

Ecole Doctorale
Ingénierie – Matériaux,
Mécanique, Environnement,
Énergétique, Procédés,
Production (I-MEP²) - N° 510



CONTRATS DOCTORAUX 2016/2017
Pour le 3 Avril 2016, dernier délai.

I - INFORMATIONS NECESSAIRES POUR SAISIE DU SUJET

Intitulé français (ou anglais) du sujet de thèse proposé (limitée à 200 caractères) :

**Nouveaux électrolytes pour des batteries du futur sans lithium (Na, Mg, Ca):
Effets de la nature du cation et de la structure de l'anion sur les propriétés.**

Coordonnées de l'Unité de recherche :

- Nom et le label de l'unité de recherche ;
Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces.
LEPMI UMR 5279 CNRS-Grenoble INP-UdS-UGA

- Localisation ;
Bât. PHELMA, 1130 rue de la Piscine, BP.75, 38402 Saint-Martin-d'Hères cedex

Domaine scientifique principal de la thèse :

DSPT 4. CHIMIE. Code RSD 40. 403

Nom, prénom et courriel du directeur de thèse (HDR ou demande d'agrément) :

- Cristina Iojoiu, (CNU 33) : Cristina.Iojoiu@lepmi.grenoble-inp.fr

Nom, prénom et courriel du co-directeur (HDR) ou du co-encadrant (non HDR) de thèse :

- Patrick Judeinstein, co-directeur : patrick.judeinstein@cea.fr
- Emilie Planes (CNU 33), co-encadrant : Emilie.Planes@univ-smb.fr

Spécialité pour la thèse :

- **2MGE** (Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie)

II ARGUMENTAIRE SCIENTIFIQUE (1 page maximum)

Impulsées par la perspective du développement à court/moyen termes de flottes de véhicules électriques, les recherches, tant universitaires que de R&D sont actuellement focalisées sur les batteries lithium. Une électrification, même partielle, des flottes de véhicules, impacterait les ressources de lithium et, donc, son coût. Or, à l'exception des ressources marines, d'extraction difficile, elles se concentrent sur quelques pays : Chili, Bolivie, Chine et Afghanistan. Il est donc urgent, pour anticiper l'envolée des coûts « matière », d'explorer des solutions alternatives,

comme les batteries Na, Mg et Ca. Le magnésium et le calcium sont plus denses que le lithium, mais leur caractère divalent (Mg^{2+} , Ca^{2+}) permet une capacité volumique nettement supérieure pour le Mg (3833 mAh/cm^3) contre 2061 mAh/cm^3 pour le lithium et du même ordre de grandeur pour le Ca. De plus, le Na, Mg et Ca sont peu chers et présents en abondance sur terre.

Pour ces systèmes, et en particulier dans le cas des sels divalents, l'électrolyte constitue le verrou technologique bloquant leur développement. Les électrolytes conventionnels des batteries lithium-ion donnent, en effet, des résultats satisfaisants avec le Na, contrairement au Ca et Mg. Pour ces derniers, les électrolytes proposés dans la littérature (composés d'organo-magnésien, glymes, hydrure d'aluminium, etc.) sont très corrosifs et peu performants. Ils ne sont donc pas appropriés pour des applications de masse. Afin de bénéficier du potentiel théorique des matériaux divalents, des électrolytes dédiés doivent être développés en prenant en compte les modes de conduction des cations divalents dans ces milieux complexes.

Il est, notamment, essentiel de comprendre les interactions entre anion et cation, l'anion - le cation et le solvant et ou les additifs, et d'évaluer la diffusion (migration) des ions. Cette compréhension est au cœur des objectifs de cette thèse.

Cette étude portera, dans un premier temps, sur les électrolytes liquides (mélange d'un sel et d'un solvant) avec ou sans additifs et, dans un deuxième temps, sur des ionomères ayant un squelette macromoléculaire de poly(oxyéthylène) POE, et incorporant différents anions associés aux cations Na^+ , Mg^{2+} ou Ca^{2+} .

Une structure ionomère présente l'avantage d'assurer une conduction unipolaire (l'anion étant attaché au squelette polymère) ce qui favorisera la compréhension des mécanismes de conduction mis en jeu. Les séparations de phases induites par précipitation ou d'agrégation du sel seront également évitées du fait de l'absence de gradients de concentration lors du fonctionnement du système. On accèdera ainsi sans artefact aux interactions cation-anion, cation-polymère et à la diffusion du cation et non des paires d'ions.

La mesure des propriétés de ces milieux et la compréhension des mécanismes de mobilité seront réalisées en couplant plusieurs techniques de caractérisations telles que la RMN multinucléaire (structure du site de solvation, dynamique des ions et interactions avec les anions et le solvant...), les microscopies Raman et IR (structure chimique, identification des phases), et d'impédance électrochimique (mobilité des porteurs et temps caractéristique).

Le sujet de thèse concerne le stockage électrochimique de l'énergie et s'inscrit naturellement dans **les thématiques prioritaires** du LEPMI, du labex CEMAM et dans la volonté de l'Université de Grenoble Alpes de rester un moteur au niveau national et international du développement des systèmes pour le stockage de l'énergie.

Les enjeux (nouveautés, prise de risque)

La compréhension des mécanismes de conduction dans ces milieux n'a pas encore fait l'objet de publications. Le doctorant aura ainsi largement matière à communiquer, à publier dans des revues de haut niveau voire à breveter. Il y a pas de prise de risque, la chimie des matériaux étant maîtrisée au LEPMI.

III PROJET DE THESE EN FRANCAIS ou EN ANGLAIS (2 pages maximum) :

Acquis et compétences

Cette thèse combine harmonieusement les compétences de deux équipes du LEPMI, MIEL et LMOPS. Les travaux se dérouleront sur les deux sites : synthèse et élaboration des électrolytes d'une part, et caractérisations électrochimiques, diélectrique et spectroscopiques IR, Raman et RMN d'autre part. La partie synthèse et élaboration de cette thèse se nourrira des acquis récents^{1,2,3,4} sur la conception de nouveaux sels, monomères porteurs de fonctions perfluorosulfonate, perfluorosulfonimide, etc. et de leur copolymérisation avec des oligomères de poly(oxyéthylène) (POE).

La dissociation des sels, la mobilité des cations, l'étude des interfaces électrolyte/électrodes positive et négative dépendent fortement de la nature de l'anion et du cation. Une étude approfondie de ces électrolytes, combinant des caractérisations par spectroscopie diélectrique et RMN (compétences fortes du LMOPS et de Patrick Judeinstein à mi-temps MIEL-LEPMI) et en électrochimie (compétence de l'équipe MIEL), permettra incontestablement d'avancer dans la compréhension de ces milieux complexes.

Dans le cadre de ce travail, les études RMN porteront principalement sur les cations ${}^7\text{Li}$, ${}^{23}\text{Na}$ et ${}^{25}\text{Mg}$ avec la RMN 400 MHz (le ${}^{40}\text{Ca}$ est peu adapté à une étude RMN - abondance isotopique naturelle faible, largeur de raie). Le déplacement chimique de ces noyaux est directement corrélé à leur environnement chimique et des expériences de corrélation hétéronucléaire permettront de préciser la nature des sites de solvatation. L'aspect dynamique pourra être abordé par des mesures de temps de relaxation et de coefficients de diffusion. Si ces derniers sont couramment obtenus par RMN à gradient de champ pulsé, cette méthode ne convient pas aux noyaux fortement quadripolaires comme le ${}^{23}\text{Na}$ et le ${}^{25}\text{Mg}$. Des temps de relaxation trop courts nous conduiront à utiliser la technique 'STRAFI' qui consiste à utiliser l'inhomogénéité naturelle du champ magnétique en déplaçant la sonde de mesure par rapport au centre de l'aimant. Cette technique originale développée actuellement par P. Judeinstein (à l'Université Paris-Sud), pourra avantageusement être développée dans le cadre de cette thèse.

Outre l'aspect dynamique, les coefficients de diffusion des diverses espèces permettent de déterminer la dissociation des ions. Des résultats complémentaires à ceux obtenus par RMN seront obtenus par Raman à l'équilibre et sous polarisation électrique, ce dernier aspect permettra d'avoir des mesures en dynamique très proche du fonction en générateur. Les évolutions de l'électrolyte et de l'interface pourront ainsi être suivies durant la charge/décharge de la batterie, grâce à une cellule spécialement conçue.

Projet de thèse

Notre approche, fondamentale mais à visée appliquée, consistera à (i) identifier les mécanismes de conduction ionique dans des systèmes modèles à base d'éther en fonction de la nature du cation, (ii) étudier les interactions cation-anion, cation-solvant, en fonction de la nature du cation, du solvant et de l'anion et (iii) développer de nouvelles classes de matériau d'électrolyte pour les batteries du futur.

Cette étude portera, dans un premier temps, sur des électrolytes liquides de type éther. Pour cette étude, la nature de l'anion sera fixée et les différents cations (Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} ou Ca^{2+}) seront évalués. Cette étude permettra de mettre en évidence l'impact de la dureté et de la valence du cation sur les interactions cation-anion et cation-solvant et sur les phénomènes de diffusion.

L'étude des ionomères à squelette macromoléculaire de poly(oxyéthylène), POE, incorporant différents anions associés aux cations Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} ou Ca^{2+} sera menée, après validation des protocoles expérimentaux en milieu liquide. Pour ces ionomères, nous évaluerons l'influence de la

nature de l'anion en étudiant des perfluorosulfonates et perfluorosulfonimides (anions à charge fortement délocalisée favorable à la dissociation des ions) à différente concentration. Nous étudierons les performances des électrolytes en termes de tenue mécanique, conductivité, diffusion du cation, taux de dissociation et cyclage. Pour cela, nous nous appuierons sur une chimie développée récemment au sein de l'équipe MIEL¹⁻⁴.

Nous évaluerons également l'impact de la nature du cation sur les performances du système (conduction ionique, dissociation, mobilité, tenue mécanique).

Outre les caractérisations intrinsèques des électrolytes, des études seront menées en fonctionnement. En effet, la complexation des cations (Li^+ et autres cations métalliques), donc leur dissociation, par les chaînes macromoléculaires de l'électrolyte, peut varier localement et notamment aux interfaces électrolyte/électrode en fonction de la densité de courant, de la nature du cation, des interactions cation-anion et cation-POE et de la température. Des gradients de concentration en sel se forment, lors du fonctionnement de l'accumulateur, si le nombre de transport cationique est inférieur à l'unité (dans notre cas pour des ionomères de masse molaire inférieure au seuil d'enchevêtrement).

La complexation du cation à l'équilibre et en cours de cyclage et l'évolution des gradients de concentration en sel peuvent être obtenus par spectroscopie Raman confocale, par RMN ou encore par infra-rouge. La RMN (déplacements chimiques, corrélations hétéronucléaires,) permettra d'obtenir des informations sur la sphère de coordination des cations et l'environnement des anions.

La caractérisation de la dynamique des différentes espèces dans les électrolytes sera réalisée par RMN à gradient de champ pulsé. Ces mesures complémentaires aux mesures électrochimiques permettent d'accéder aux coefficients de dissociation des ions en milieu liquide, visqueux ou solide. Si de nombreux éléments et cations pourront être étudiés par RMN sous gradient de champ pulsé (^1H , ^{19}F , ^7Li), il est probable que les noyaux quadripolaires (^{23}Na , ^{25}Mg , ^{40}Ca ...) devront être étudiés par la méthode de RMN STRAFI que nous développons actuellement.

Des études Raman à l'équilibre et sous polarisation électrique seront réalisées pour compléter l'étude de solvatation des ions.

Le candidat retenu pour cette thèse devra posséder des compétences en chimie des polymères, en chimie-physique, en spectroscopie ou en électrochimie. Il devra également montrer une capacité à travailler en équipe, à analyser et synthétiser des résultats et une curiosité pour de nouvelles techniques et concepts. Il devra avoir une bonne connaissance de la langue française ou anglaise.

¹ *Ionomers based on poly(ethylene-oxides)*, Cristina Iojoiu, Olesia Danyliv, Regis Mercier, Amadou Thiams, Jean-Yves Sanchez, FR PPO01317 SLM, 20150727.

² *Aromatic ionomers bearing super acids*, Cristina Iojoiu, Olesia Danyliv, Regis Mercier, Joanna Swiecicka, Jean-Yves Sanchez, FR PPO01318 SLM, 20150727.

³ O. Danyliv, Thèse de doctorat, Université Alpes, 2015

⁴ A. Thiam, Thèse de doctorat, Université Alpes, 2015