une électrode composite de batterie au lithium et simulation de la décharge d'une cellule $\text{Li}_x\text{FePO}_4 // \text{Li}$ (2C) avec les différentes limitations * (* Srinivasan, V., and Newman, J. 2004, J. Electrochem. Soc.)

I.2. Stratégie pour la formation de JM

CLICK CHEMISTRY

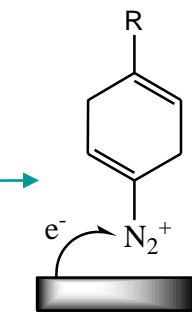
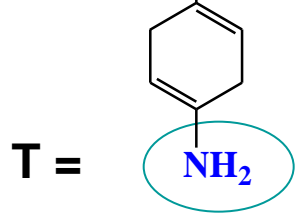
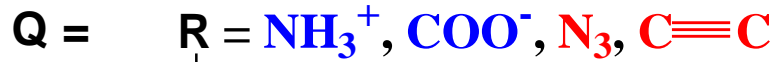
Réaction de couplage extrêmement rapide et efficace



Réaction de cycloaddition
1,3 dipolaire de Huisgen

II.1. Chimies des greffages

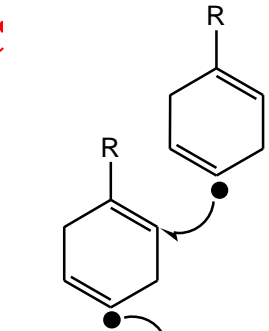
Carbone ⇔ Chimie des diazoniums



Réduction du diazonium



CARBONE

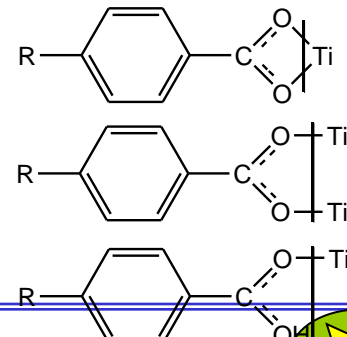
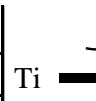
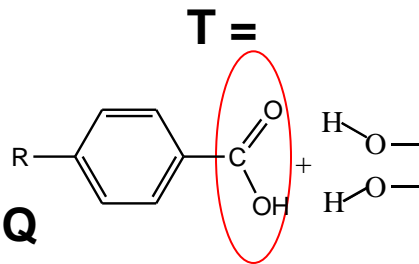


liaison covalente

Multicouches



Oxydes ⇔ Condensation COOH (molécules) avec OH oxydes



Monocouche

