

## Journée ED - IMEP 2: Roselyne JEANNE-BROU

*Les propriétés de transport ionique dans les électrolytes polymères isotropes et anisotropes.*

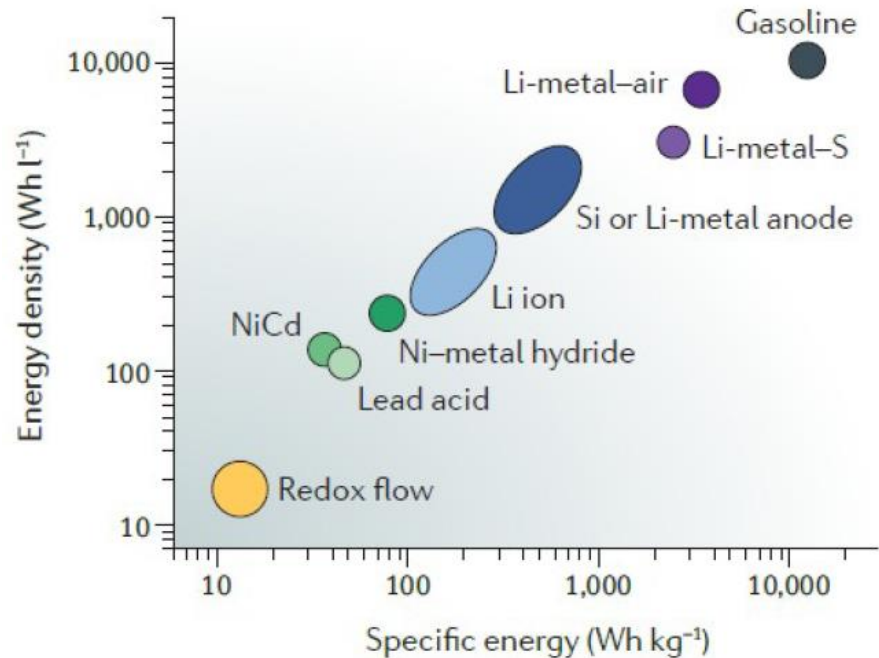
Date : 30 juin 2022

Directeur de thèse : Prof. Renaud Bouchet

Co-encadrant de thèse : Dr. Didier Devaux

- **Besoin**

Nécessité de développer des batteries de haute densité d'énergie et sûres [1].

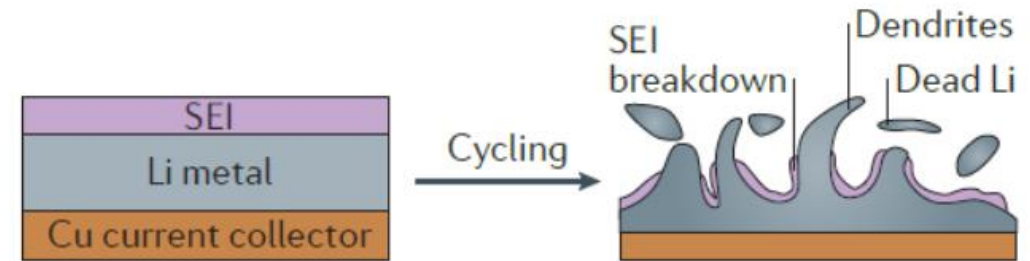


- **Perspective**

Batterie à électrode négative en Li métal.

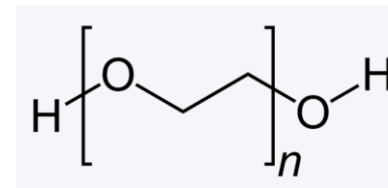
- **Problématique**

Li métal avec électrolyte liquide conventionnel  
→ Risque de court-circuit : électrolyte inflammable et croissance dendritique [1]

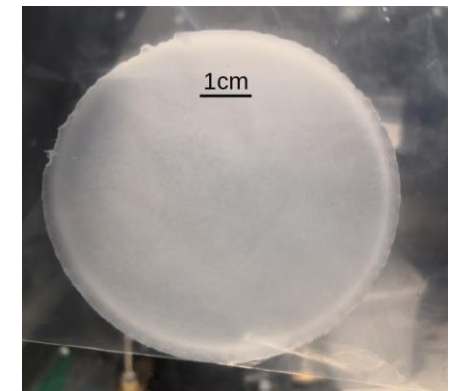


- **Solution**

Remplacer les électrolytes liquides par des électrolytes polymères solides (SPE).



POE : Poly(Oxyde d'Ethylène)



[1] : J.Lopez *et al.*, *Nature Reviews Materials* volume 4, 312–330 (2019)

## Addition de nanocharges

Par exemple : Cellulose [1]

## Polymère réticulé [2]

## Synthèse de copolymers à blocs

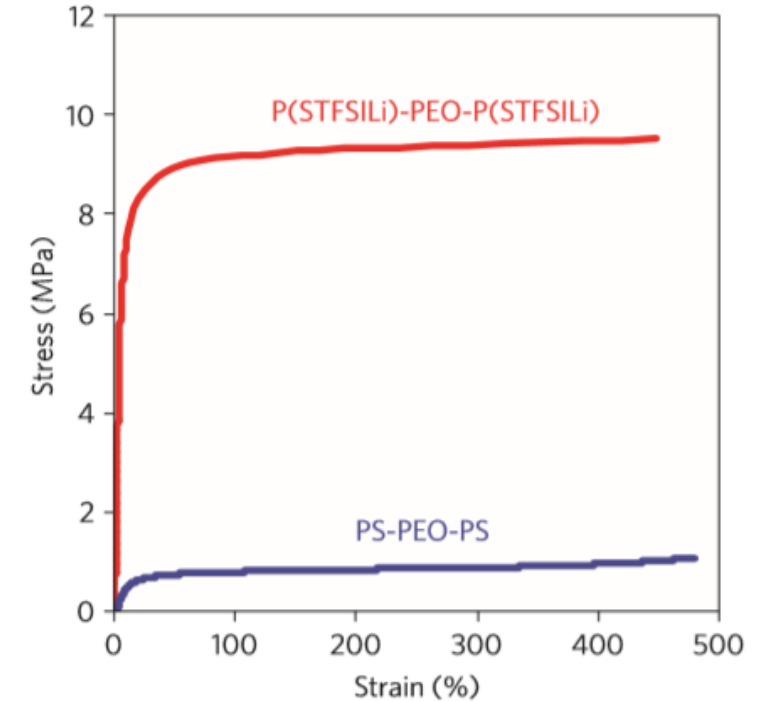
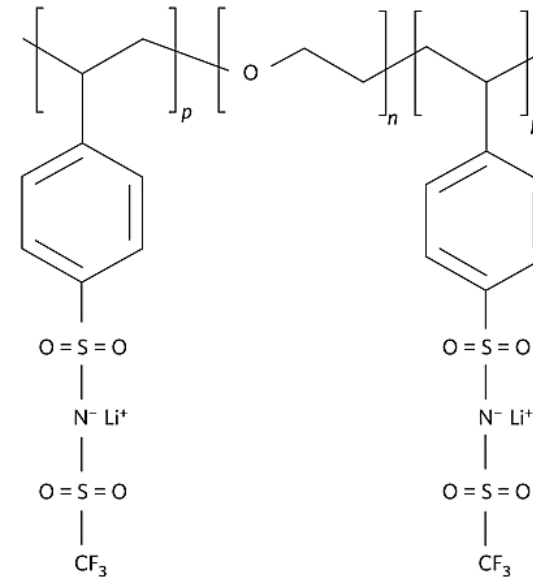
Par exemple : PS-b-POE (Poly(styrene)-POE ) [3]

## Copolymère à conduction unipolaire (single-ion)

Par exemple : P(STFSILi)-b-POE-b-P(STFSILi) [4]

## Matériaux

P(STFSILi)-b-POE-b-P(STFSILi)



Résultat principal :

- $1.3 \times 10^{-5}$  S/cm at 60°C and  $t^+ > 0,92$

Limite la croissance dendritique

Contribue à une grande capacité en puissance. [4]

[1] : M.S. Azizi *et al.* *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 10845-10852

[2] : H. B. Youcef *et al.* *Electrochimica Acta* 220 (2016) 587-594

[3] : D. Devaux *et al.* *Chem. Mater.* 2015, 27, 13, 4682-4692

[4] : R. Bouchet *et al.* *Nat. Mat.*, 1-6, 487 (2012)



- Sans appliquer un champ extérieur

- Ex : l'induction solvant



Evaporation

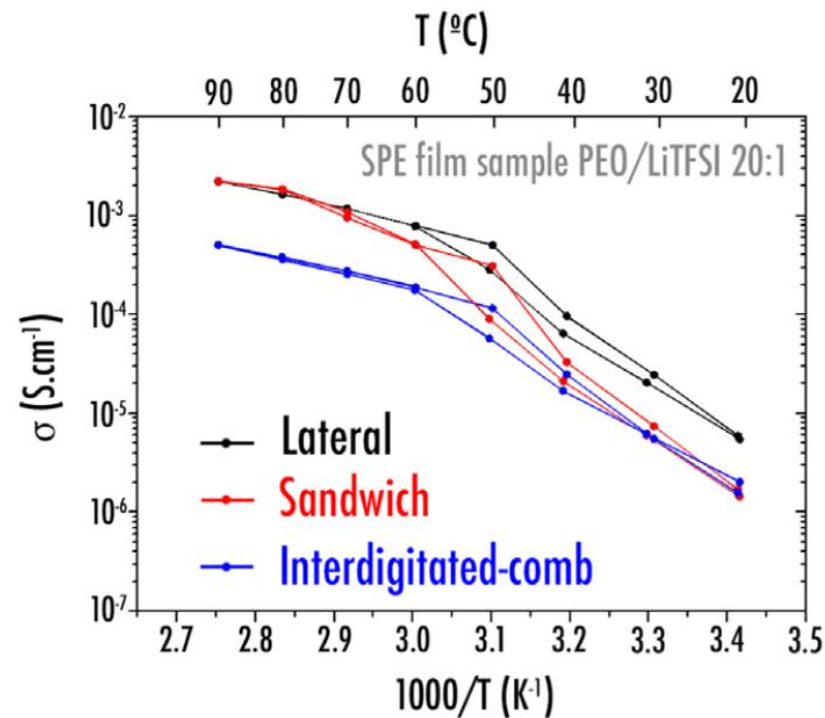
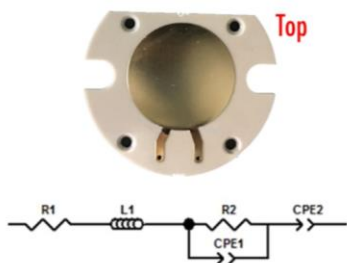
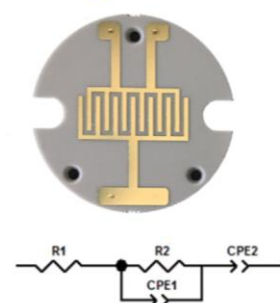
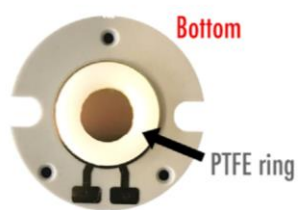
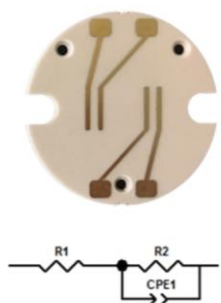


Enduction solvant → Membrane orientée

Lateral

Sandwich

Interdigitated-comb

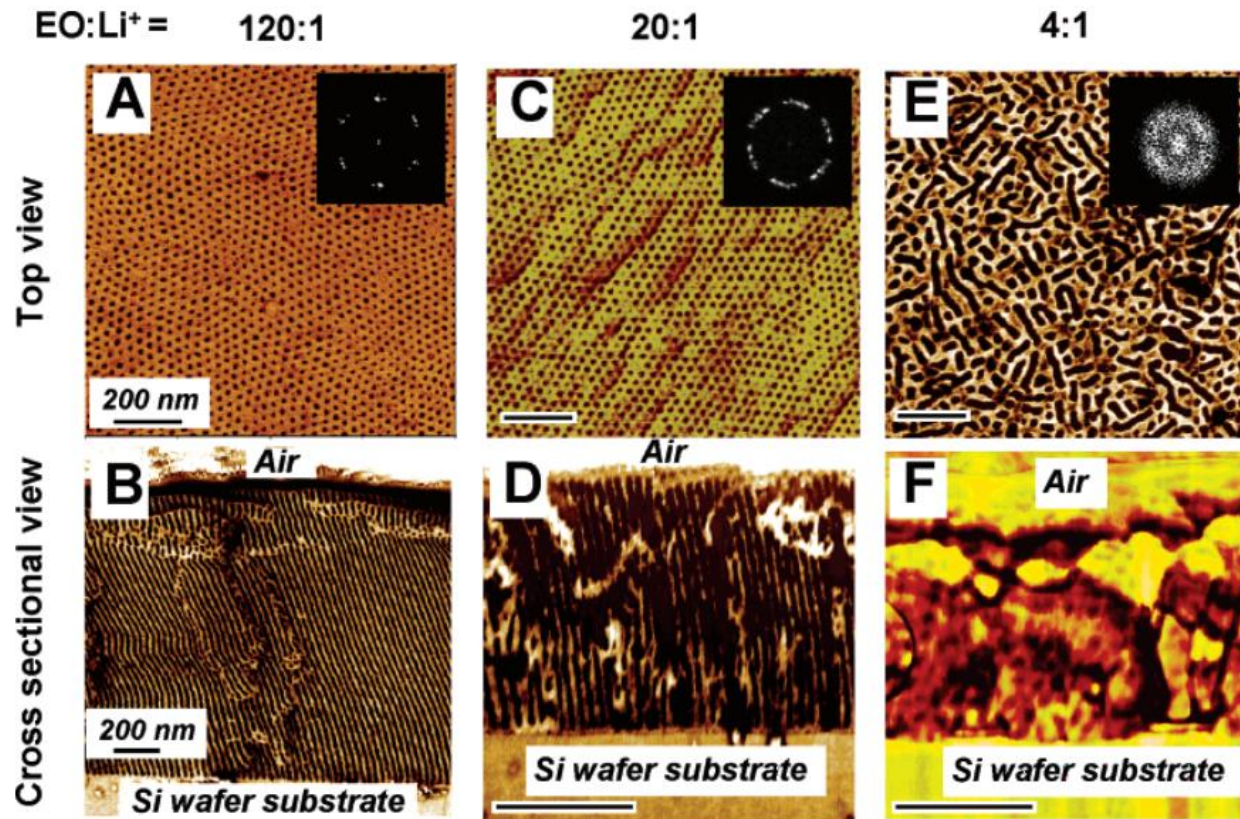


À 90 ° C, « les effets d'orientation disparaissent en raison de la fusion et du désenchevêtrement du polymère, ce qui donne exactement les mêmes valeurs de conductivité » [1].

- Résultats non unanimes sur l'anisotropie (jusqu'à **un facteur ~ 2**) sur  $\sigma$  à 80 °C.
- On ne sait pas exactement pourquoi cette anisotropie existe.

➤ Expériences réalisées en « **électrodes bloquantes** »

- Image AFM  $\text{PEO}_{114}\text{-}b\text{-PMA}(\text{Az})_{47} + \text{LiCF}_3\text{SO}_3$  [1]



- Conductivité ionique

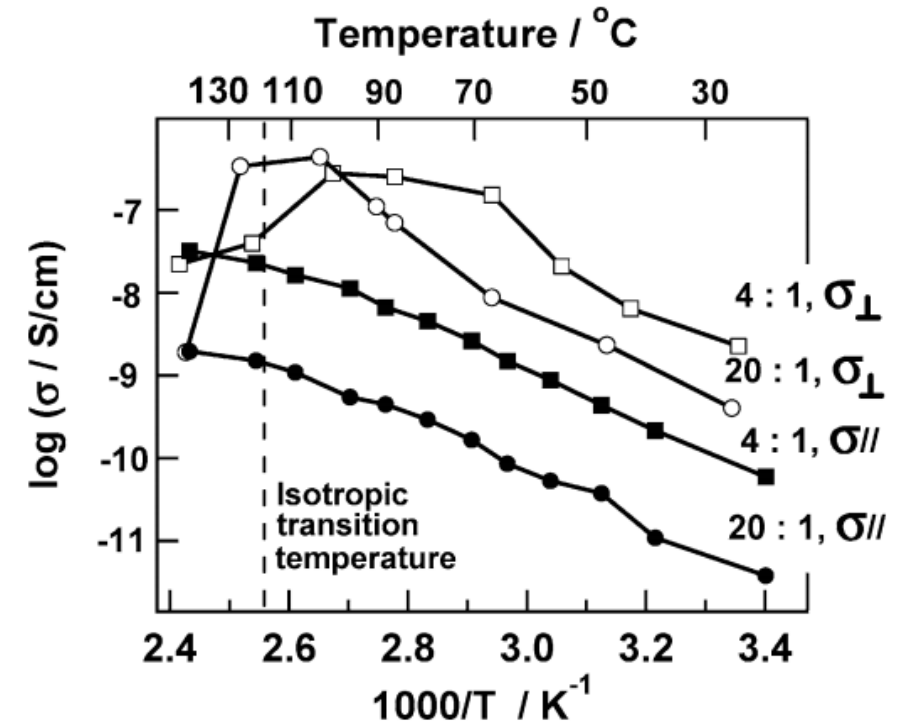
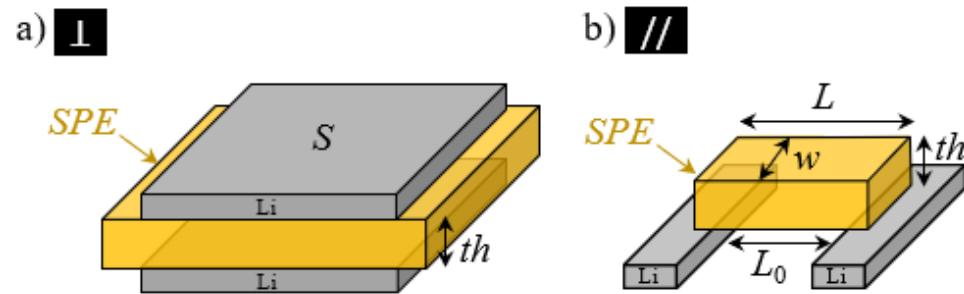


Figure 4. Anisotropic ion conductivity of  $\text{PEO}_{114}\text{-}b\text{-PMA}(\text{Az})_{47} + \text{LiCF}_3\text{SO}_3$  complexes as a function of temperature for EO:Li<sup>+</sup> ratio at 20:1 and 4:1; perpendicular (○, □) and parallel (●, ■) to the substrate.

- ~ 2 décades + conducteur en transversal vs longitudinal
- $\sigma$  ne dépend pas du substrat ni de l'hygroscopicité avec l'air/l'eau dans ce matériau (sauf si l'épaisseur est inférieure à 1  $\mu\text{m}$ )

## 1- Effet de l'enduction solvant – Analyse de l'anisotropie de conductivité ionique

→ Propriétés de transport ionique, on va plus loin que la conductivité en proposant l'étude du **nombre de transport et la diffusion longitudinales**.



Quelles influences sur les **trois propriétés de transport ionique** ? ( $\parallel$  ou  $\perp$ )

### Formats de cellules étudiés

→ Article scientifique soumis à *Electrochimica Acta* en juin 2022.

“ **Anisotropic ionic transport properties in solid PEO based electrolytes** ”

2- Traction uniaxiale de membrane polymères – effet exalté de l'anisotropie (non présenté)

3- Optimisation l'électrolytes d'un point de vue structure propriété, et cyclage batteries (non présenté)

**$\sigma$  CONDUCTIVITE**

Aptitude d'un matériau ou d'une solution à laisser les charges électriques se déplacer pour permettre le passage d'un courant électrique.

$$\sigma = \sigma_{\text{Li}^+} + \sigma_{\text{A}^-}$$

Unité : S/m

 **$D$  DIFFUSION**

Le coefficient de diffusion ambipolaire est « une moyenne géométrique » des coefficients de diffusion de chaque espèce + et -.

$$D = \frac{2D^+ D^-}{D^+ + D^-}$$

Unité : m<sup>2</sup>/s

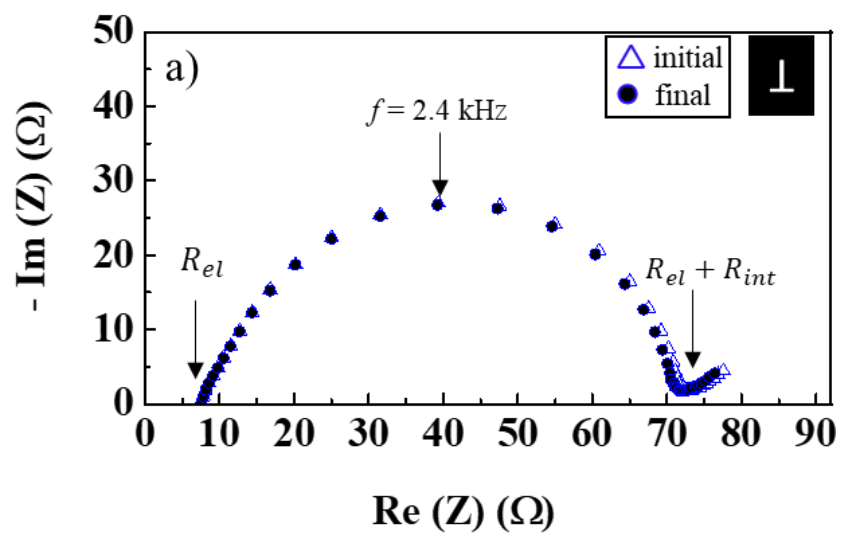
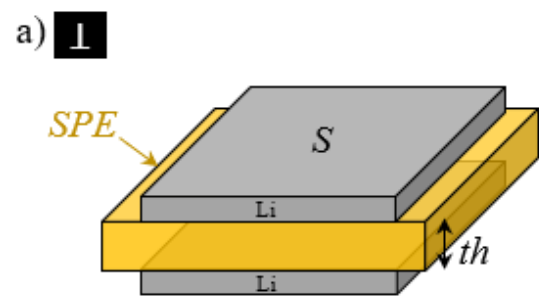
 **$t^+$  NOMBRE DE TRANSPORT**

Il représente la proportion de conductivité ionique du lithium sur la conductivité totale.

$$t^+ = \frac{\sigma_{\text{Li}^+}}{\sigma}$$

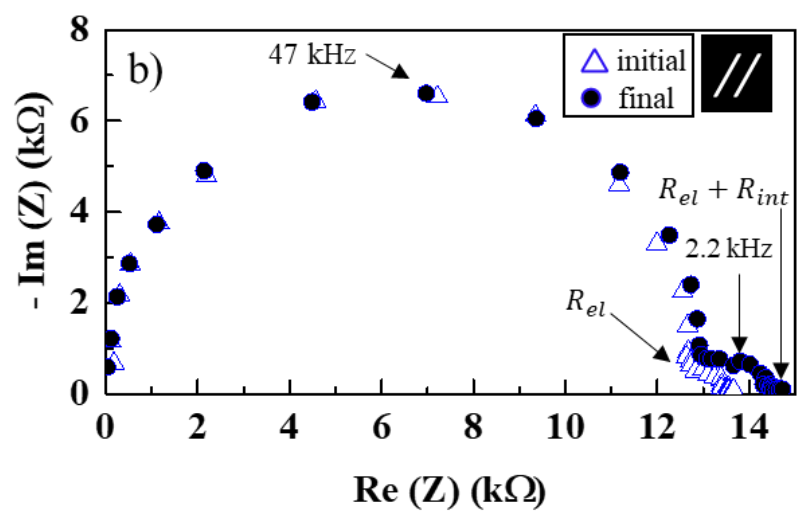
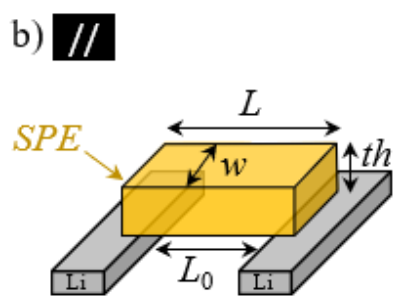
Sans unité

Exemple d'un copolymère :  
 PS-POE-PS (6,7k-35k-6,7k)  
 + LiTFSI (OE/Li = 25)  
 →  $SEO_{35}S_{28}$



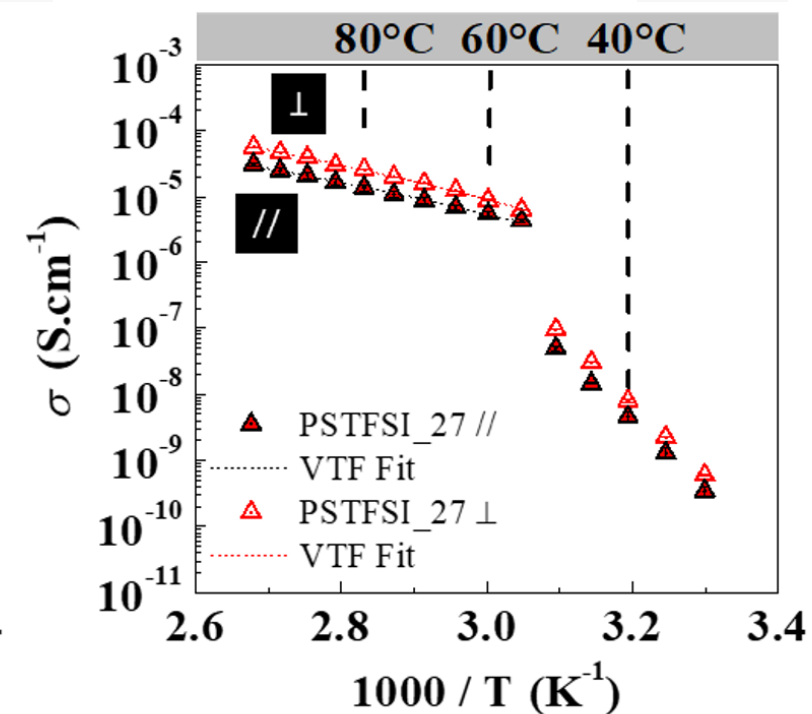
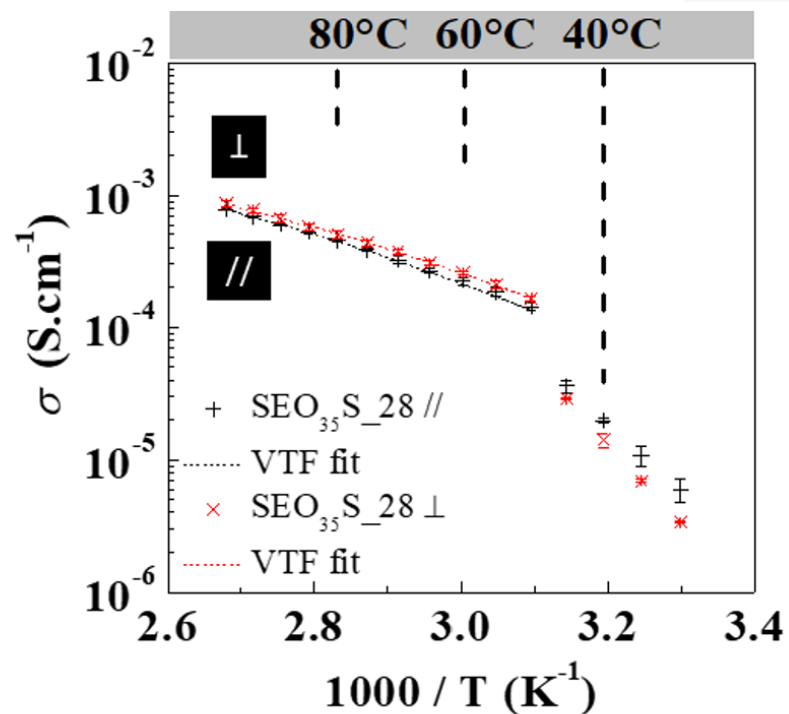
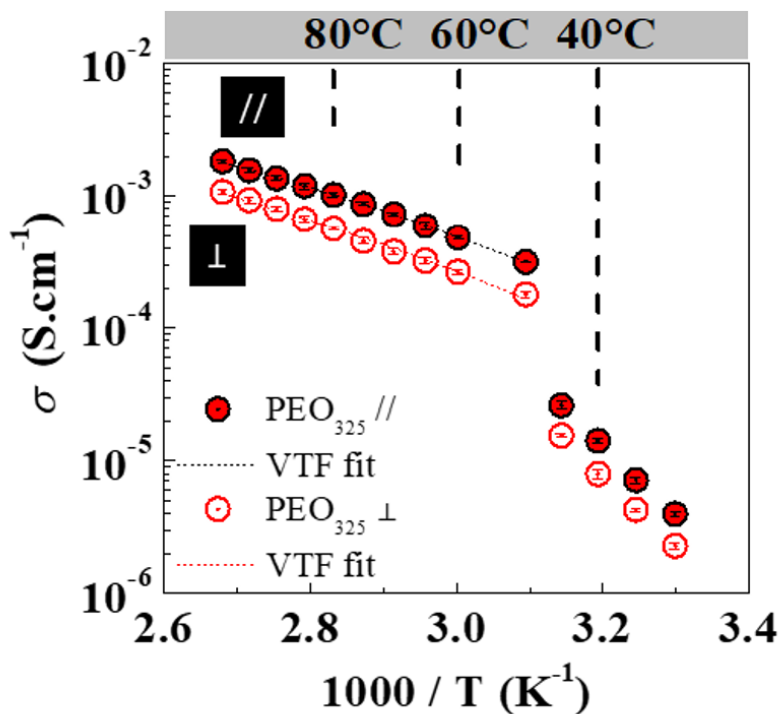
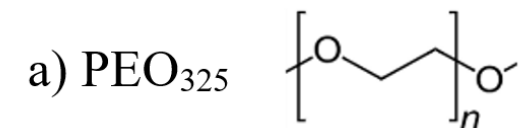
$$\sigma_{\perp} = \frac{th}{S R_{el}}$$

$\sigma \rightarrow$  à l'aide de la  
 spectroscopie  
 d'impédance  
 électrochimique.



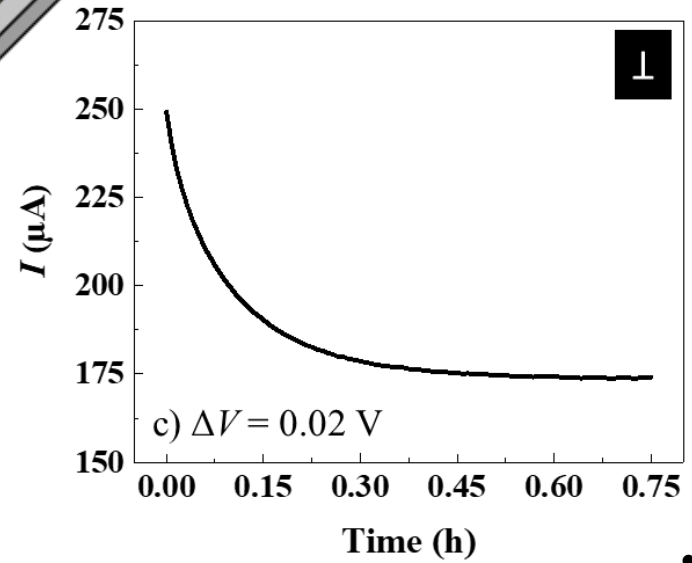
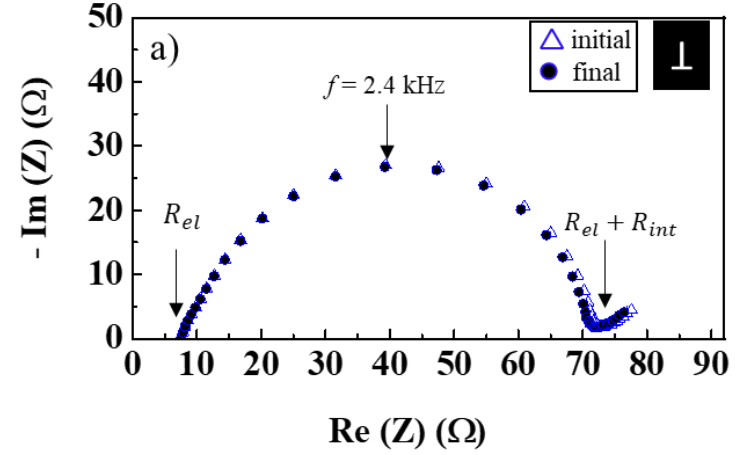
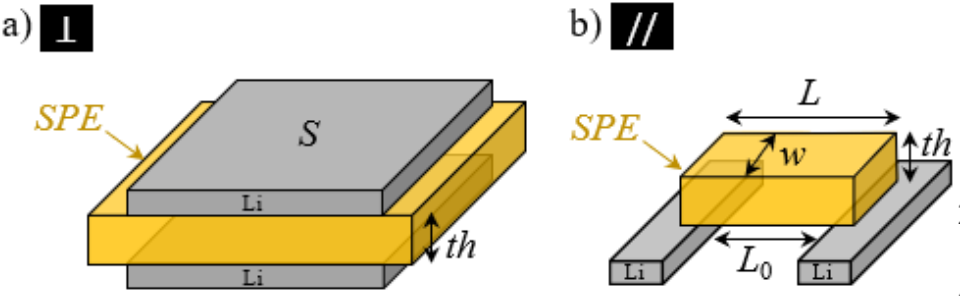
$$\sigma_{//} = \frac{L_0}{w th R_{el}}$$



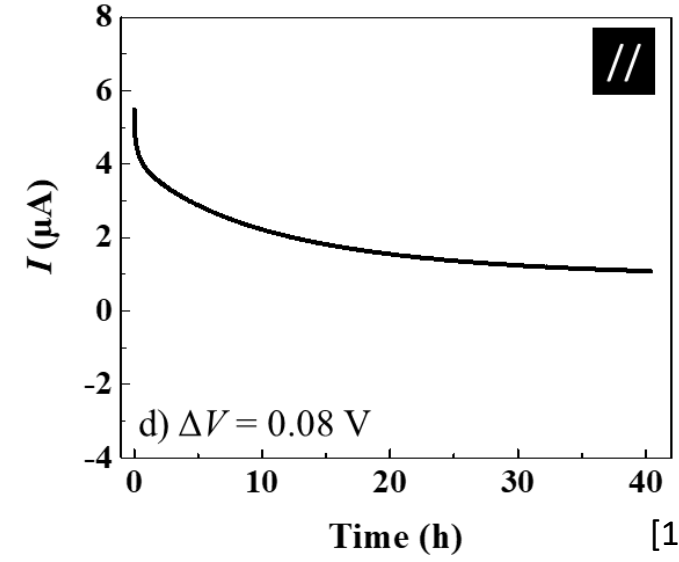
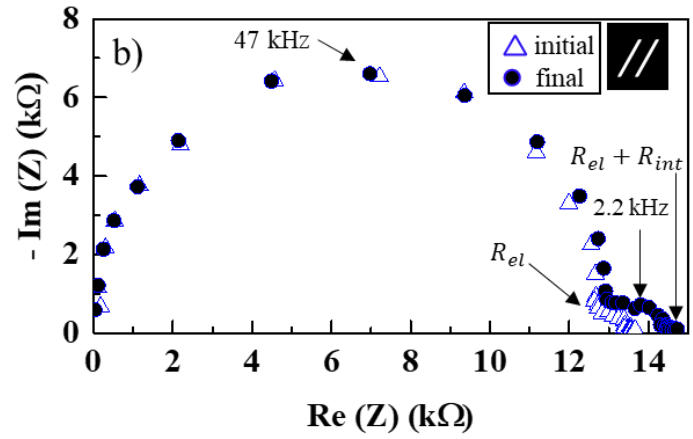
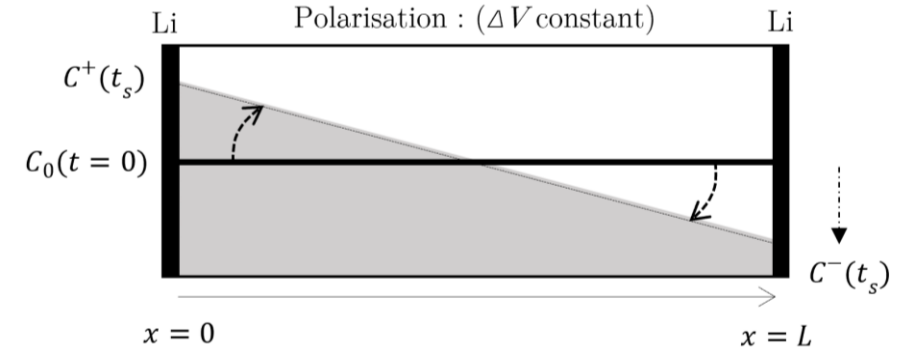


- Ecart significatif, écart type inférieur à 5% (3 répétes)
- Anisotropie  $\neq$  de conductivité ionique en fonction de la nature du SPE.
- Pentés identiques au dessus de  $T_f$  : même **énergie d'activation** – Le paramètre **pré exponentiel** pilote.

Le nombre de transport ( $\parallel$  et  $\perp$ )



$t^+ \rightarrow$  par polarisation de  $t = 0$  à  $t_s$



• Impédance et polarisation  $\Delta V$  – Watanabe [1]

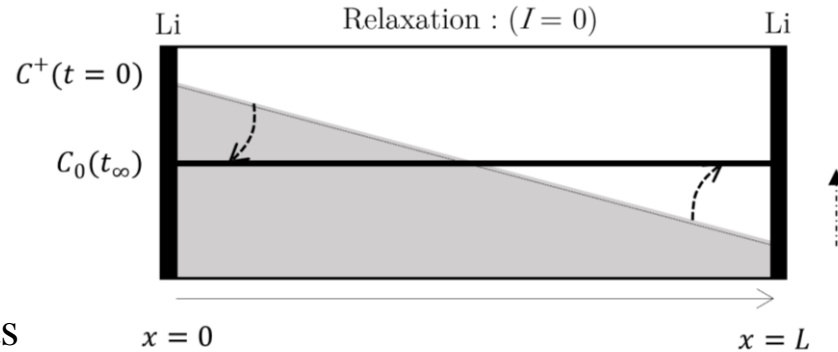
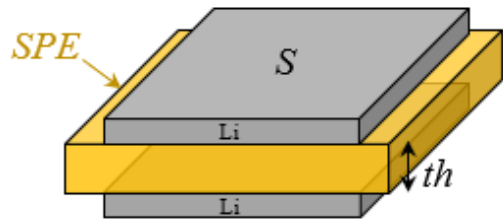
$$t^+ = \frac{R_{el}}{\frac{\Delta V}{I_s} - R_{int}}$$

$t^+$  est adimensionnel  
 ➤ Même formule pour  $\parallel$  et  $\perp$ .

$R_{el}$  résistance de l'électrolyte  
 $R_{int}$  résistance d'interface

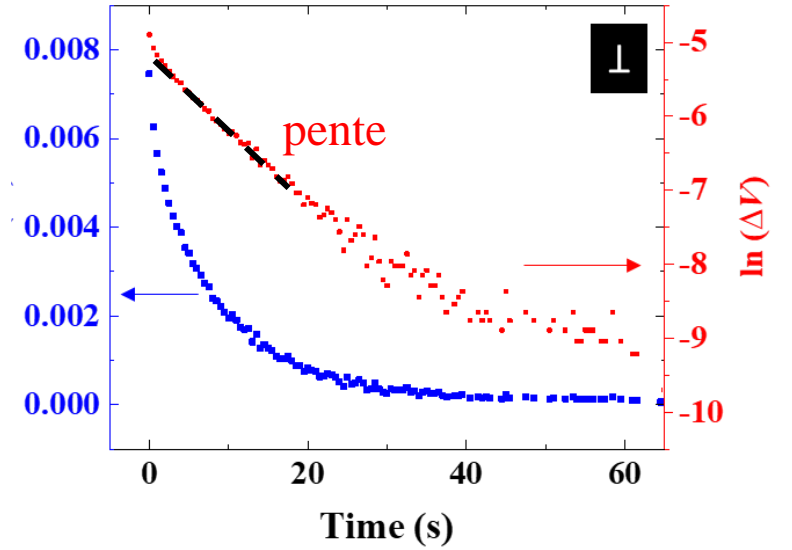
[1] : M. Watanabe et al. Solid State Ion., 28-30, 911-917 ( 1988 )

a)  $\perp$

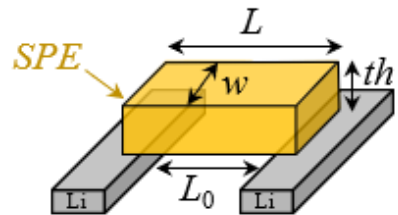


$D \rightarrow$  par relaxation des gradients de concentration à l'OCV.

- Polarisation suivie d'une relaxation



b)  $\parallel$



➤ Comment déterminer la longueur effective de diffusion dans une cellule longitudinale ?

$$V(t) = k_0 + k_1 e^{-\Gamma t}$$

$$D_{\perp} = - \text{pente} \frac{th^2}{\pi^2}$$

L : épaisseur de l'électrolyte

avec  $\Gamma = D \pi^2 / th^2$

$D$  est dimensionnel

Dépend géométriquement de l'épaisseur de l'électrolyte.

• *D* COMSOL Multiphysics

**Entrée**  
 Tension appliqué U (V)  
 Géométrie de la mesure  
 Concentration initiale en sel  $C_0$   
 $D_{Initial}$

**Etude 1 :**  
**Sortie**  
 $C^+(x, t)$  et  $C^-(x, t)$   
 dans l'électrolyte

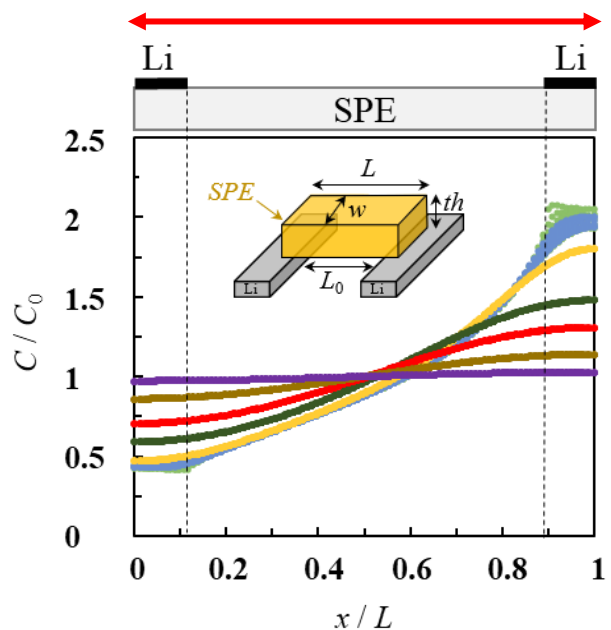
**U = 0 V**  
 $\ln\left(\frac{C^+(x, t)}{C^-(x, t)}\right)$

**Etude 2 :**  
 Pente modélisée  
 $\rightarrow D_{Model}$

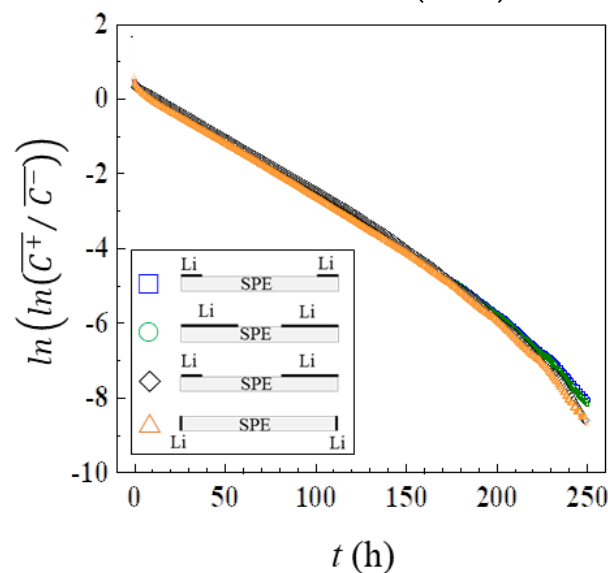
Même méthodologie effectuée entre L et //.

$D_{Initial}$  vs.  $D_{Model}$

**L : distance bord à bord**



Rappel :  $\Delta U = \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{C^+(t)}{C^-(t)}\right)$



• Indépendant de la position de l'électrode  
 $D_{//} = - \text{pente} \frac{L^2}{\pi^2}$   
 $\rightarrow$  **L à considérer**

Input  $D_{//}$   
 $8.27 \cdot 10^{-8}$

Output  $D_{//}$   
 $8.28 \pm 0.22 \cdot 10^{-8}$

Small Li SPE Li	$8.28 \pm 0.22 \cdot 10^{-8}$
Large Li SPE Li	$8.41 \pm 0.15 \cdot 10^{-8}$
Dissymmetric Li SPE Li	$8.29 \pm 0.22 \cdot 10^{-8}$
Opposite Li SPE Li	$8.33 \pm 0.16 \cdot 10^{-8}$



- Equation de la diffusion en 1D ( $x, t$ )

$$\frac{\partial C}{\partial t}(x, t) - D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}(x, t) = 0$$

Rappel :  $\Delta U = \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{C^+(t)}{C^-(t)} \right)$

Condition à l'interface :

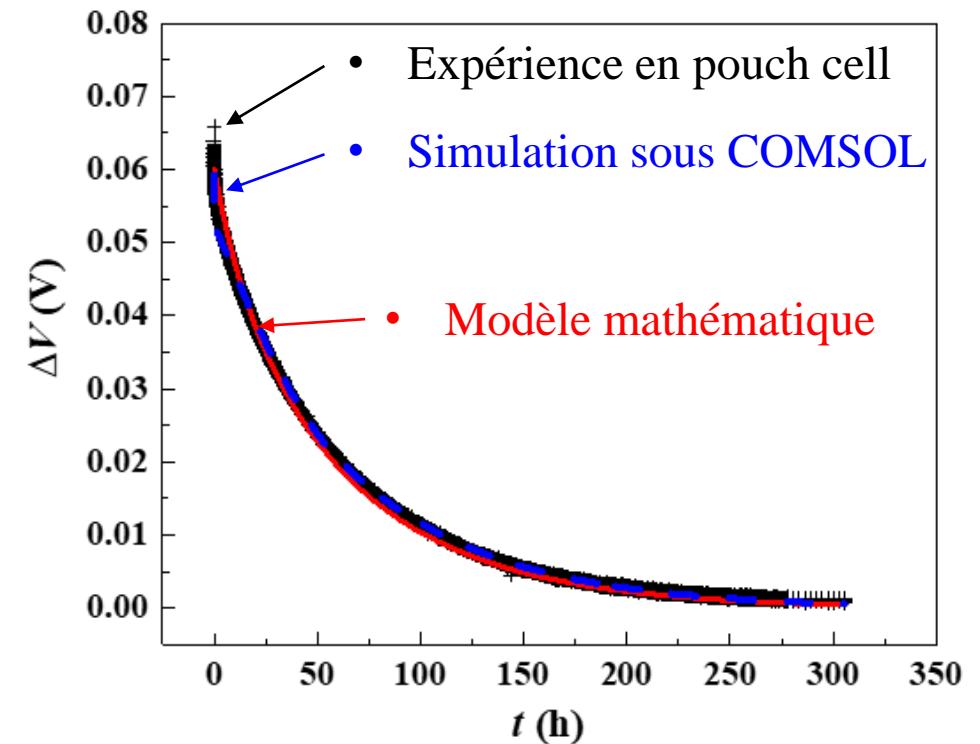
Neumann Homogène =  $\begin{cases} \frac{\partial C}{\partial x}(x = 0, t) = 0 \\ \frac{\partial C}{\partial x}(x = L, t) = 0 \end{cases}$   $C^+(t) = C_0 + \frac{\Delta \bar{C}(t)}{2}$  et  $C^-(t) = C_0 - \frac{\Delta \bar{C}(t)}{2} \Rightarrow \Delta \bar{C}(t) = \Delta C^0 e^{-D \left( \frac{\pi}{L} \right)^2 t}$

- Expérience en pouch cell
- Simulation sous COMSOL

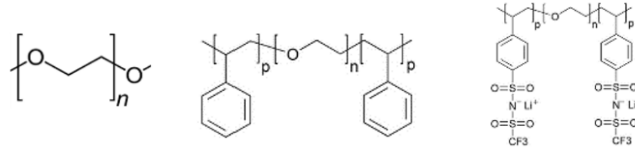
$$\Delta V(t) = \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{C^+(t)}{C^-(t)} \right)$$

- Modèle mathématique

$$\Delta V(t) = \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{2C_0 + \frac{8}{\pi^2} \Delta C^0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-D // \left( \frac{n\pi}{L} \right)^2 t}}{2C_0 - \frac{8}{\pi^2} \Delta C^0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-D // \left( \frac{n\pi}{L} \right)^2 t}} \right)$$



• à 80 °C

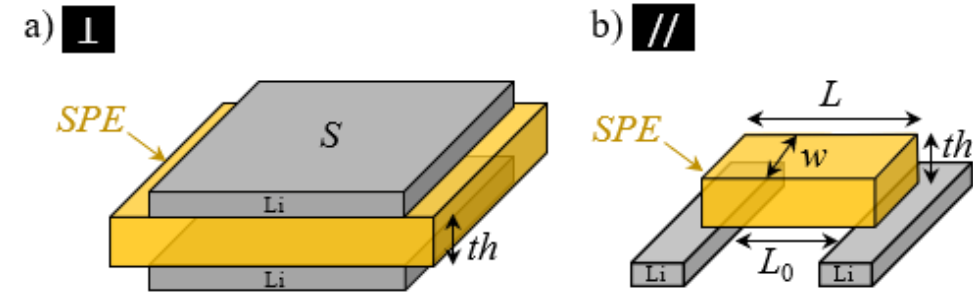


		PEO <sub>325</sub>	SEO <sub>35</sub> S <sub>28</sub>	PSTFSI <sub>27</sub>
DSC (°C)	$T_g$	-34.5	-31.3	-36.0
Conductivité ionique	$\sigma_{\perp}$	$5.54 \cdot 10^{-4}$	$4.92 \cdot 10^{-4}$	$3.78 \cdot 10^{-5}$
	$\sigma_{//}$	$1.07 \cdot 10^{-3}$	$4.52 \cdot 10^{-4}$	$2.84 \cdot 10^{-5}$
	$\sigma_{//} / \sigma_{\perp}$	<b>1.93</b>	<b>0.92</b>	<b>0.75</b>
Nombre de transport	$t_{\perp}^{+}$	0.13	0.13	0.81
	$t_{//}^{+}$	0.22	0.16	0.99
	$t_{//}^{+} / t_{\perp}^{+}$	<b>1.66</b>	<b>1.24</b>	-
Coefficient de diffusion ambipolaire	$D_{\perp}$	$7.84 \cdot 10^{-8}$	$8.38 \cdot 10^{-8}$	$2.19 \cdot 10^{-8}$
	$D_{//}$	$2.00 \cdot 10^{-7}$	$8.64 \cdot 10^{-8}$	-
	$D_{//} / D_{\perp}$	2.55	<b>1.03</b>	-
Ratio de la somme des coefficients de diffusion de chaque ion.	$\frac{(D^{+} + D^{-})_{//}}{(D^{+} + D^{-})_{\perp}}$	<b>1.71</b>	<b>0.86</b>	-

- Les ratios des **conductivités** sont les ratios de la somme des coefficients de **diffusion** de chaque ion.
  - Le  $t_{//}^{+}$  des SPEs augmentent.  
Pour les *single-ion* il est proche de l'unité.
- Confirme les résultats des fits VTF  
(modification des coefficients de **diffusion anionique et cationique**)

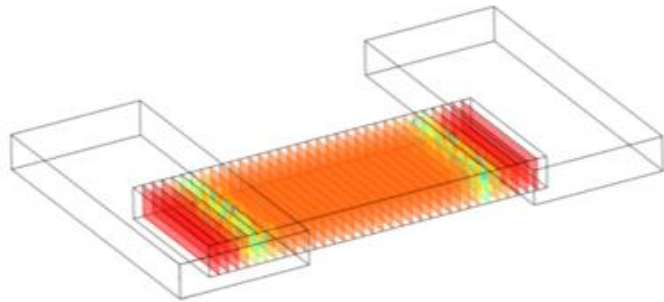
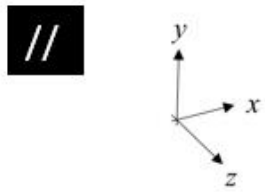
$$\text{Rappel : } \sigma_{NE} = \frac{F^2 (D^{+} + D^{-}) \alpha C}{RT}$$

1- Démontrer une **relation directe** entre l'anisotropie de conductivité ionique  $\sigma$  et la modification du nombre de transport  $t^+$  et du coefficient de diffusion  $D$ .



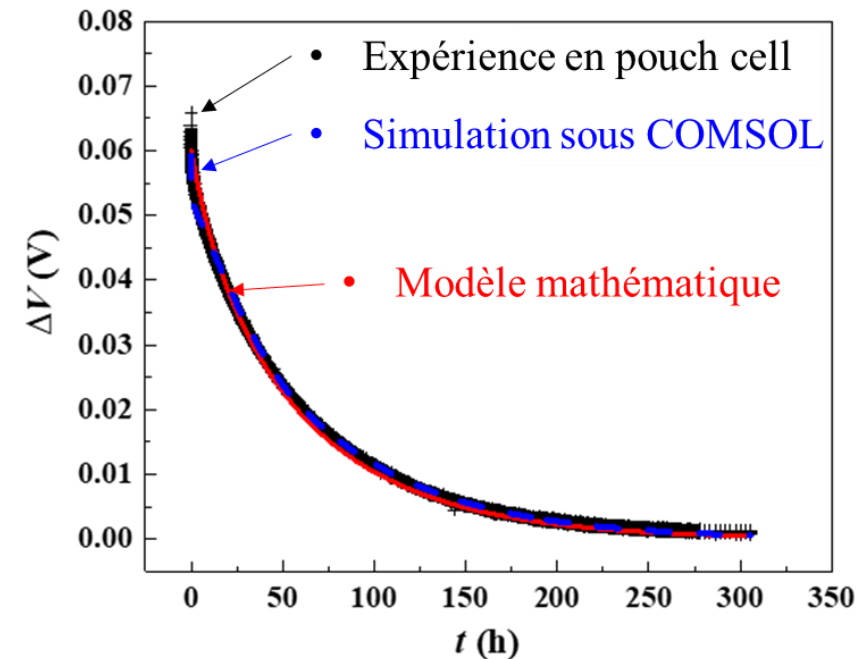
2- Effectuer des simulations numériques sous **COMSOL Multiphysics** et **Matlab**

→ Tester différents formats de géométrie de cellule et d'anisotropie en **conductivité**, **polarisation** et **relaxation** pour la **diffusion**.



3- Proposer un **modèle mathématique** de la **diffusion longitudinale**

→ Il est aujourd'hui possible de modéliser les relaxations expérimentales des gradients de concentration.



→ Article scientifique soumis à *Electrochimica Acta* en juin 2022.

Directeur de thèse : Prof. Renaud Bouchet

Co-encadrant de thèse : Dr. Didier Devaux

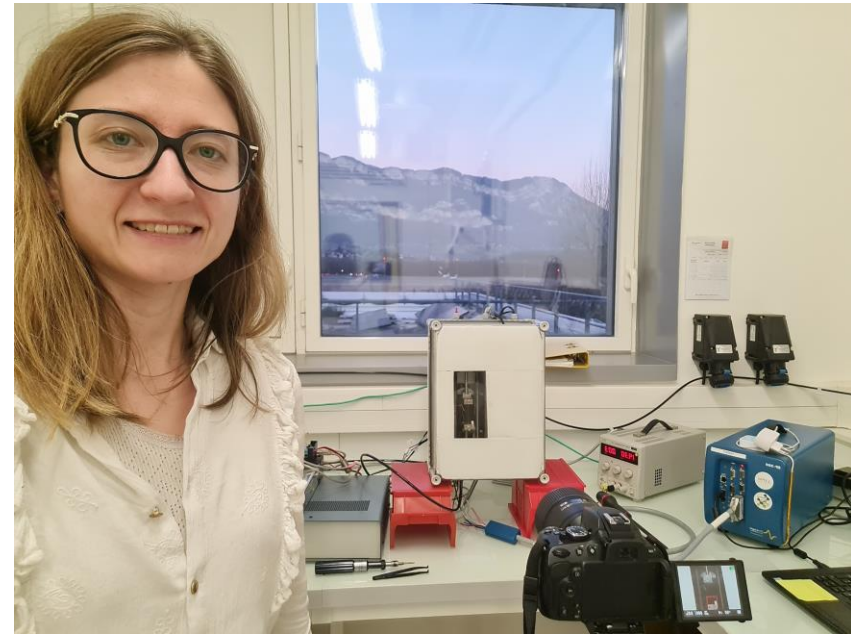
Dr. Jonathan Deseure, Dr. Trang N. T. Phan

\*

Le laboratoire LEPMI à Grenoble et Chambéry GUIDE. Le  
laboratoire ICR à Marseille.

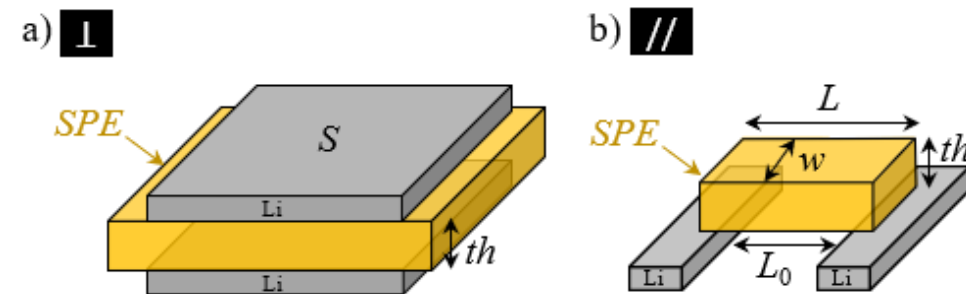
\*

L'école doctorale I-MEP2 à Grenoble ainsi que l'organisme de  
financement de la thèse : IDEX Université Grenoble Alpes.



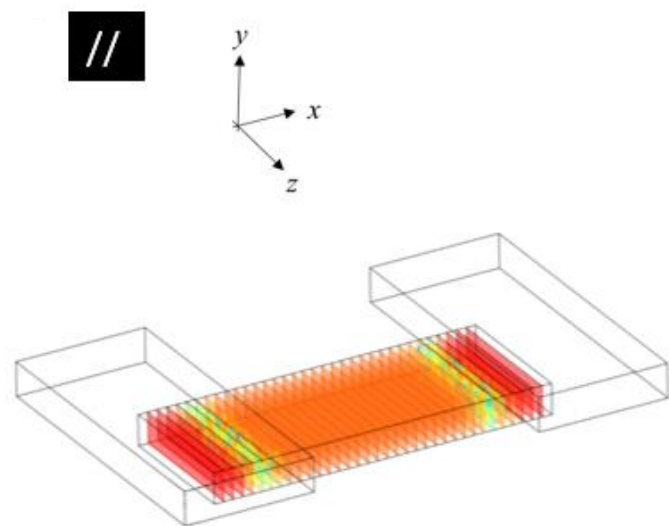


1- Démontrer une **relation directe** entre l'anisotropie de conductivité ionique  $\sigma$  et la modification du nombre de transport  $t^+$  et du coefficient de diffusion  $D$ .



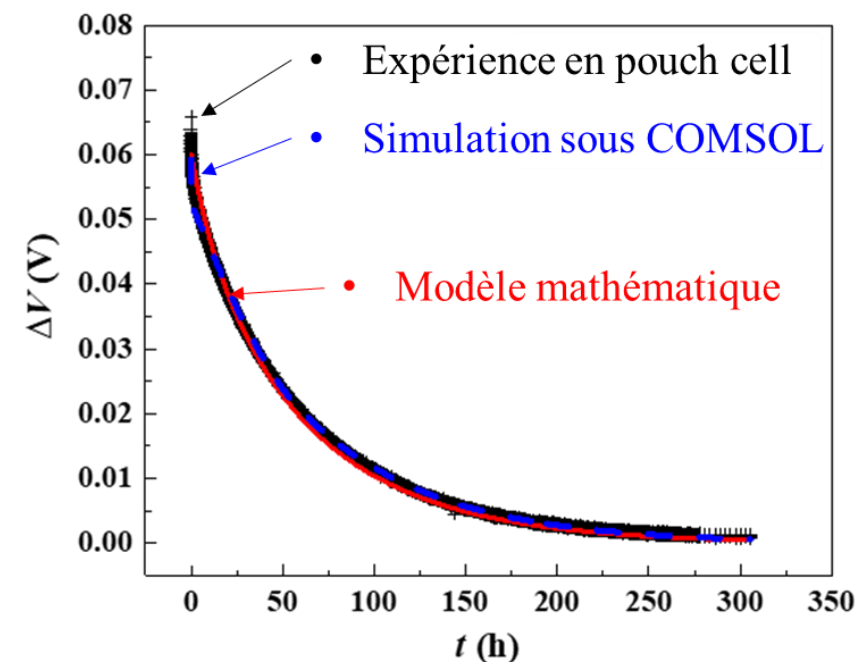
2- Effectuer des simulations numériques sous **COMSOL Multiphysics** et **Matlab**

→ Tester différents formats de géométrie de cellule et d'anisotropie en **conductivité**, **polarisation** et **relaxation** pour la **diffusion**.



3- Proposer un **modèle mathématique** de la **diffusion longitudinale**

→ Il est aujourd'hui possible de modéliser les relaxations expérimentales des gradients de concentration.



→ Article scientifique soumis à *Electrochimica Acta* en juin 2022.