

Sujet de thèse : Vers le développement de nouveaux électrolytes polymères pour les batteries. Effet de la structure de l'anion et la nature du cation sur les phénomènes de dissociation et de diffusion.

Contexte scientifique

La thèse est dédiée à la compréhension des interactions anion-cation et de la diffusion cationique des futurs électrolytes polymères à conduction unipolaire cationique pour les batteries utilisant des métaux alcalins et alcalino-terreux. Les batteries lithium polymère sont des dispositifs électrochimiques qui convertissent directement l'énergie chimique en énergie électrique. L'utilisation d'un électrolyte polymère exempts de solvants organiques est une solution pertinente pour les générateurs du futur à haute densité d'énergie du fait de leur haute sécurité et leur stabilité face aux électrodes négatives métalliques. Le principal verrou technologique de ces électrolytes est qu'actuellement aucun des matériaux proposés dans la littérature ne présente les propriétés suffisantes en termes de performances (conduction ionique) à basse température (en dessous de 40°C) couplées à des propriétés mécaniques permettant une inhibition de la croissance dendritique de lithium pour le développement des batteries polymère dans une large gamme d'application. De plus, les études scientifiques ont essentiellement porté sur des batteries au lithium ou lithium-ion. Le lithium a de grands avantages mais, l'émergence d'un marché de masse va créer des tensions sur le coût de telles batteries. En effet, les minerais de lithium sont absents en Europe, abondants en Amérique du Sud et les ressources les plus prometteuses semblent être Afghanes. On risque donc, à terme, une situation de pénurie, comme pour les terres rares. Des travaux s'orientent actuellement vers le sodium, le magnésium, le calcium dont l'abondance dans la croûte terrestre est largement supérieure à celle du lithium.

Objectif de la thèse

L'objectif de cette thèse est de concevoir/élaborer de nouveaux électrolytes polymères à conduction unipolaire cationique et d'étudier l'influence de leur anion et/ou du cation sur la dissociation des paires d'ions et la diffusion du cation. Cette étude a trait à des ionomères ayant un même squelette macromoléculaire de poly(oxyéthylène) POE mais porteurs de différents anions et cations. Elle permettra de comprendre les interactions cation-anion, cation-POE et nous guidera dans le choix des structures des paires d'ions et du squelette polymère afin de créer les électrolytes du futur les plus performants et adaptés au système.

Une structure ionomère a l'avantage d'assurer une conduction unipolaire (cationique) qui ralentirait fortement voire supprimerait la croissance dendritique. De plus, l'anion étant attaché au squelette polymère, les problèmes de précipitation ou d'agrégation du sel (liés à la formation de gradient de concentration), rencontrés dans le cas des électrolytes actuels basés sur des mélanges POE +sels, seront évités ce qui nous permettra d'étudier sans artefact les interactions cation-anion, cation-polymère et la diffusion uniquement du cation et pas des paires d'ions. Outre les caractérisations intrinsèques des électrolytes, des études seront menées en fonctionnement. Des données sur la complexation du cation à l'équilibre et en cours de cyclage et sur l'évolution des gradients de concentration des batteries peuvent être obtenues par les spectroscopies Raman confocal, RMN ou encore par infrarouge.

Type de bourse : Ministère

Le candidat choisi pour cette thèse doit posséder des compétences en chimie des polymères, en chimie-physique ou en électrochimie. Il doit également montrer une capacité à travailler en équipe, à analyser et synthétiser des résultats et avoir une bonne maîtrise du français et/ou de l'anglais.

Contact: Cristina Iojoiu, HDR, Cristina.Iojoiu.Sergent@lepmi.grenoble-inp.fr ou Nicolas.Sergent@lepmi.grenoble-inp.fr

Tél: 04 76 82 65 61