

## Des polymères dans les batteries Li-ion aux batteries à électrolytes polymères

**Résumé** Cet article résume l'ensemble des applications des polymères dans les systèmes de stockage électrochimique Li-ion. Sont ainsi recensés les différentes fonctions et cahiers des charges que remplissent les polymères, en partant du pack batterie jusqu'au cœur électrochimique, pour les systèmes de stockage commerciaux. Puis les recherches et développement menés à l'heure actuelle et dans un futur proche sur les batteries Li-ion tout solide à électrolyte polymère et l'évolution des techniques de caractérisation associées sont présentés, ainsi que certaines recommandations et pistes pour le futur.

**Mots-clés** Batteries Li-ion, électrolyte polymère, caractérisation avancée, polymères de spécialité.

**Abstract** From polymers in Li-ion batteries to polymer all-solid state batteries

This paper summarizes the various applications of the polymer in Li-ion electrochemical storage systems. The different functions and specifications that polymers must fulfil, from the battery pack to the electrochemical core, for commercial storage systems, are described. Then the research and development carried out nowadays and in the near future on solid-state Li-ion batteries using polymer electrolyte as well as the evolution of the associated characterization techniques are presented, with finally some recommendations and tracks for the future.

**Keywords** Li-ion batteries, polymer electrolyte, advanced characterization, specialty polymers.

### Y a-t-il des polymères dans les batteries ?

La demande en capacité de stockage de l'énergie est en pleine croissance depuis une trentaine d'années, allant du stockage portable (ordinateur portable, smartphone, tablette, jouets...) au stockage stationnaire (stockage éolien, solaire...), en passant par la mobilité électrique (VAE, EV, PHEV<sup>(1)</sup>, aéronautique, spatial...). Depuis leur apparition dans les années 1980 et leur première commercialisation en 1991 par Sony, les batteries Li-ion se sont imposées comme une des solutions les plus prometteuse et versatile, le marché restant encore dominé jusqu'à maintenant par les batteries plomb (figure 1).

Bien qu'ils ne participent pas au stockage proprement dit (sauf exception), les polymères sont présents à toutes les échelles dans les systèmes de stockage Li-ion, de la chimie interne

de la cellule aux différents éléments d'un module (assemblage de cellules unitaires) et d'un pack batteries (assemblage de modules).

### Une variété de polymères dans les systèmes de stockage actuels

#### L'usage des polymères hors du cœur électrochimique

Autour des cellules Li-ion, différents composants sont assemblés pour former un système fonctionnel compatible avec un profil de mission, un environnement, des contraintes industrielles et économiques spécifiques. Il existe aujourd'hui une très grande variété d'applications pour les batteries. À chaque domaine et à chaque application correspondent des contraintes spécifiques (profil d'utilisation, sollicitations extérieures) et des priorités différentes (performances,

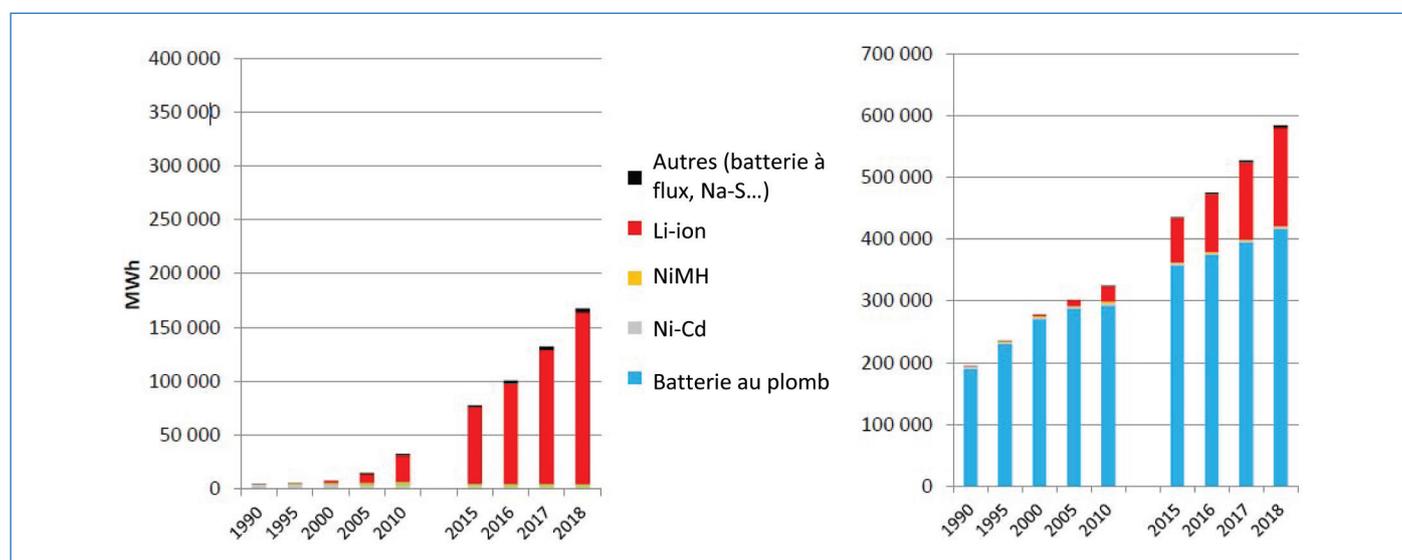


Figure 1 - Évolution du marché du stockage secondaire depuis les années 1990 [1].

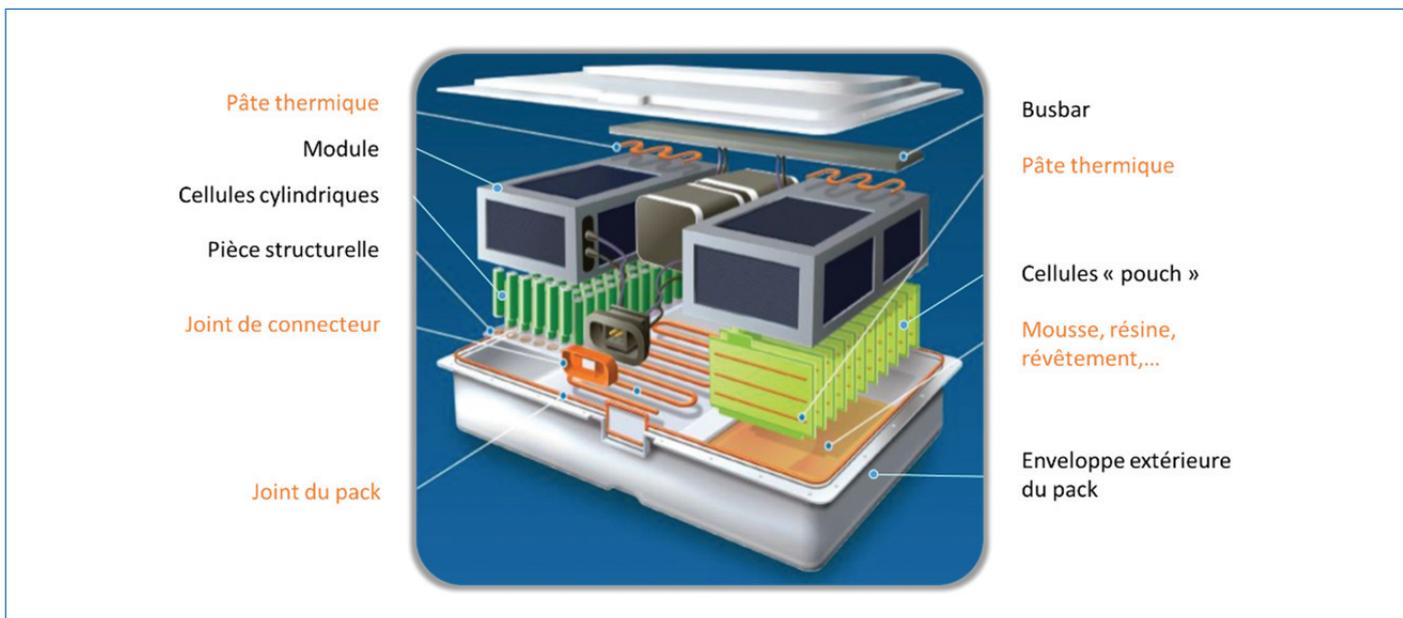


Figure 2 - Éclaté d'un pack batterie : composants en polymères (orange) et pouvant contenir des polymères (gris) (adapté de [2]).

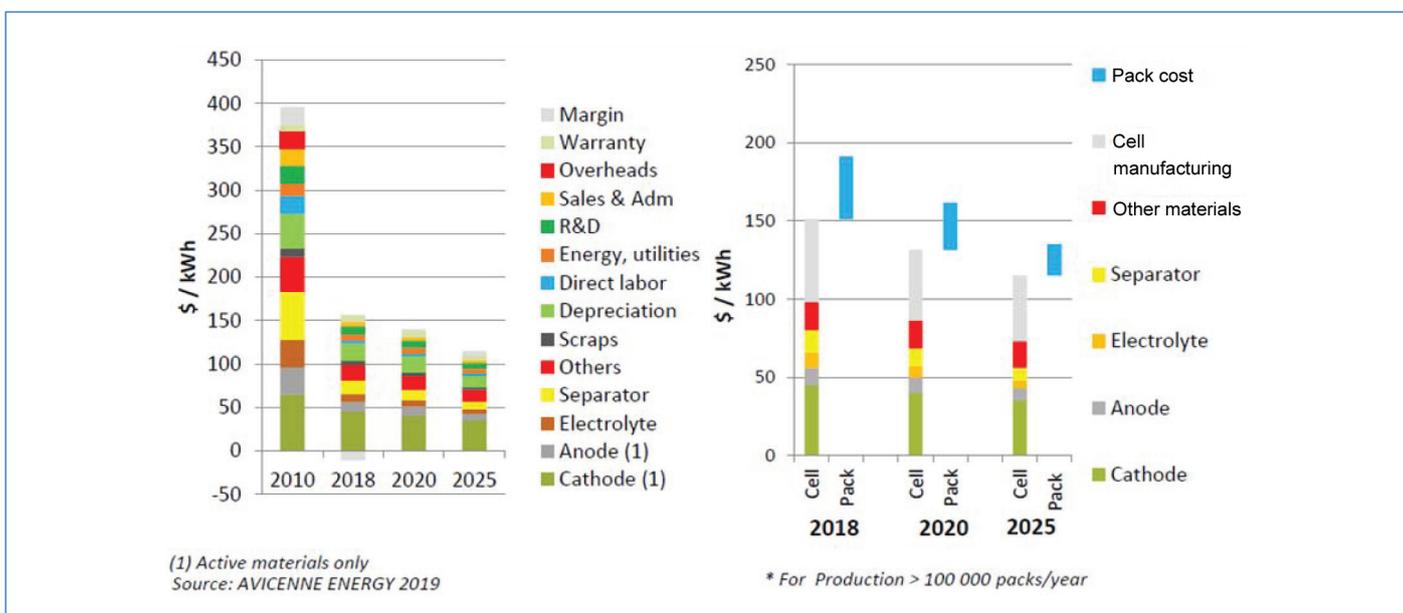


Figure 3 - Structure de coût des cellules Li-ion et ses projections pour le futur [1].

coût, durabilité, sécurité, ou encore empreinte environnementale). Fruit d'un compromis entre ces éléments, le choix de matériaux, et notamment des polymères, peut donc être très différent d'un système à un autre (figure 2).

Les principales utilisations des polymères hors du cœur électrochimique sont résumées dans le tableau p. 157. Ils sont principalement utilisés pour l'enveloppe externe des cellules, la structure des modules et l'enveloppe externe du pack, applications pour lesquelles les propriétés thermiques et mécaniques et les propriétés d'étanchéité seront les plus recherchées. Ils sont aussi très présents dans les réseaux électriques et électroniques de puissance ainsi que dans les réseaux thermiques. Sur ces deux derniers aspects, les principales fonctions recherchées sont l'isolation ou la conduction électrique ou thermique. La plupart des polymères utilisés hors du cœur électrochimique sont des polymères commerciaux, souvent déjà mis en forme et utilisés dans d'autres domaines applicatifs.

Il est à noter que peu de recherches sont réalisées sur de nouveaux matériaux pour ces utilisations, la plupart des produits utilisés étant commerciaux ou ayant subi des adaptations pour l'utilisation dans le domaine. Une recherche plus active et plus spécifique permettrait de nouvelles innovations afin de proposer des systèmes plus optimisés pour l'application.

### Des polymères de spécialité dans le cœur électrochimique

Dans la majorité des cœurs de cellules Li-ion actuelles, les polymères sont utilisés principalement en tant que liants d'électrodes et séparateurs microporeux. Considérés comme composants passifs, pouvant limiter les performances en densité d'énergie, leur quantité tend à être limitée au maximum. Néanmoins, le coût du séparateur reste loin d'être négligeable ; il représente selon les technologies et les fabricants entre 5 et 20 % du coût d'une cellule (figure 3).

Tableau récapitulatif des différents polymères utilisés hors du cœur électrochimique, leur localisation, leur fonction, et les contraintes majeures associées.

Où ?	Fonction	Contraintes majeures	Types de polymères couramment utilisés
<b>Enveloppe externe des cellules</b>	<i>Enveloppe rigide</i>	Joint d'étanchéité	Faible perméabilité aux solvants, à l'oxygène et à l'eau
	<i>Enveloppe souple</i>	Film isolant sur enveloppe Packaging multifonctionnel	Isolation électrique Inertie chimique en interne, isolation électrique en interne et externe, tenue en température, tenue mécanique (vs. contraintes et agressions) Adhésion, isolation électrique, résistance à la température, faible toxicité à la flamme, compatibilité avec les contaminants
<b>Structure mécanique des modules</b>	Fonction structurelle et assemblage mécanique par collage	Protection contre les chocs et les vibrations, compensation des défauts d'alignement Absorption des déformations des cellules	Déformabilité, ténacité
<b>Enveloppe externe du pack</b>	Étanchéité	Équilibrage de pression	Propriétés mécaniques (impacts), thermiques, comportement à la flamme, résistance aux agressions environnementales (chimiques, UV)
			Résistance chimique, déformabilité, adhésion
<b>Où ?</b>	Fonction	Contraintes majeures	Membrane de passage du gaz empêchant la migration des liquides
			Types de polymères couramment utilisés
<b>Réseau électrique et électronique de puissance</b>	Gaines	Fonction	PTFE ou polyoléfines pour les gaines
			Types de polymères couramment utilisés
<b>Réseau électrique et électronique de puissance</b>	Films	Fonction	Propriétés diélectriques, températures d'utilisation, résistances mécanique et chimique, réaction au feu (ex : pas d'halogènes), parfois leur rigidité mécanique
			Types de polymères couramment utilisés
<b>Réseau électrique et électronique de puissance</b>	Pièces surmoulées	Fonction	PET ou PI pour les films
			Types de polymères couramment utilisés
<b>Réseau électrique et électronique de puissance</b>	Revêtement de barre de puissance	Fonction	Silicones
			Types de polymères couramment utilisés
<b>Réseau électrique et électronique de puissance</b>	Connecteurs, passes-cloisons, presse-étoupes	Fonction	PA ou époxy
			Types de polymères couramment utilisés
<b>Réseau thermique<sup>(5)</sup></b>	Fonction	Fonction	Polymères de structure ou polymères d'étanchéité chargés ou non
			Types de polymères couramment utilisés
<b>Réseau thermique<sup>(5)</sup></b>	Fonction	Fonction	Éviter les points chauds dans le pack et la propagation de défauts thermiques
			Types de polymères couramment utilisés
<b>Réseau thermique<sup>(5)</sup></b>	Fonction	Fonction	Isolant thermique
			Types de polymères couramment utilisés
<b>Réseau thermique<sup>(5)</sup></b>	Fonction	Fonction	Homogénéiser la température ou dissiper la chaleur émise par les composants électroniques ou les cellules
			Types de polymères couramment utilisés
<b>Réseau thermique<sup>(5)</sup></b>	Fonction	Fonction	Conducteur thermique
			Types de polymères couramment utilisés
<b>Réseau thermique<sup>(5)</sup></b>	Fonction	Fonction	Mousses, résines, adhésifs, tampons silicones ou matériaux à changement de phase
			Types de polymères couramment utilisés

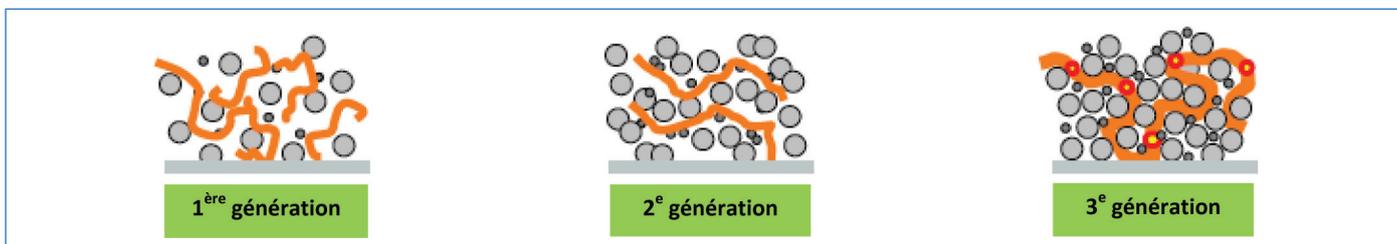


Figure 4 - Exemple de l'évolution des liants d'électrode positive pour augmenter la densité d'énergie des électrodes : les ronds gris clairs représentent la matière active (poudre de matériaux inorganiques capables d'insérer réversiblement des ions  $\text{Li}^+$ ) ; les petits ronds gris foncés représentent les conducteurs électroniques carbonés (assurant la percolation électronique au sein de l'électrode), les traits orange représentent le liant et pour la troisième génération, les points rouges représentent les promoteurs d'adhésion (fonctions chimiques introduites dans le polymère, généralement des groupements acide carboxylique) [3], reproduit avec la courtoisie des auteurs.

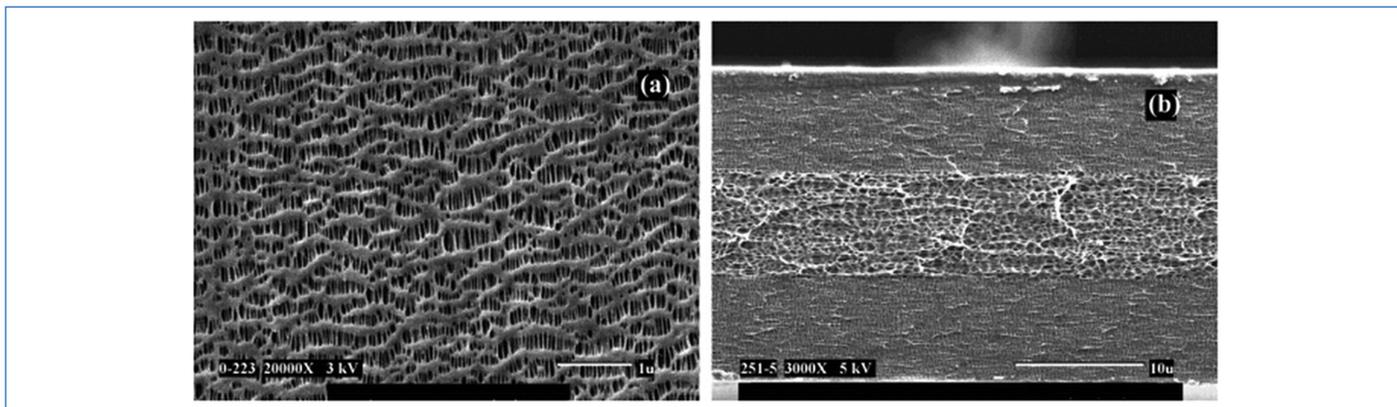


Figure 5 - a) Image MEB vue de dessus d'un séparateur microporeux typique (pores de 20 à 500 nm). b) Image MEB en tranche d'un séparateur tricouche PP/PE/PP (épaisseurs de 8 à 25  $\mu\text{m}$ ). Reproduit de [6] avec l'aimable autorisation de la Royal Society of Chemistry.

#### • Les liants d'électrodes

Ils sont présents afin de garantir une intégrité mécanique et dimensionnelle aux électrodes et pour assurer l'adhésion de cette électrode sur le collecteur de courant métallique. Les principaux axes de R & D sur ces liants se focalisent sur :

- La stabilité électrochimique de ces polymères à la tension de fonctionnement de l'électrode,
- Les propriétés d'adhésion au collecteur de courant et de cohésion de l'électrode,
- La réduction du taux de liants dans les formulations d'électrodes.

La majorité des batteries actuelles utilisent des liants différents pour l'électrode positive et l'électrode négative, le cahier des charges étant différent. Les liants conventionnels utilisés pour l'électrode positive sont des polymères fluorés comme le PVdF (poly(fluorure de vinylidène)) en homopolymère ou copolymères (figure 4).

Les polymères fluorés ont la particularité de présenter d'excellentes propriétés de stabilité électrochimique à haut potentiel. Leur principal inconvénient provient des solvants capables de dissoudre ces polymères, principalement des solvants toxiques et lourds (DMF, NMP, DMAc...), nécessitant des installations spécifiques lors de la production des électrodes. Les principales compagnies productrices de ces liants fluorés (Arkema, Dupont, JSR, Kureha, Solvay, Tragra... ) développent actuellement des dispersions en base aqueuse de ces polymères fluorés afin de contourner ces problématiques de production.

À l'électrode négative, principalement constituée de graphite et de conducteurs électroniques carbonés, la diversité des liants est plus importante. Les contraintes en termes de stabilité électrochimique sont moindres, donc les polymères utilisés ont tendance à être moins chers. Classiquement, des polymères cellulosiques (ex : carboxyméthyl cellulose...) sont

utilisés en mélange avec des latex de type NBr ou SBr, le premier assurant principalement un effet liant et viscosifiant, alors que le second apporte de l'adhésion et de la flexibilité aux électrodes. Les procédés d'enduction se font majoritairement en phase aqueuse. Avec l'intégration récente d'un faible pourcentage de silicium dans les électrodes négatives pour augmenter la capacité des électrodes<sup>(2)</sup>, de nouvelles recherches s'orientent vers des polymères ayant des propriétés spécifiques [4] telles que l'auto-réparation [5] afin de contrer les problématiques de gonflement du Si ( $\pm 300\%_{\text{vol}}$  lors du cyclage).

#### • Les séparateurs microporeux

Le séparateur dans une batterie Li-ion est fondamental : il sépare électriquement l'électrode positive de l'électrode négative, tout en assurant une facilité de diffusion des ions  $\text{Li}^+$  de l'électrolyte remplissant ses porosités. 99 % des séparateurs microporeux (figure 5a) utilisés aujourd'hui sont en polyoléfines (polyéthylène PE ou polypropylène PP), obtenus par voie humide (PE) ou par voie sèche (PP). À l'heure actuelle, ils représentent un volume de production d'environ 4 000 Mm<sup>2</sup> pour environ 3 000 M\$ et les projections à 2030 indiquent un volume de production triplé pour un chiffre d'affaires doublé. Les cinq principaux fournisseurs sont Asahi Kasei (12 %), Toray (11 %), Sumitomo (7 %), SK (7 %) et Celgard (6 %).

Afin d'améliorer la sécurité des accumulateurs Li-ion, des séparateurs tricouches (PP/PE/PP) ont été mis au point (figure 5b). Lors d'un emballage thermique, le PE fond pour remplir les pores du PP, coupant ainsi la conduction ionique entre les deux électrodes. Les séparateurs commerciaux proposent maintenant une couche de céramique de 500 nm à 3  $\mu\text{m}$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{SiO}_2$ ), sur une ou deux faces, réduisant les risques de court-circuit lors d'une utilisation abusive et

piégeant certaines espèces à l'origine du vieillissement rapide des batteries Li-ion (Ni, Mn...). Enfin, certains séparateurs commerciaux sont vendus avec une couche polymère servant au laminage pour certains procédés de fabrication. Avec la diminution d'épaisseur et les propriétés de limitation de croissance dendritique de ces séparateurs enduits, ils participent au gain en densité d'énergie des systèmes de stockage. À l'heure actuelle, les industriels, notamment producteurs de polymères fluorés (comme Solvay avec la technologie SOLGAIN™), se tournent vers les technologies de séparateurs gélifiés (gel chimique d'électrolyte dans un polymère) promettant une sécurité accrue due à l'absence d'électrolyte libre dans la cellule.

## De nouvelles générations de batteries : les batteries à électrolytes polymères

### Différentes chimies pour différentes applications

Les électrolytes solides à base de polymères sont les candidats idéaux pour améliorer la sécurité des batteries lithium ainsi que leur densité d'énergie. En effet, les matériaux polymères sont peu inflammables, flexibles, extrudables, et leurs propriétés mécaniques peuvent limiter la croissance de dendrites. Leur utilisation en tant qu'électrolyte pour batterie lithium a été décrite dans les années 1980 par les travaux pionniers de Michel Armand [7] : un mélange de sel de lithium et de poly(oxyde d'éthylène) (POE) a permis de réaliser la première batterie lithium « tout solide ». Depuis ce jour, le mélange POE et LiTFSI (figure 6a-b) s'est imposé comme la référence de l'électrolyte solide polymère pour batterie Li-ion, menant à la première commercialisation (batterie LMP® pour la BlueCar [8]), à grande échelle, de batteries « tout solide ».

Le POE (figure 6b) est un polyéther semi-cristallin ayant une faible température de transition vitreuse ( $T_g = -60\text{ °C}$ ) et une faible température de fusion ( $T_f = 60\text{ °C}$ ). Les groupements éther permettent de solubiliser les sels de lithium. La conduction des ions lithium est assistée par la relaxation des chaînes polymères. La conductivité est donc étroitement liée à la  $T_g$  du polymère et à son taux de cristallinité. Depuis quarante ans, une multitude d'approches a été décrite dans la littérature, mais deux principaux verrous restent encore à lever :

- Une faible conductivité ionique à des températures inférieures à  $60\text{ °C}$  associée à un faible nombre de transport<sup>(3)</sup> ( $t_{Li^+} = 0,2$ ) ;

- Une stabilité électrochimique en oxydation limitée à  $4\text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$ , qui ne permet pas l'utilisation de matériaux à haut potentiel.

Les études approfondies sur les polyéthers (type POE) ont permis d'établir un cahier des charges fonctionnel pour la recherche d'autres polymères conducteurs ioniques :

- Une conductivité de  $10^{-4}\text{ S cm}^{-1}$  à  $20\text{ °C}$  couplée à un nombre de transport de lithium  $> 0,5$  ;
- Une large fenêtre de stabilité électrochimique  $\sim 5\text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$  ;
- Une stabilité dimensionnelle et thermique ;
- Un procédé de mise en forme et un coût raisonnable.

En vue de remplir ce cahier des charges contraignant, différentes approches ont été menées. L'une des premières a porté sur les électrolytes gélifiés afin d'augmenter la conductivité des électrolytes polymères, tout en conservant certaines propriétés des polymères hôtes. L'ajout d'électrolytes liquides conventionnels ne permettant pas d'améliorer la sécurité d'une batterie, l'utilisation de solvants de type liquides ioniques (LI) a été étudiée. Récemment, Passerini *et coll.* ont rapporté avoir atteint une conductivité de  $10^{-4}\text{ S cm}^{-1}$  à  $20\text{ °C}$  avec un électrolyte PEO/PYR<sub>13</sub>TFSI/LiTFSI [9]. Cependant, les électrolytes à base de liquides ioniques présentent des nombres de transport faibles<sup>(4)</sup>, une faible fenêtre de stabilité électrochimique et un coût élevé, rendant leur utilisation difficile.

Afin de dissocier la conductivité ionique du mouvement des chaînes polymères et ainsi d'augmenter la conductivité, la famille des poly(liquides ioniques) (PLI) a été largement étudiée depuis vingt ans. Delhorbes *et coll.* ont synthétisé des PLI à base d'imidazolium-TFSI (figure 6e) et montré qu'il était possible de dissocier la conductivité de la nanostructure de ces polymères [10], et donc de la  $T_g$ , menant à un comportement super ionique de ce type d'électrolyte. Toutefois, comme les LI, les PLI présentent un  $t_{Li^+} < 0,1$ . Les PLI souffrent des mêmes inconvénients que les LI en termes de stabilité électrochimique et de coût. Cette approche peut néanmoins remplir certains cahiers des charges pour des applications très spécifiques.

Les voies de recherche les plus prometteuses à ce jour se concentrent sur l'augmentation du potentiel de fonctionnement (ex : polycarbonate), l'augmentation du nombre de transport (ex : « single-ion ») et les nouveaux modes de conduction (ex : approche cristaux liquides ioniques et polymères à complexes à transfert de charges).

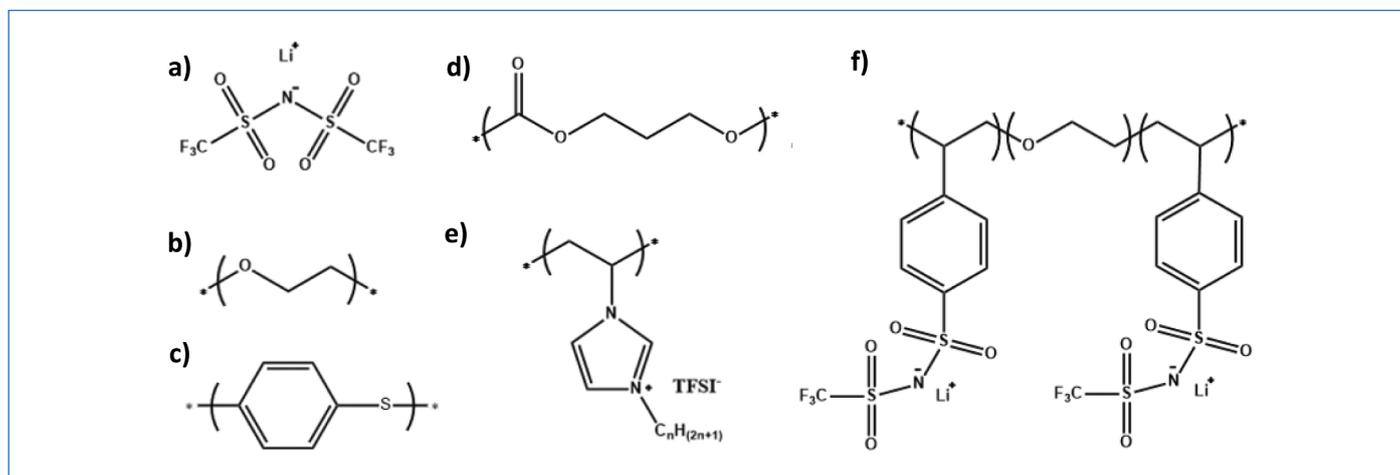


Figure 6 - Structures chimiques de plusieurs sels et polymères utilisés dans les électrolytes solides : a) lithium bis(trifluorométhanesulfonyl)imide ; b) poly(oxyde d'éthylène), POE ; c) polysulfure de phénylène ; d) poly(triméthylène carbonate) ; e) poly(1-alkyl-3-vinylimidazolium bis(trifluorométhane)sulfonimide) ; f) P(STFSILi)-b-PEO-b-P(STFSILi).

Les polycarbonates s'inscrivent dans la suite logique des développements sur le POE, le polymère étant le solvant du sel de lithium. Ils suscitent un intérêt particulier du fait de leur constante diélectrique très élevée qui permet une bonne dissociation des sels de lithium. Dans ce cadre, le poly(triméthylène carbonate) obtenu par polymérisation par ouverture de cycle (aucun défaut de structure) (*figure 6d*) est particulièrement intéressant car il possède une  $T_g$  faible ( $-20\text{ }^\circ\text{C}$ ) et une fenêtre de stabilité électrochimique de  $5\text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$ . Cela permet d'envisager l'utilisation de matériaux d'électrode à haut potentiel, principal point bloquant du POE.

Pour maximiser le nombre de transport du  $\text{Li}^+$ , les recherches récentes se sont intensivement concentrées sur les électrolytes dits « single-ion », dans lesquels l'anion est chimiquement immobilisé sur la chaîne polymère. Bouchet *et coll.* ont ainsi synthétisé un copolymère POE/poly(styrène trifluorométhanesulphonyimide) (*figure 6f*) dont la conductivité est de  $1,3 \times 10^{-5}\text{ S cm}^{-1}$  à  $60\text{ }^\circ\text{C}$  et dont la fenêtre de stabilité électrochimique est élargie à  $5\text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$  [11]. Cette approche ouvre la voie à un pan entier de recherche, qui s'avère prometteur pour les applications.

Afin de tirer parti de leur nanostructuration, les polymères cristaux liquides « single-ion » ont pour la première fois été envisagés par notre équipe comme électrolyte solide [12-13], l'objectif étant de tirer parti de leurs propriétés mécaniques et d'auto-assemblage afin d'obtenir un mécanisme de conduction similaire aux électrolytes inorganiques (mécanisme de diffusion du  $\text{Li}^+$  par « saut »). Les travaux postérieurs de notre équipe ont montré de remarquables propriétés électrochimiques pour ces matériaux, atteignant des conductivités de l'ordre de  $10^{-4}\text{ S cm}^{-1}$  à  $25\text{ }^\circ\text{C}$  [14].

Un nouveau type d'électrolyte polymère a récemment suscité la curiosité de la communauté scientifique : les polymères à complexes à transfert de charges. Composés de poly(sulfure de phénylène) (*figure 6c*) dopé et d'un sel de lithium, ils ont la particularité d'avoir une conductivité ionique similaire aux électrolytes liquides avec un nombre de transport de lithium très supérieur. Ces propriétés sont obtenues bien en dessous de la  $T_g$  du poly(sulfure de phénylène) (« poly(phenylene sulfide) », PPS) [15]. À l'heure actuelle, le mécanisme de conduction dans ces matériaux reste indéterminé. Néanmoins, il semblerait que cette approche permette de découpler totalement la conductivité ionique de la mobilité des chaînes polymères.

## Des moyens de caractérisation uniques et adaptés

Les performances des électrolytes polymères pour les batteries Li-ion dépendent de leurs propriétés intrinsèques (conductivité du  $\text{Li}^+$ , stabilité électrochimique) et de leur comportement en dispositif, notamment de la nature et la qualité des interfaces avec les électrodes, ainsi que de l'évolution des propriétés au cours du cyclage. Les électrolytes polymères développés sont le plus souvent des matériaux complexes qui peuvent être multiphasiques ou multi-structures, présentant une hiérarchie d'échelles d'organisation pouvant aller de quelques nanomètres à plusieurs microns, voire davantage.

Afin de les caractériser et de les optimiser, il est fondamental de mesurer leurs propriétés chimiques (environnements locaux) et électroniques, thermomécaniques (modules de Young, températures de transition vitreuse, etc.), électrochimiques (nombre de transport, fenêtre de stabilité), structurales (cristallinité, nanodomains), morphologiques (connectivité, tortuosité), et de transport ionique (conductivité, coefficients de diffusion, énergies d'activation).

Cette approche macroscopique mettant en œuvre une combinaison de techniques de laboratoire (EIS, RMN, DMA, DSC<sup>(6)</sup>...) ne peut pas être découplée d'une approche mésoscopique mettant en œuvre des techniques plus avancées comme la diffusion de rayonnement sur les très grands instruments de recherche (TGIR) (rayonnement synchrotron (SOLEIL, ESRF...)) ou la technologie neutronique (réacteur à haut flux de l'ILL, d'ISIS...).

Les techniques de diffusion (X ou neutrons) aux petits angles (SAXS ou SANS) sont des techniques très puissantes employées par exemple pour déterminer la nanostructure de polymères à blocs [16], l'effet d'incorporation de sel ou de solvant [17], l'hybridation avec des charges inorganiques, etc. Elles peuvent être réalisées *ex situ*, *in situ* ou *in operando*.

Des mesures *operando* SAXS (*figure 7*), réalisées sur un copolymère à blocs (PS-*b*-PEO/LiTFSI) pris en sandwich entre une cathode  $\text{LiFePO}_4$  et une anode Li-métal ou graphite [18], ont mis en évidence la corrélation entre la performance de la batterie et le degré de structuration du polymère. La même équipe a mené également des mesures *operando* SANS qui ont permis de suivre l'évolution d'un électrolyte PS(*d*)-*b*-P(SPEG-*co*-STFSILi) utilisé avec  $\text{LiFePO}_4$  et Li-métal en conditions de cyclage agressives ( $0,5\text{ C}$  à  $80\text{ }^\circ\text{C}$  et  $0,7\text{ C}$  à  $90\text{ }^\circ\text{C}$ ). De bonnes performances sont atteintes sans croissance

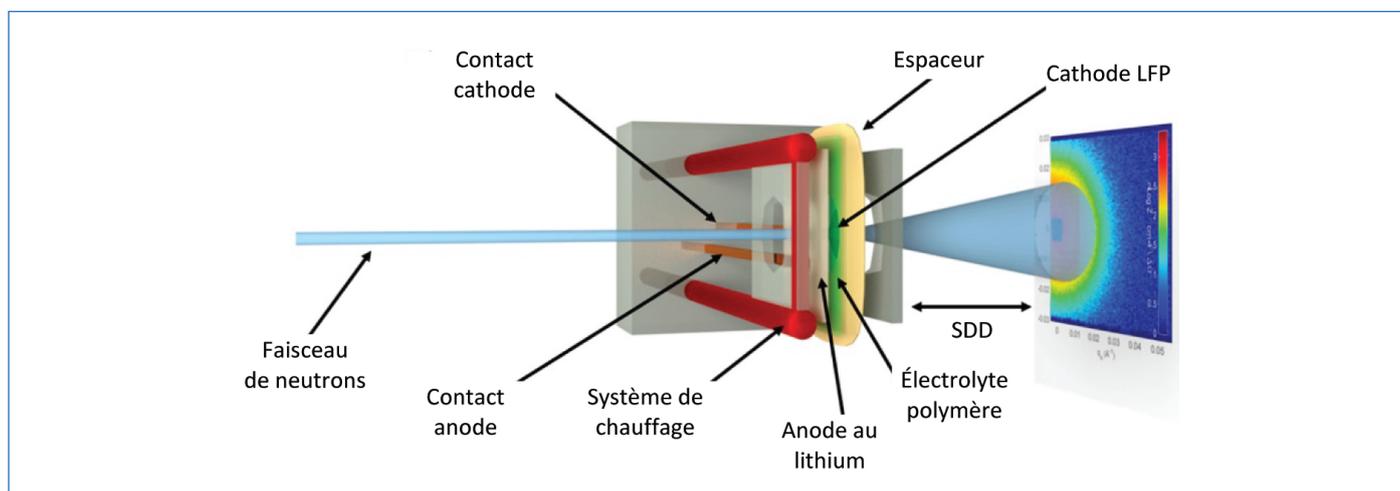


Figure 7 - Schéma de principe d'une mesure *operando* en température de diffusion des neutrons aux petits angles (SANS) d'une batterie. Les neutrons sont diffusés au travers de l'échantillon dans le sens parallèle au courant ionique et sont enregistrés sur un détecteur 2D à distance de l'échantillon. Reproduit avec permission de [18]. © 2018 American Chemical Society.

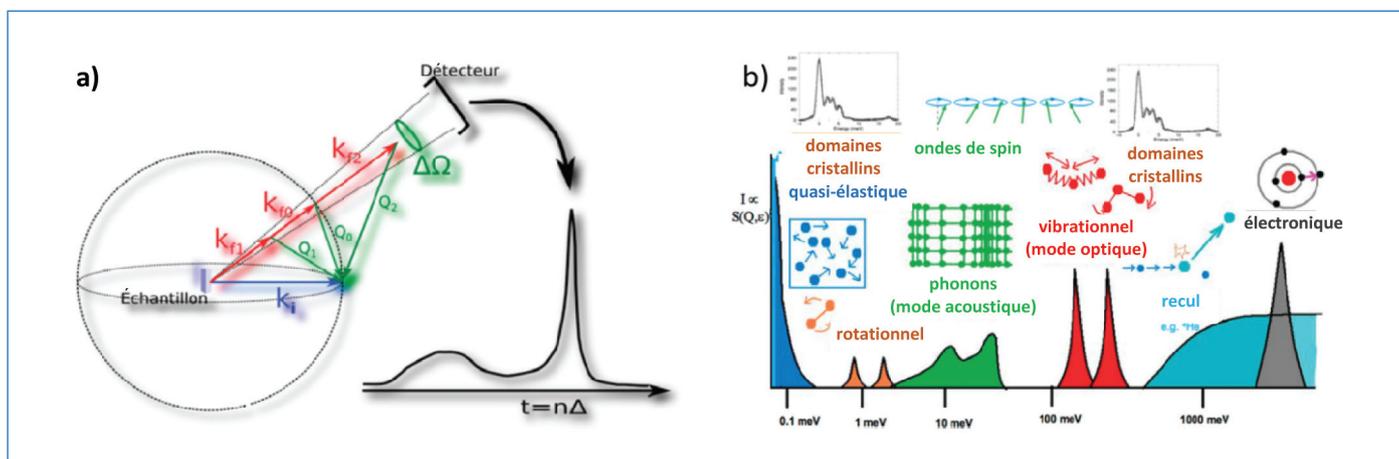


Figure 8 - a) Schéma de principe d'une mesure inélastique par temps de vol. b) Schématisation des facteurs de structure dynamique,  $S(Q, \epsilon)$ , d'une sélection de phénomènes accessibles par diffusion inélastique de neutrons [20], reproduit avec la courtoisie des auteurs.

dendritique ni dégradation de la nanostructure. Ces études permettront dans le futur de réaliser une cartographie spatiale des nanostructures avec des mesures tomographiques suffisamment résolues. Les travaux pionniers d'une équipe de l'Université catholique de Louvain réalisés en post-mortem par micro-tomographie X ( $\mu$ -XCT) sur une batterie à électrolyte polymère montrent que les déformations à l'échelle de la cellule après cyclage sont principalement attribuées à un gonflement suite à un dégagement gazeux [19].

Afin de comprendre les mécanismes de transport dans un électrolyte solide, la diffusion quasi élastique des neutrons (QENS, spin-écho) est employée *ex situ* pour déterminer la nature des mouvements ioniques (diffusion en masse, mécanismes de sauts) et la corrélation éventuelle avec la dynamique des chaînes polymères (figure 8).

L'exemple le plus étudié est le PEO, avec les travaux pionniers de l'équipe de Maranas. Ils ont caractérisé à l'échelle moléculaire le mécanisme de transport couplé à l'activation des dynamiques de chaînes et ainsi démontré le comportement de type VTF dans ces électrolytes polymères [21]. D'autres études, notamment par le groupe de Balsara, ont utilisé cette technique pour comprendre les différences de conductivité entre le PEO et le poly(2-cyanoéthyl acrylate) (PCEA) chargés en LiTFSI. La technique QENS est également appliquée ces dernières années aux systèmes d'électrolytes hybrides [22], pour étudier l'effet de la présence de céramiques conductrices sur la dynamique des chaînes de PEO en présence de LiTFSI. La baisse de conductivité dans l'hybride organique-inorganique est associée à une réduction de la mobilité des chaînes au voisinage de la surface des particules céramiques. La technique QENS, combinée avec les simulations numériques, pourrait s'avérer importante à l'avenir pour caractériser les mécanismes de type conduction par sauts (polymères « single-ion »), dans lesquels le transport ionique n'est pas couplé à la relaxation des chaînes.

### L'avenir des polymères dans les batteries

Cet article met en avant l'importance que revêtent les polymères aux différentes échelles d'un système de stockage électrochimique. Les polymères de grande consommation et certains types de polymères techniques se retrouvent donc à différents niveaux des systèmes Li-ion actuels (en externe, comme en interne de la cellule).

Alors que les efforts des dernières décennies ont porté sur la densité énergétique des cellules, beaucoup de progrès restent à faire sur la masse du système qui les contient : l'utilisation des composites et la fonctionnalisation, rendue possible notamment par la fabrication additive, devraient monter en puissance. Par ailleurs, la gestion thermique sera un élément clé pour la durabilité et la charge rapide, et la sécurité restera un enjeu majeur pour l'électrification massive et diversifiée de nos applications. Ainsi, les besoins en matériaux techniques devraient croître (matériaux à mémoire de forme, polymères conducteurs électriques...). L'économie circulaire devenant incontournable, l'usage des polymères (notamment colles et composites) devra répondre aux problématiques de recyclage, tandis que l'utilisation de matériaux biosourcés devrait croître, la durabilité continuer à être un enjeu majeur, la seconde vie et la maintenabilité être intégrées dans les nouvelles conceptions et les coûts être maîtrisés sur tout le cycle de vie. Côté réglementation, la sécurité sera certainement le maître mot, avec notamment l'usage de matériaux sécurisants (tenue à la flamme, non coulabilité) et non polluants (vapeurs, toxicité).

Dans les futures générations de batteries lithium, actuellement au stade de la recherche, les polymères jouent un rôle clé, principalement dans la recherche de nouveaux électrolytes solides. De nombreuses structures de polymères, copolymères et composites ont été étudiées ces quarante dernières années afin de trouver un substitut aux électrolytes liquides. Parmi ces structures, le POE est très rapidement devenu la référence, bien que ses propriétés électrochimiques limitent son utilisation à grande échelle, ouvrant ainsi la voie aux polycarbonates. Le découplage de la conductivité ionique de la mobilité des chaînes polymères dans un électrolyte polymère est, sans doute, l'unique solution pour obtenir des propriétés électrochimiques égales ou supérieures à celles des électrolytes liquides [21]. Les polymères à cristaux liquides et les polymères à complexe à transfert de charges sont ainsi, à l'heure actuelle, probablement les meilleurs candidats pour l'utilisation de polymères dans des batteries lithium. Le développement parallèle de techniques de caractérisation de plus en plus performantes et adaptées, notamment l'apport des TGIR, donnent aux chercheurs une compréhension accrue de leurs systèmes, permettant une optimisation plus rapide, et donc une commercialisation accélérée.

## Notes et références

- (1) VAE : vélo à assistance électrique ; EV : véhicule électrique ; PHEV : « plug-in hybrid electric vehicle », ou véhicule hybride électrique rechargeable.
- (2) Le silicium possède une capacité théorique supérieure à 3 000 mAh g<sup>-1</sup> pour un potentiel moyen de 0,2 V vs. Li<sup>+</sup>/Li, ce qui en fait un matériau très prometteur. Néanmoins, il souffre d'un gonflement d'environ 300 %<sub>vol</sub> lorsqu'il est pleinement chargé.
- (3) Le nombre de transport représente la fraction du courant transporté par un ion, souvent déterminée par chronoampérométrie ou par RMN à gradient de champ.
- (4) Un liquide ionique est exclusivement composé d'ions positifs et négatifs. Lors de la mesure du nombre de transport, tous les ions sont mobiles. La contribution du Li<sup>+</sup> à la conductivité ionique totale est donc très faible, généralement inférieure à 0,1.
- (5) La gestion thermique est un élément essentiel pour garantir une utilisation optimale et sûre d'une batterie et limiter son vieillissement. L'évacuation des calories produites par les éléments actifs et les barrières thermiques doivent impérativement être maîtrisées.
- (6) EIS : spectroscopie d'impédance électrochimique ; RMN : résonance magnétique nucléaire ; DMA : analyse mécanique dynamique ; DSC : calorimétrie différentielle à balayage.
- [1] C. Pillot, The rechargeable battery market and main trends 2018-2030, San Diego, **2019**, p. 122.
- [2] Battery n.d., [www.nordson.com/en/battery](http://www.nordson.com/en/battery) (consulté le 29 juin 2020).
- [3] G. Boccaletti, New developments from Solvay specialty polymers to further EV battery performances, Strasbourg, **2019**, p. 17.
- [4] N.-S. Choi *et al.*, Recent progress on polymeric binders for silicon anodes in lithium-ion batteries, *J. Electrochem. Sci. Technol.*, **2015**, 6, p. 35-49, [doi.org/10.33961/JECST.2015.6.2.35](https://doi.org/10.33961/JECST.2015.6.2.35)
- [5] T. Kwon, J.W. Choi, A. Coskun, The emerging era of supramolecular polymeric binders in silicon anodes, *Chem. Soc. Rev.*, **2018**, 47, p. 2145-64, [doi.org/10.1039/C7CS00858A](https://doi.org/10.1039/C7CS00858A)
- [6] H. Zang, M.-Y. Zhou, C.-E. Lin, B.-K. Zhu, Progress in polymeric separators for lithium-ion batteries, *RSC Adv.*, **2015**, 5, p. 89848-60, <https://doi.org/10.1039/C5RA14087K>
- [7] M. Armand, Polymer solid electrolytes: an overview, *Solid State Ionics*, **1983**, 9-10, p. 745-754, [doi.org/10.1016/0167-2738\(83\)90083-8](https://doi.org/10.1016/0167-2738(83)90083-8)
- [8] Les batteries LMP (lithium métal polymère), **2014**, [www.bluecar.fr/les-batteries-imp-lithium-metal-polymere](http://www.bluecar.fr/les-batteries-imp-lithium-metal-polymere) (consulté le 29 juin 2020).
- [9] J.-H. Shin, W.A. Henderson, S. Passerini, Ionic liquids to the rescue? Overcoming the ionic conductivity limitations of polymer electrolytes, *Electrochem. Commun.*, **2003**, 5, p. 1016-20, <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2003.09.017>
- [10] V. Delhorbe *et al.*, Unveiling the ion conduction mechanism in imidazolium-based poly(ionic liquids): a comprehensive investigation of the structure-to-transport interplay, *Macromolecules*, **2017**, 50, p. 4309-21, [doi.org/10.1021/acs.macromol.7b00197](https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b00197)
- [11] R. Bouchet *et al.*, Single-ion BAB triblock copolymers as highly efficient electrolytes for lithium-metal batteries, *Nat. Mater.*, **2013**, 12, p. 452-457, [doi.org/10.1038/nmat3602](https://doi.org/10.1038/nmat3602)
- [12] M. Leclere, Synthèse de (poly)électrolytes pour accumulateur Li-ion à haute densité d'énergie, Thèse Université Claude Bernard Lyon 1, **2016**.

- [13] D. Bresser *et al.*, Organic liquid crystals as single-ion Li<sup>+</sup> conductors, *ChemSusChem*, **2020**, sous presse, [doi.org/10.1002/cssc.202001995](https://doi.org/10.1002/cssc.202001995)
- [14] L. Bernard, Caractérisation multi-échelle de la structure et du transport de cristaux liquides ioniques : vers des électrolytes solides innovants pour batteries lithium, Thèse Université Grenoble Alpes, **2019**.
- [15] M.A. Zimmerman, A.B. Gavrilov, Solid, ionically conducting polymer material, and methods and applications for same, Brevet US20170338492A1, **2017**.
- [16] H.-D. Nguyen *et al.*, Nanostructured multi-block copolymer single-ion conductors for safer high-performance lithium batteries, *Energy Environ. Sci.*, **2018**, 11, p. 3298-3309, [doi.org/10.1039/C8EE02093K](https://doi.org/10.1039/C8EE02093K)
- [17] W.S. Loo, K.I. Mongcopa, D.A. Gribble, A.A. Faraone, N.P. Balsara, Investigating the effect of added salt on the chain dimensions of poly(ethylene oxide) through small-angle neutron scattering, *Macromolecules*, **2019**, 52, p. 8724-32, [doi.org/10.1021/acs.macromol.9b01509](https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b01509)
- [18] G.E. Möhl *et al.*, In operando small-angle neutron scattering study of single-ion copolymer electrolyte for Li-metal batteries, *ACS Energy Lett.*, **2018**, 3, p. 1-6, [doi.org/10.1021/acsenergylett.7b01025](https://doi.org/10.1021/acsenergylett.7b01025)
- [19] V. Yufit *et al.*, Investigation of lithium-ion polymer battery cell failure using X-ray computed tomography, *Electrochem. Commun.*, **2011**, 13, p. 608-610, [doi.org/10.1016/j.elecom.2011.03.022](https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.03.022)
- [20] J. Ollivier, J.-M. Zanotti, Diffusion inélastique de neutrons par temps de vol, *JDN*, **2010**, 10, p. 379-423, [doi.org/10.1051/sfn/2010006](https://doi.org/10.1051/sfn/2010006)
- [21] D. Bresser, S. Lyonard, C. Lojoiu, L. Picard, S. Passerini, Decoupling segmental relaxation and ionic conductivity for lithium-ion polymer electrolytes, *Mol. Syst. Des. Eng.*, **2019**, 4, p. 779-792, [doi.org/10.1039/C9ME00038K](https://doi.org/10.1039/C9ME00038K)
- [22] X.C. Chen *et al.*, Study of segmental dynamics and ion transport in polymer-ceramic composite electrolytes by quasi-elastic neutron scattering, *Mol. Syst. Des. Eng.*, **2019**, 4, p. 379-385, [doi.org/10.1039/C8ME00113H](https://doi.org/10.1039/C8ME00113H)

Laurent BERNARD,<sup>1</sup> Cindy LIOTARD<sup>1</sup>, Rémy PANARIELLO<sup>1</sup>,  
Sandrine LYONNARD<sup>2</sup> et Lionel PICARD<sup>\*1</sup>, chercheurs au CEA.

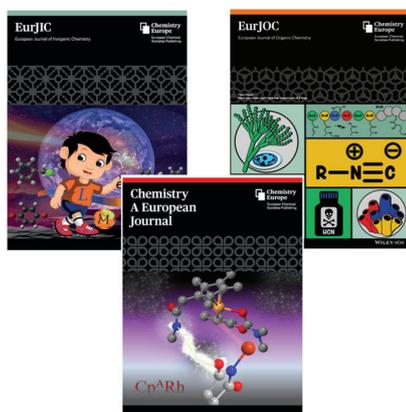
<sup>1</sup>Université Grenoble Alpes, CEA, LITEN, DEHT, STB, 38000 Grenoble.

<sup>2</sup>Université Grenoble Alpes, CEA, CNRS, IRIG-SyMMES, 38000 Grenoble.

\*[lionel.picard@cea.fr](mailto:lionel.picard@cea.fr)

# Publish

in Chemistry Europe's Journals



## Batteries & Supercaps

ChemBioChem	ChemMedChem
ChemCatChem	ChemPhotoChem
ChemElectroChem	ChemPhysChem
ChemistryOpen	ChemPlusChem
Chemistry-Methods	ChemSusChem
ChemistrySelect	ChemSystemsChem

[www.chemistry-europe.org](http://www.chemistry-europe.org)

**Chemistry Europe**  
European Chemical Societies Publishing

published in partnership with

WILEY-VCH