IRAMIS : Institut Rayonnement Matlère de Saclay

Saclay

NIMBE/LIONS

Criblage par radiolyse d'électrolytes pour les batteries lithium-ion

Spécialité CHIMIE

Niveau d'étude Bac+5

Formation Master 2

Unité d'accueil NIMBE/LIONS

Candidature avant le 13/04/2018

Durée 6 mois

Poursuite possible en thèse oui

Contact LE-CAER Sophie
+33 1 69 08 15 58
sophie.le-caer@cea.fr

Résumé

Le vieillissement des batteries lithium-ion est un problème sociétal important. Nous avons montré que la radiolyse permet de simuler très rapidement (en quelques heures) le vieillissement des électrolytes. Nous proposons ici d'utiliser la radiolyse pour cribler divers électrolytes, et étudier leurs comportements.

Sujet détaillé

L'épuisement des combustibles fossiles et les problèmes liés à l'environnement en raison de l'utilisation intensive de combustibles fossiles créent une situation pressante pour trouver d'autres mécanismes de stockage, dans lesquels la batterie lithium ion (BLI) pourrait être considérée comme un dispositif de stockage d'énergie portable raisonnable et plus vert, grâce notamment à ses avantages tels que son faible poids, une tension de fonctionnement élevée et une capacité théorique élevée. Les BLIs se composent généralement d'une anode carbonée et d'une cathode d'oxyde de métal de transition. Les électrolytes commerciaux contiennent généralement un sel conducteur, tel que l'hexafluorophosphate de lithium (LiPF6), dissous dans un mélange de carbonates linéaires (présentant une faible constante diélectrique et une faible viscosité) et cycliques (possédant une grande constante diélectrique et une grande viscosité). Il est bien connu que la capacité de ces batteries est généralement limitée au marché de l'électronique portable et n'est pas encore suffisamment adaptée aux véhicules électriques et aux réseaux intelligents à grande échelle en raison des limitations imposées par les électrodes et des problèmes de sécurité liés aux électrolytes. En effet, les phénomènes de vieillissement réduisent considérablement la durée de vie des BLIs et conduisent à la production de composés dangereux. Au cours des dernières années, de nombreux efforts ont été consacrés à l'amélioration de la stabilité des électrolytes. Par conséquent, l'étude des mécanismes de vieillissement et de dégradation dans les BLIs est un problème urgent.
Une méthode de criblage rapide, permettant une analyse approfondie et globale du comportement du système, permettra d'identifier le système optimal en termes de durée de vie et de sécurité. Nous avons récemment démontré que la radiolyse (c'est-à-dire la réactivité chimique induite par l'interaction entre la matière et les rayonnements ionisants) offre une solution élégante à ces problèmes, car c'est un outil puissant pour l'identification rapide (minutes à jours car elle accélère fortement les processus de vieillissement) des espèces produites par la dégradation d'un électrolyte de batteries après plusieurs semaines à mois de cyclage. En effet, les espèces hautement réactives créées

dans la solution irradiée sont les mêmes que celles obtenues lors de l'électrolyse en utilisant des solvants similaires. Ainsi, l'approche "radiolyse" est une méthode très appropriée pour se concentrer sur les phénomènes de vieillissement de différents électrolytes et, ensuite, sur leur réactivité, dans le but de trouver l'électrolyte le plus approprié .
Au cours de ce stage, nous proposons d'examiner différents électrolytes pour identifier le plus robuste en radiolyse, sachant que l'électrolyte résistant aux rayonnements ionisants résistera à l'électrolyse. À cette fin, des techniques de chromatographie en phase gazeuse et de spectrométrie de masse seront utilisées. La réactivité des systèmes les plus prometteurs sera étudiée en détails en utilisant des techniques de radiolyse pulsée qui donnent accès à des données spectrales résolues dans le temps. Enfin, des additifs sont habituellement utilisés dans les électrolytes, car ils sont connus pour polymériser. Les différentes étapes des réactions de polymérisation seront également étudiées par radiolyse pulsée.

Mots clés

chimie physique

Compétences

chromatographie en phase gazeuse spectrométrie de masse radiolyse pulsée

Logiciels

Office Origin

Screening of electrolytes for lithium-ion batteries by radiolysis

Summary

The aging of lithium-ion batteries is an important societal problem. We have shown that radiolysis enables simulating aging of electrolytes very quickly (within a few hours). We propose to use radiolysis to screen various electrolytes and to study in details the behavior of the most promising ones.

Full description

The depletion of fossil fuels and environment related issues due to the extensive use of fossil fuels create an ever pressing thrust to find out alternate storage mechanisms, wherein lithium-ion battery (LIB) could be considered as a reasonable and greener portable energy storage device, driven by factors such as light weight, high operating voltage, and high theoretical capacity than other secondary batteries. LIBs generally consist of a carbonaceous anode and a transition-metal-oxide cathode. Commercial electrolytes are usually composed of a conducting salt, such as lithium hexafluorophosphate (LiPF6), dissolved in a mixture of linear (low dielectric constant and low viscosity) and cyclical (high dielectric constant and high viscosity) carbonates. It is well known that the capacity of these batteries is usually limited up to portable electronics market and is not quite adequate yet for electrical vehicles and large-scale smart grids due to the limitations posed by electrodes and safety issues related to electrolytes. Indeed, ageing phenomena significantly reduce the cycle life of LIBs and lead to the production of hazardous compounds as recently evidenced by the thermal runaway of a Samsung mobile phone. Over the last years, many efforts have been devoted to improving the stability of electrolytes. Consequently, the study of ageing and degradation mechanisms in LIBs is an urgent need.
A fast screening method, enabling a thorough and global analysis of the system behavior, will enable the identification of the optimal system in terms of lifetime and safety. We have recently demonstrated that radiolysis (i.e. the chemical reactivity induced by the interaction between matter and ionizing radiation) provides an elegant solution to these issues, as it is a powerful tool for the quick identification (minutes to days as it strongly accelerates aging processes) of the species produced by the degradation of a LIB electrolyte after several weeks to months of cycling. , , Indeed, the highly reactive species created in the irradiated solution are the same as the ones obtained during the charging of a LIB using similar solvents. So, the radiolysis approach is a very suitable method to focus on the aging phenomena of different electrolytes and, then, on their reactivity to find a suitable electrolyte for LIBs.
During this internship, we propose to screen different electrolytes to identify the most robust one towards radiolysis, knowing that the electrolyte resistant towards ionizing radiation will be resistant towards electrolysis. For this purpose, gas chromatography and mass spectrometry techniques will be used. The reactivity of the most promising systems will be investigated thoroughly using pulse radiolysis techniques that give access to kinetic and time-resolved spectral data. Lastly, additives are usually used in electrolytes, as they are known to polymerize. The different steps of polymerization reactions will be also studied by means of pulse radiolysis.

Keywords

physical chemistry

Skills

gas phase chromatography mass spectrometry pulse radiolysis

Softwares

Office Origin