

THESE DE DOCTORAT

NANTES UNIVERSITE & UNIVERSITY OF SOUTH AUSTRALIA

ECOLE DOCTORALE N° 596

Matière, Molécules, Matériaux et Géosciences

Spécialité : Sciences des Matériaux

Par

Nicolas DEMARTHE

Bivalent cations conductive solid ionogel electrolytes for metal-ion applications

Thèse présentée et soutenue à Nantes, le 21 décembre 2023

Unité de recherche : Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel / Future Industries Institute

Rapporteurs avant soutenance :

Mérièm ANOUTI
Michael DESCHAMPS

Professeure, PCM2E, Université de Tours
Professeur, CEMHTI, Université d'Orléans

Composition du Jury :

Président :	Prénom Nom	Fonction et établissement d'exercice (8) (<i>à préciser après la soutenance</i>)
Examineurs :	Cristina IOJOIU Monika SCHÖNHÖFF	Directrice de Recherche, LEPMI, Grenoble INP UGA Professeure, Institute of Physical Chemistry, Universität Münster
Dir. de thèse :	Jean LE BIDEAU	Professeur, IMN, Nantes Université
Co-dir. de thèse :	Thierry BROUSSE Dario ARRUA Drew EVANS	Professeur, IMN, Nantes Université Professeur, FII, University of South Australia Professeur, FII, University of South Australia

Invité(s)

Luke O'DELL Professeur, IFM, Deakin University, Geelong

Titre : Electrolytes ionogels solides conducteurs d'ions divalents pour applications métal-ion

Mots clés : Electrolyte, ionogel, tout-solide, métal-ion, magnésium, zinc

Résumé : Le développement de dispositifs de stockage d'énergie tout solide implique l'utilisation de nouveaux matériaux innovants dont les électrolytes. Ils doivent être compétitifs vis-à-vis des électrolytes liquides commerciaux en termes de conductivité ionique et de stabilité électrochimique. Les liquides ioniques (LIs) sont déjà utilisés pour leurs propriétés intéressantes telles que leurs pression de vapeur très faible, leurs point de fusion bas, leurs non flammabilité et leurs larges fenêtres électrochimiques. Néanmoins, ils restent liquides et présentent des problèmes de fuite et donc de packaging. Le confinement de liquides ioniques dans le polymère polyfluorure de vinylidène (ionogels) permet de limiter les risques d'emballage thermique dans les dispositifs électrochimiques. Ce sont des matériaux biphases à interfaces bicontinues entre un liquide ionique et la matrice solide qui le confine (silice ou polymères).

Les ionogels présentent une conductivité ionique très élevée. L'ajout de sels de Li, Mg ou Zn dans le LI permet d'adapter les ionogels à des applications spécifiques telles que les supercondensateurs et les batteries.

Le passage des cations monovalents aux cations divalents garantit une densité d'énergie théorique plus élevée dans le dispositif.

Ces travaux de recherche se concentrent sur les interactions et la mobilité des ions dans les ionogels. Nous étudions les interactions coulombiques en compétition entre le cation d'intérêt ($\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$) et, soit avec l'anion de l'IL, soit avec la matrice solide confinante. Ces études apportent des connaissances sur la surprenante diffusivité de ces cations dans les ionogels. Les propriétés chimiques et physiques du polymère jouent un rôle essentiel dans ces mécanismes de diffusion à l'interface solide-liquide. Le confinement permet de sélectionner une interaction privilégiée avec le réseau hôte pour les cations d'intérêt, avec un mécanisme de Grotthuss possible à l'interface continue. Enfin, les ionogels conçus pour les prototypes de supercondensateurs hybrides métal-ion pourront être étudiés dans des cellules symétriques afin de confirmer que les propriétés de transport sont meilleures dans les ionogels fortement concentrés que dans les liquides ioniques eux-mêmes.

Title : Bivalent cations conductive solid ionogel electrolytes for metal-ion applications

Keywords : Electrolyte, ionogel, all-solid state, metal-ion, magnesium, zinc

Abstract:

The development of all-solid-state energy storage devices calls for the use of new, innovative materials including electrolytes. These must be competitive with commercial liquid electrolytes in terms of ionic conductivity and electrochemical stability. Ionic liquids (ILs) are already used for their interesting properties such as very low vapour pressure, low melting point, non-flammability, and wide electrochemical windows. Nevertheless, they remain liquid and present leakage and therefore packaging problems. The confinement of ionic liquids in polyvinylidene fluoride polymer (ionogels) limits the risk of thermal runaway in electrochemical devices. These are biphasic materials with continuous interfaces between an ionic liquid and the solid matrix (silica or polymer) that confines it.

Ionogels feature very high ionic conductivity. By adding Li, Mg or Zn salts to LI, ionogels can be adapted to specific applications such as supercapacitors and batteries.

The switch from monovalent to bivalent cations guarantees a higher theoretical energy density in the device.

The present work focuses on the interactions and mobility of ions in ionogels. We are studying the competitive coulombic interactions either between the cation of interest ($\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$) and the IL anion or with the confining solid matrix. These studies shed light on the surprising diffusivity of these cations in ionogels. The chemical and physical properties of the polymer play an essential role in these diffusion mechanisms at the solid-liquid interface. Confinement allows the cations of interest to select a preferred interaction with the host polymer, with a possible Grotthuss mechanism at the continuous interface. Finally, ionogels designed for prototype metal-ion hybrid supercapacitors can be studied in symmetrical cells to confirm that transport properties are better in highly concentrated ionogels than in the ionic liquids themselves.