

Nouvelle génération de batteries Li-Air basées sur l'utilisation de MOFs flexibles (Metal-Organic Frameworks)

Yujie ZHANG

NIMBE/LEEL

Thèses ou HDR NIMBE

Lundi 04/04/2022, 14:00-17:00

Amphi. Bloch, Bât. 774, Orme des Merisiers, CEA-Saclay

Résumé:

La technologie Li-O₂ offre des densités énergétiques très prometteuses (1700 Wh/kg vs 160 Wh/kg pour les batteries Li-ion actuelles). Cependant, leurs performances sont souvent limitées par le rendement des réactions ORR/OER, ainsi que par la formation de peroxydes de lithium Li₂O₂ bouchant progressivement les pores de la cathode. Ceci explique la perte rapide des performances après seulement quelques cycles. Les solides poreux de type MOF (Metal-Organic Framework) possèdent de grandes surfaces spécifiques et une forte porosité. Leur structure avec une charpente ouverte fournit non seulement un réseau hôte pour la diffusion des ions Li⁺ et de l'oxygène, mais aussi un espace suffisant pour le dépôt des produits de décharge. Certains MOFs présentent des propriétés de flexibilité structurale qui permettent de modifier réversiblement la taille et donc le volume des pores en fonction des molécules adsorbées et seraient aptes à stocker des produits de décharge.

L'objectif de ce travail est d'étudier les performances électrochimiques de matériaux flexibles MIL-53(Al), MIL-53(Fe). Les solides MIL-53(Al) ont été synthétisés par deux voies de synthèse conduisant à des morphologies et tailles de particules différentes. Les analogues Al et Fe présentent des comportements de flexibilité différents : le solide MIL-53(Al) présente des pores contractés en présence de molécules hôtes tandis que les pores du solide MIL-53(Fe) sont ouverts.

Les trois solides synthétisés dans cette thèse présentent des capacités de décharge intéressantes au 1er cycle (~1000 mAh/g pour MIL-53(Al) et ~2000 mAh/g pour MIL-53(Fe)). La voie de synthèse utilisée pour les solides MIL-53(Al) ne semble pas impacter les capacités de 1ère décharge ou le comportement observé. En effet, dans certains cas (~33%), une étape d'activation semble nécessaire afin d'observer une capacité (ORR efficace). L'expansion de volume constatée pour le MIL-53(Fe) (ouverture des pores) semble être en faveur d'une meilleure répartition des produits de décharge mais favoriserait également leur

dissolution lors de la charge de la batterie (OER efficace). Des analyses ex-situ (XRD, SEM, XPS) ont permis d'identifier Li_2O_2 comme principal produit de décharge. Sa morphologie évolue en fonction des capacités de décharge observées (plaquettes, toroids ou particules sphériques).

Mots clés : batteries lithium-air, MOFs (Metal-Organic Frameworks), caractérisations structurale et électrochimique.

Flexible Metal-Organic Frameworks for new generation of Li-Air batteries

Abstract:

Li-O₂ technology offers very promising energy densities (1700 Wh/kg vs 160 Wh/kg for current Li-ion batteries). However, their performance is often limited by the efficiency of the ORR/OER reactions, as well as by the formation of lithium peroxide Li_2O_2 that progressively clog the cathode's pores. This explains the rapid loss of performance after only a few cycles. Porous MOF (Metal-Organic Framework) solids have high specific surface areas and high porosity. Their open framework structure provides not only a host network for Li⁺ ion and oxygen diffusion, but also sufficient space for the deposition of discharge products. Some MOFs exhibit structural flexibility properties that allow the pore size and thus the volume of the pores to be reversibly modified by adsorbed molecules and would be suitable for storing discharge products.

The objective of this work is to study the electrochemical performance of flexible MIL-53(Al), MIL-53(Fe) materials. MIL-53(Al) solids were synthesized by two synthesis routes leading to different morphologies and particle sizes. The Al and Fe analogues exhibit different flexibility behaviors: MIL-53(Al) solid pores contract in the presence of host molecules while the MIL-53(Fe) solid pores are open.

The synthesized three solids in this thesis show interesting discharge capacities in the 1st cycle (~1000 mAh/g for MIL-53(Al) and ~2000 mAh/g for MIL-53(Fe)). The synthesis route used for MIL-53(Al) solids does not seem to impact the 1st discharge capacities or the observed behavior. Indeed, in some cases (~33%), an activation step seems to be necessary in order to observe an effective ORR capacity. The volume expansion observed for MIL-53(Fe) (pore opening) seems to be in favor of a better distribution of the discharge products and would also favor their dissolution during the charging of the battery (effective OER). Ex-situ analyses (XRD, SEM, XPS) have identified Li_2O_2 as the main discharge product. Its morphology evolves according to the observed discharge capacities (platelets, toroids or spherical particles).

Keywords: lithium-air batteries, MOFs (Metal-Organic Frameworks), structural and electrochemical characterizations

Contact: [Suzy Surblé](#)