

Le fluor dans les dispositifs de stockage et de conversion électrochimique de l'énergie

Une omniprésence incontournable ?

Cristina Iojoiu, Fannie Alloin et Jean-Yves Sanchez

Résumé

Cet article fait le point sur les molécules et macromolécules fluorées et perfluorées utilisées ou utilisables dans les dispositifs électrochimiques de stockage et de conversion de l'énergie. Ceux-ci trouvent tout naturellement leur place dans les nouvelles technologies de l'énergie, avec les batteries au lithium et les piles à combustible à membrane polymère qui ont encore d'importantes marges de progression, tant en matière de performances que de sécurité et de coût. Les avantages inhérents au fluor, notamment son pouvoir électro-attracteur et la tenue en oxydation des liaisons carbone-fluor, en font un élément de choix pour la recherche de nouveaux anions organiques à charge délocalisée, utilisables tant dans les batteries au lithium que dans les piles à combustible. Quant aux squelettes macromoléculaires fluorés et perfluorés, ils font actuellement la référence pour les ionomères de piles à combustible et sont également d'excellents candidats pour une utilisation en batterie lithium-ion. Cet article, loin d'être exhaustif, met aussi l'accent sur les aspects économiques qui influent sur les choix de matériaux et conditionnent le futur des recherches amont.

Mots-clés

Batteries au lithium, piles à combustible, sels de lithium, ionomères, anions organiques perfluorés.

Abstract

Fluorine, omnipresent in devices of electrochemical storage and conversion of energy: unavoidable?

This paper is focused on the fluorinated and perfluorinated molecules and macromolecules used or usable in electrochemical storage and conversion of energy. These ones which figure indisputably among new technologies of energy include lithium batteries and fuel cells based on polymeric membranes both having extensive progress margins in terms of performances, safety and cost. The advantages inherent in fluorine, in particular to its electron-withdrawing effect and to the oxidation stability that it provides to the carbon-fluorine bond make it an asset for the research of new organic anions with well-delocalized negative charge, usable both in lithium batteries and fuel cells. As for fluorinated and perfluorinated macromolecule backbones, they are currently the reference in fuel cell ionomeric membranes and are also good candidates for a use in lithium-ion batteries. This paper far from being exhaustive emphasizes also the economical aspects which influence the material selection and govern the future of basic researches.

Keywords

Lithium batteries, fuel cells, lithium salts, ionomers, perfluorinated organic anions.

L'épuisement des ressources fossiles, l'impact climatique des gaz à effet de serre en constante progression et la pollution urbaine concourent à placer les nouvelles technologies de l'énergie (NTE) au cœur des débats et programmes de recherche tant en Europe, qu'aux États-Unis ou en Asie. Il n'est pas question ici d'entrer dans un débat souvent biaisé, en particulier lorsqu'il s'agit de traction électrique, et nous nous cantonnerons à quelques arguments qui devraient être consensuels. D'une part, le parc de véhicules thermiques est à la fois le responsable premier de la production de CO₂ et de la pollution urbaine. D'autre part, il paraît *a priori* plus facile de traiter des sources de pollution localisées et en nombre limité, par exemple des centrales électriques ou des unités de production d'hydrogène, que de dépolluer des millions de sources de pollution itinérantes. Enfin, un élément souvent occulté et que les citoyens apprécieraient de voir porter au centre du débat a trait à la pollution sonore. Or, mis à part le

bannissement total des véhicules des centres villes, seule la traction électrique permettrait d'éliminer cette pollution sonore.

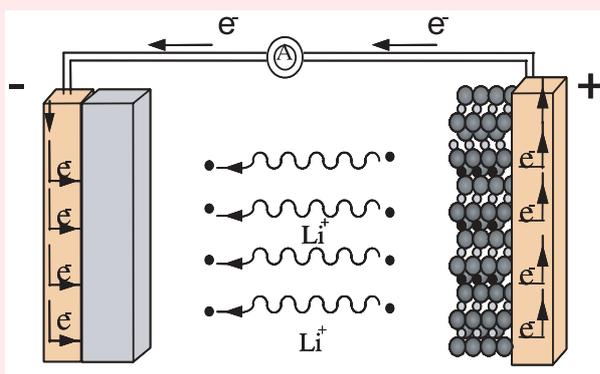
Les progrès dans le secteur de l'énergie seront tributaires de trois acteurs : les politiques, les industriels et les universitaires (scientifiques mais aussi sociologues et urbanistes). Les aspects économiques sont essentiels, car gains environnementaux peuvent aller de pair avec profits, et seront donc abordés dans cet article.

Complémentarité des NTE & NT2E

Les NTE les plus en vogue sont probablement l'énergie solaire, l'énergie éolienne et les sources d'énergie électrochimiques, batteries et piles à combustibles, ces dernières pouvant être regroupées dans une rubrique « nouvelles technologies électrochimiques de l'énergie » ou NT2E. Nouvelles ? Non. Perfectibles ? Pour la plupart,

Encadré 1

Les accumulateurs lithium - polymère



Les accumulateurs lithium-polymère utilisent une électrode négative en lithium métal et une électrode positive constituée d'un matériau d'intercalation du lithium (le plus souvent un oxyde de vanadium), d'un conducteur électronique et d'un électrolyte polymère. Ce dernier, sous forme de membrane, constitue l'électrolyte présent entre les électrodes.

Les accumulateurs lithium-ion utilisent deux électrodes composites composées d'un matériau d'intercalation du lithium à bas potentiel (proche de 0 V vs Li/Li^+ pour l'électrode négative et à haut potentiel, vers 4,4 V vs Li/Li^+ pour l'électrode positive), d'un électrolyte liquide et d'un liant polymère. L'électrolyte, séparant ces deux électrodes, est obtenu en imbibant un séparateur microporeux d'un électrolyte liquide. Lors de la charge, les ions Li^+ sont réduits à l'électrode négative et oxydés à l'électrode positive ; lors de la décharge, les réactions inverses ont lieu. Les ions sont transportés d'une électrode à l'autre *via* l'électrolyte qui a une conductivité purement ionique.

certes, à condition que les vrais verrous soient successivement levés. Souvent présentées comme compétitrices, on gagnerait à les percevoir comme complémentaires. L'énergie solaire comme l'éolienne sont régies par la nature et doivent s'accommoder des rythmes circadiens, saisonniers, mais aussi des vents dominants. Leur gestion impose donc le stockage des excédents d'énergie et la palliation des déficits. Bien gérer se résume souvent à bien stocker. Ainsi le stockage électrochimique *via* des batteries est bien adapté pour autant que les densités d'énergie volumique et massique soient les plus fortes possibles et l'autodécharge la plus faible possible. Bien que des progrès appréciables aient jalonné l'histoire scientifique et technologique des quinze dernières années, de réelles marges de progression subsistent sur les différents composants des batteries : électrode négative, électrode positive, électrolyte. Une

alternative au stockage, sur batterie, des excédents d'énergie pourrait être la fabrication par électrolyse du combustible hydrogène. Non contaminé par le monoxyde de carbone, celui-ci pourra être utilisé dans les piles à combustible à hydrogène PEMFC (« proton exchange membrane fuel cells ») sans polluer les catalyseurs à base de platine, un métal noble dont la cherté est notoire, mais dont la rareté est moins bien connue. Au sein même des NT2E, la compétition est indéniable mais là encore, on oublie trop souvent la complémentarité. Si l'hybridation de batteries et de piles à combustible dans la traction paraît *a priori* plus difficile que l'hybridation moteur électrique-batteries-moteur thermique, elle produirait des véhicules 100 % électriques et doués d'une grande autonomie. Ainsi les batteries pourraient être sollicitées au démarrage et lors des appels de puissance, le régime de base et la recharge des batteries étant assurés par la pile à combustible. La *figure 1* évoque les interactions potentielles entre quelques-unes de ces sources d'énergie.

Contexte industriel vs progrès des NT2E

Nous nous sommes arbitrairement limités d'une part aux batteries lithium-polymère et lithium-ion (*encadré 1*), et d'autre part aux piles à combustible PEMFC en écartant, en dépit de leurs performances, les batteries NiMH qui n'utilisent pas de molécules fluorées.

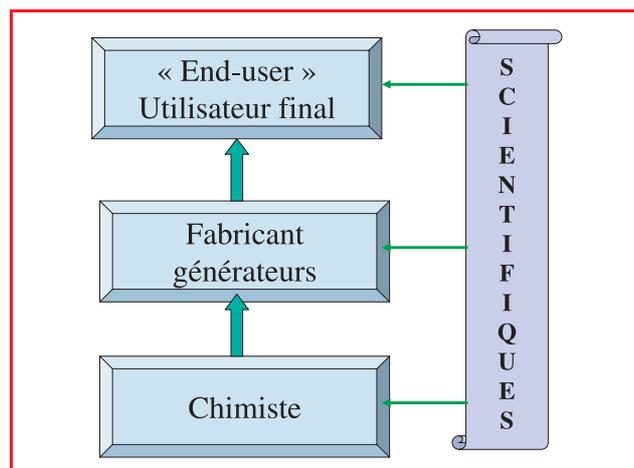


Figure 2 - Association des différents métiers permettant la promotion de nouvelles sources d'énergie.

En matière de sources d'énergie électrochimiques, les progrès passent d'abord par la recherche académique, mais aussi par la R & D et la production industrielle. Le développement de nouveaux produits résulte de la synergie entre quatre métiers (*figure 2*). L'utilisateur ou « end-user », souvent un électrotechnicien, spécifie le produit. Le fabricant de batteries est fondamentalement un électrochimiste qui connaît relativement bien les matériaux inorganiques mais est moins familier avec les matériaux organiques. A la hiérarchisation des métiers s'ajoute souvent la difficulté de communication. Le chimiste est le plus éloigné du produit mais détient paradoxalement les clefs des futurs gains de performances. Ces gains sont aussi tributaires d'un investissement en R & D, qui rétrécit comme une peau de chagrin au fur et à mesure que la perspective de mise

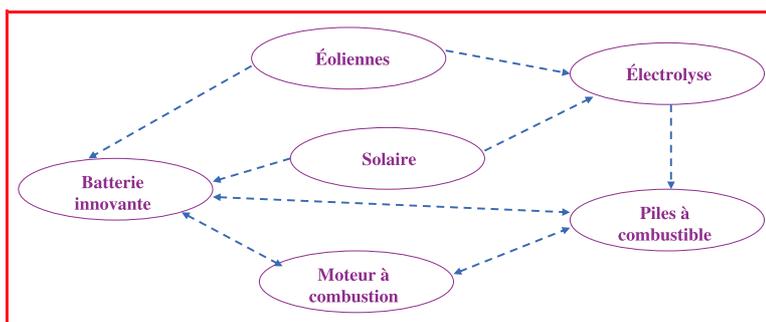


Figure 1 - Interactions potentielles entre les différentes sources d'énergie.

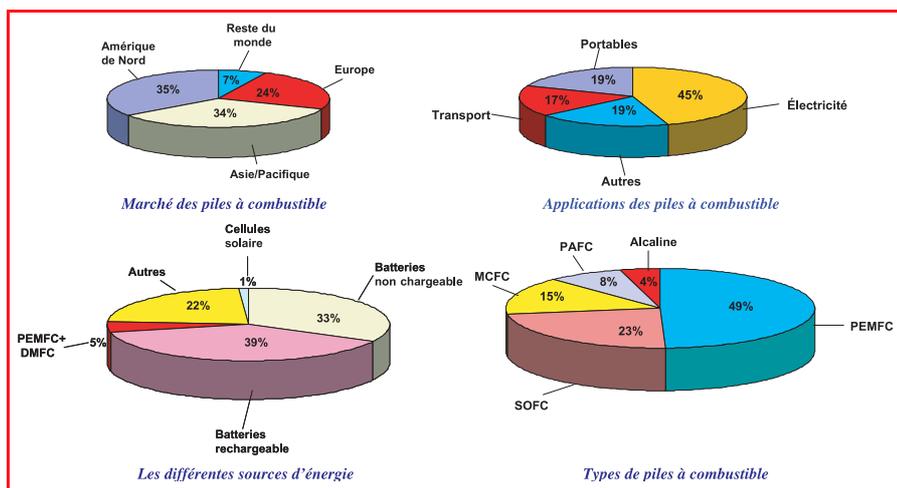


Figure 3 - Prévisions de marché des différentes sources d'énergie et de la place des piles à combustible pour les années 2010-2015.

DMFC : « direct methanol fuel cell » ; MCFC : « molten carbonate fuel cell » ; PAFC : « phosphoric acid fuel cell » ; PEMFC : « proton exchange membrane fuel cell » ; SOFC : « solid oxide fuel cell ».

sur le marché s'éloigne. Avec une prévision de mise sur le marché autour de 2010-2015, l'effort de R & D de la plupart des « grands chimistes » sur les PEMFC ne va guère au-delà d'une vieille technologie. Or, absence de nouveaux matériaux rime avec stagnation des générateurs commerciaux et *a fortiori*, avec difficulté d'émergence de nouveaux générateurs comme les PEMFC. Enfin, s'agissant de nouveaux concepts et de nouveaux matériaux, les scientifiques ont un rôle clef en matière d'innovation, de caractérisation et de compréhension et peuvent intervenir en collaboration avec un ou plusieurs des métiers, comme ce fut le cas dans plusieurs projets du réseau national Piles à combustible (PACo).

Une étude de marché commanditée en 2001 dans le cadre du projet ECOPAC [1] du réseau PACo situait les NT2E à l'horizon 2010 (figure 3). Il en ressort que l'essor des piles à combustible se produira sur trois pôles : États-Unis/Canada pour l'Amérique du Nord, Asie et Europe, avec un net avantage pour l'Asie et l'Amérique du Nord. Les prévisions pour les différents types d'applications les hiérarchisent selon 1) la production d'électricité 2) la traction électrique, et 3) l'électronique, les piles PEMFC y occupant la première position. Les prévisions sur l'évolution du marché de l'électronique portable montrent l'émergence de la pile à combustible, mais sa part resterait minoritaire. Un regard plus global sur ce marché invite à la modestie pour l'ensemble des NT2E, car même si la part de marché des batteries rechargeables, notamment lithium-ion, devrait nettement progresser entre 2000 et 2010, elle restera inférieure à celle des batteries non rechargeables.

NT2E : divergences et similitudes des batteries et PEMFC

D'un point de vue thermodynamique, les PEMFC (encadré 2) échangeant avec le milieu extérieur matière (gaz, H₂O liquide), chaleur et électricité, sont des systèmes ouverts alors que les batteries, qui ne sont pas sensées échanger de matière avec l'extérieur, peuvent être considérées comme des systèmes fermés. Le contenu énergétique de la batterie est stocké dans les électrodes alors que celui de la PEMFC est externe à la pile. De ce fait,

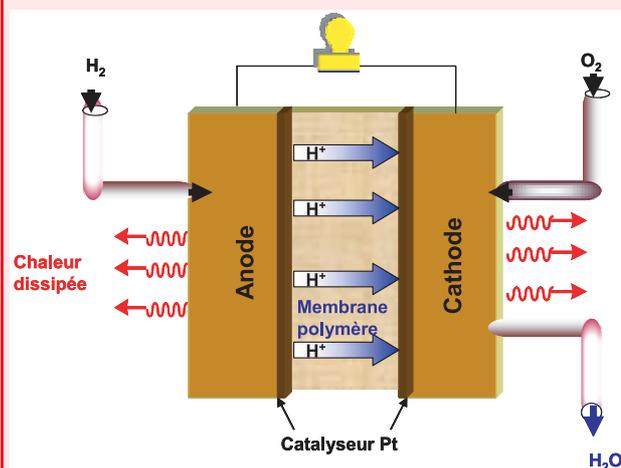
la première est sujette à autodécharge, mais pas la seconde. La recharge d'une PEMFC prendrait le temps d'un plein d'essence alors que la multiplication de charges rapides dégrade la batterie. Les deux types de générateur ont aussi des points communs : ils utilisent tous deux des molécules, sels ou macromolécules fluorés. Ainsi, dans les PEMFC comme dans les batteries au lithium, la contribution majeure à la résistance interne du générateur procède de l'électrolyte, conducteur exclusivement ionique. La conductivité d'un électrolyte de batterie ou de PEMFC dépend de la concentration en ions et de leur mobilité. Toutefois, la communauté scientifique et technologique doit être sensibilisée à l'importance de l'épaisseur d'électrolyte, un gain d'un facteur 100 sur la tenue mécanique agissant, à niveau de sécurité constant, sur la chute ohmique comme un gain de conductivité du même facteur. Des électrolytes nanocomposites utilisant des solutions de sel perfluoré en milieu polyéther ont permis ce gain [2].

Batteries au lithium

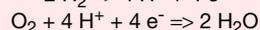
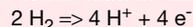
On distinguera deux types de batteries au lithium : les batteries lithium polymère à électrode négative de lithium

Encadré 2

Les piles à combustible PEMFC



Les réactions à l'anode et à la cathode sont respectivement :



Les piles à combustible à membrane, dites PEMFC, utilisent des catalyseurs à base de platine, sensibles à l'empoisonnement par le monoxyde de carbone.

Dans le schéma ci-dessus, les protons formés à l'anode sont véhiculés par l'eau à travers la membrane porteuse de groupes acides (généralement sulfoniques). Un assèchement côté anode de la membrane rend nécessaire l'humidification de l'hydrogène. Simultanément, la réaction électrochimique produit de l'eau à la cathode qui s'ajoute à celle véhiculant les protons. Si cette eau n'est pas évacuée, la pile court le risque d'être noyée.

métallique, et les batteries lithium-ion qui utilisent comme négative un composé d'insertion du lithium, souvent du graphite lithié. Les deux types de batteries recourent à des molécules fluorées.

Batterie lithium-polymère

Son avantage majeur tient à l'utilisation de lithium, le plus léger des métaux qui, avec environ -3 volts vs ENH (électrode normale à hydrogène), a le plus bas potentiel standard d'oxydation. La capacité massique du lithium métal # 3,8 Ah/g doit être en toute rigueur réévaluée en fonction de l'excès de lithium utilisé qui peut atteindre jusqu'à cinq fois la stœchiométrie. Les batteries non rechargeables à électrolyte liquide sont largement commercialisées, mais il n'y a pas de production de masse de batteries rechargeables à négative de lithium et à électrolyte liquide, car durée de vie et performances sont bien en deçà de celles des batteries lithium-ion.

En revanche, l'utilisation d'électrolytes polymères accroît considérablement durée de vie et performances des batteries, dites lithium-polymère. Inadaptées aux exigences du marché de l'électronique en raison de leurs faibles conductivités, elles sont par contre bien adaptées à la traction électrique ou à la fourniture d'électricité UPS (« uninterruptible power sources »).

Le terme d'électrolyte polymère, galvaudé et même souvent utilisé pour qualifier des gels, est source de confusion. Un électrolyte polymère, solution d'un sel dans un solvant macromoléculaire exempt de tout solvant moléculaire, doit répondre à une double exigence de stabilité thermomécanique et de forte conductivité ionique. Ces contraintes, de même qu'une instabilité au lithium métal, disqualifient les polymères fluorés. Aprotiques, les polyéthers auront de faibles AN (« accepteur number »), mais une forte valeur de DN (« donor number ») est plausible pour des polyéthers de type poly(oxyéthylène), POE, dont le pouvoir de solvation du cation Li^+ excède celui d'un éther-couronne comme le 12-crown-4 [3] (encadré 3). Une constante diélectrique autour de 5 et un faible AN imposent de sélectionner les sels de lithium d'acides très forts ou de superacides. Les sels non fluorés les plus conducteurs en solvant POE sont LiI et LiClO_4 . Si le premier est instable en oxydation, le second est susceptible d'explosion. Parmi les sels fluorés inorganiques, on recense des sels de type LiXF_n ($X = \text{As}, \text{B}, \text{P}, \text{Sb}$), LiSbF_6 n'étant pas utilisable car l'antimoine au degré d'oxydation +5 doit se réduire en +3. Plus généralement, tous ces sels sont susceptibles de libérer l'acide de Lewis correspondant selon $\text{LiXF}_n \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{XF}_{n-1}$ [4-5]. Or ces acides de Lewis, comme PF_5 ou BF_3 , dégradent les POE. Les sels organiques fluorés sont, pour la plupart, beaucoup plus stables.

On peut recenser quatre familles d'anions : les perfluorosulfonates $\text{R}_f\text{-SO}_3^-$, les perfluorosulfonimidures ($\text{R}_f\text{-SO}_2$) ($\text{R}'_f\text{-SO}_2\text{N}^-$), les carbanions $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_{3-n}\text{H}_n\text{C}^-$, avec $n=0$ ou 1, et les perfluorosulfonyl phénates. Elles ont en commun des substituants perfluorosulfonyl qui, exerçant un effet fortement électro-attracteur, diminuent la densité électronique et favorisent donc la

Encadré 3

Les électrolytes

La conductivité des électrolytes 1:1 utilisés dans les batteries au lithium et les PEMFC est proportionnelle à la concentration en ions et à leurs mobilités. La première, qui diffère de la concentration en sel, dépend de la dissociation, et donc de la constante diélectrique ϵ du solvant. L'affinité du solvant pour les anions et cations conditionne l'efficacité de la solvation des paires d'ions et ions libres. La solvation des cations procède d'une interaction donneur-accepteur, où la basicité de Lewis du solvant est déterminante, la basicité comparative des solvants usuels étant quantifiée par une échelle de « donor numbers » (DN). La solvation des anions est d'autant plus efficace que DN est grand. A l'inverse, c'est l'acidité de Lewis du solvant, exprimée par son « accepteur number » (AN), qui conditionne la solvation des anions. L'eau, véhicule du proton dans les PEMFC, a tout à la fois une forte ϵ et de forts AN et DN. Par contre, les mélanges de solvants moléculaires des batteries lithium-ion ont de fortes ϵ et d'assez forts DN ; mais, pour des raisons de stabilité en réduction, de faibles AN. Quant à la mobilité des ions, elle dépend de la viscosité du milieu et de leurs interactions avec les molécules de solvant.

dissociation du sel. Lorsque $\text{R}_f = \text{CF}_3$, le triflate de lithium est moins conducteur que le trifluorométhyl sulfonimidure de lithium, LiTFSI [6], sel dont la synthèse fut mise au point par Foropoulos *et al.* [7], ou que le carbanion tertiaire [8-9] initialement synthétisé par Turowsky *et coll.* [10]. Les calculs *ab initio* montrent que la délocalisation de la charge négative, essentielle en milieu aprotique, décroît dans l'ordre imidure > carbanion secondaire >> sulfonate [11]. Étendus aux paires d'ions A^-, Li^+ , ces calculs montrent que quel que soit l'anion, le cation Li^+ donne un complexe bidenté impliquant deux oxygènes (figure 4).

Ceci expliquerait, d'une part que la dureté absolue (« absolute hardness ») de l'anion imidure soit supérieure à celle de l'anion sulfonate et, d'autre part, sa plus grande stabilité en oxydation.

La performance d'un électrolyte ne doit pas s'évaluer sur la seule base de sa conductivité, σ , mais doit aussi prendre en compte le nombre de transport cationique t_+ , qui correspond à la part du courant transporté par le cation et est, de ce fait, compris entre 0 et 1. Un faible t_+ génère, sous polarisation électrique, d'importants gradients de concentration

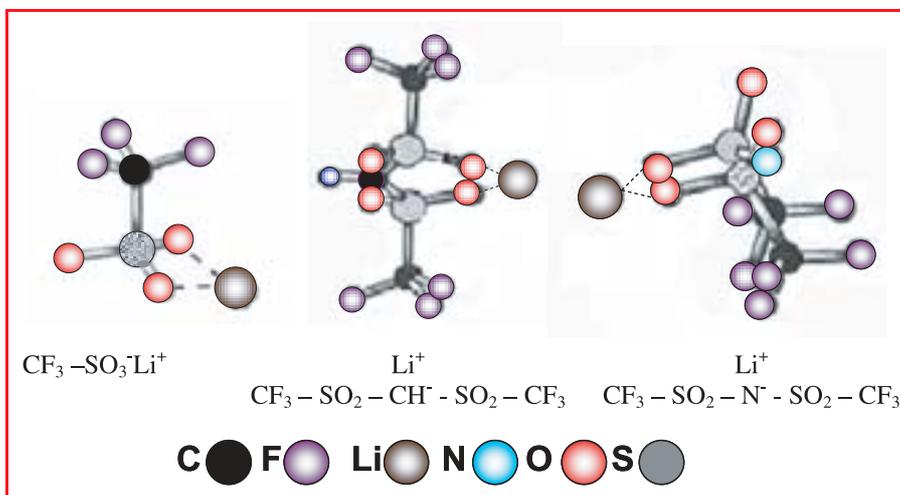


Figure 4 - Conformations stables pour différents sels de lithium.

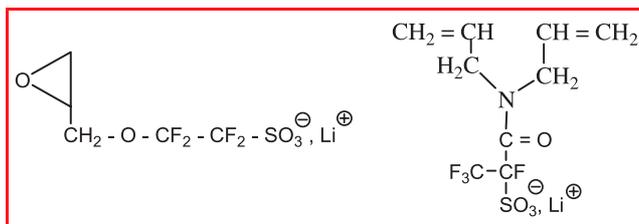


Figure 5 - Sels de lithium fluorés polymérisables.

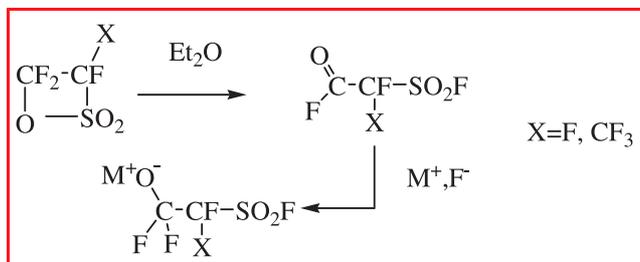


Figure 6 - Préparation d'alcoolates perfluorés.

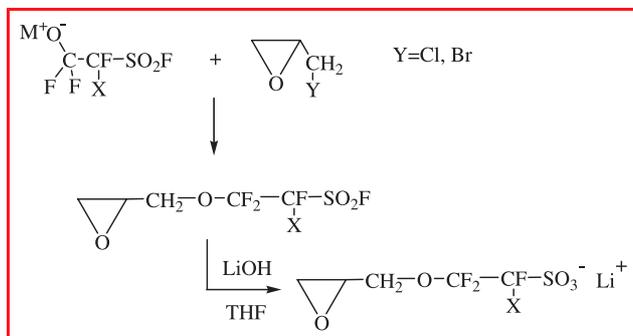


Figure 7 - Synthèse d'oxiranes perfluorosulfonés [13-14].

en sel néfastes aux performances de la batterie. Il est de fait plus pertinent pour comparer les électrolytes de se référer à leur conductivité cationique $\sigma_+ = \sigma_t^+$. Exception faite des perfluorosulfonates, des valeurs de t_+ nettement inférieures à 0,5 ont été déterminées pour de nombreux sels dissous dans des POE amorphes et réticulés [12]. Cette forte mobilité anionique, corollaire des faibles valeurs de t_+ , trouve son origine dans la faible affinité de polyéthers aprotiques pour l'anion, i.e. leur faible AN. La raison première du choix de carbanions et imidures volumineux tenait à leur aptitude à délocaliser la charge négative, mais on pouvait aussi en attendre une mobilité réduite. Paradoxalement, leurs t_+ sont pourtant parmi les plus faibles et leurs σ_+ maximales s'avèrent inférieures à celles obtenues avec LiI ou LiClO₄. Il apparaît que la taille des anions, tout au moins des anions flexibles, n'altère pas leur mobilité.

De fait, seule la fixation, *via* une liaison covalente, de l'anion sur un réseau tridimensionnel permet d'obtenir un conducteur unipolaire cationique $t_+ = 1$. Elle impose la synthèse de sels de superacides organiques ayant une fonction polymérisable, soit par ouverture de cycle, soit par polyaddition comme le montre la *figure 5*.

Ces sels sont préparés à partir des sultones de perfluoroalcène selon les procédés décrits ci-après.

Pour la fabrication des oxiranes perfluorosulfonés, le schéma réactionnel est le suivant : dans un premier temps, l'ouverture de la sultone, catalysée par divers nucléophiles, conduit à un isomère acyclique qui est un fluorure double d'acide carboxylique et sulfonique. Traité par du fluorure de césium ou d'argent, celui-ci donne un alcoolate perfluoré (*figure 6*). Celui-ci, qui est un nucléophile faible, peut réagir par substitution nucléophile sur l'épichlorhydrine ou l'épibromhydrine (*figure 7*) selon la réaction décrite par Gard *et coll.* [13]. Le fluorure de sulfonyle est converti en sel de lithium par traitement avec une suspension de LiOH dans le THF, la réaction étant quantitative [14].

La synthèse de l'amide portant la fonction perfluorosulfonate est réalisée à partir de l'isomère acyclique (*figure 8*). En exploitant la différence de réactivité entre les fluorures d'acide carboxylique et sulfonique, il est possible d'obtenir sélectivement l'amide carboxylique, l'obtention du sulfonate de lithium à partir du fluorure de sulfonyle s'effectuant selon le même procédé que précédemment.

La chimie macromoléculaire permet d'associer au sein des mêmes chaînes polymères l'unité monomère ionique à d'autres fonctionnalités. A titre d'exemple, le terpolymère (*figure 9*) réunit trois fonctions : ionique, de solvant macromoléculaire (conférée par les séquences polyéthers), et post-polymérisable par voie radicalaire qui permet, à travers la formation d'un réseau tridimensionnel, de garantir la tenue mécanique du film d'électrolyte et un t_+ unitaire.

Mais la perte de mobilité anionique conduit à une baisse de conductivité, les meilleures performances pour un électrolyte polymère totalement réticulé n'atteignant 0,1 mS/cm qu'à 87 °C [15].

De nombreux sels organiques à substituant oligoéther ont été proposés, en particulier pour diminuer la mobilité anionique et également pour plastifier des électrolytes polymères à base de POE. Mais la plupart des anions fixés en bout de chaîne des oligoéthers sont des alkyl ou arylsulfonates, peu conducteurs en milieu POE, des anions de superacides tels les perfluorosulfonates améliorant nettement la conductivité [16]. Des oligoéthers à anion perfluorosulfonimides ont aussi été synthétisés [17] et testés en milieu POE. Leur conductivité inférieure à celle de

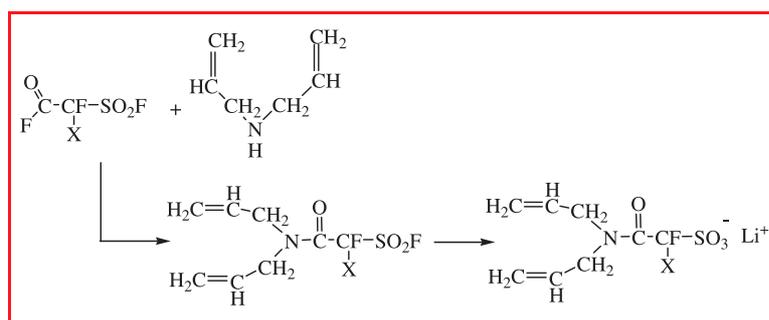


Figure 8 - Synthèse de diallyl amide perfluorosulfoné [13].

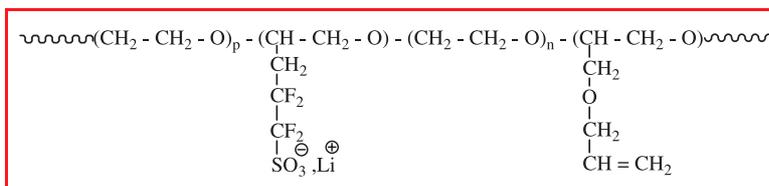


Figure 9 - Exemples d'ionomères multifonctionnels [15].

LiTFSI pourrait s'accompagner d'une augmentation de t_+ . Des anions perfluorés peuvent aussi être modifiés afin d'introduire des fonctionnalités additionnelles, comme des groupes polaires, pour induire localement une augmentation de la constante diélectrique [16], ou (et) des groupes éther pour interagir avec le cation Li^+ . De fortes conductivités cationiques ont été obtenues, en complexe avec des polyéthers réticulés amorphes, pour les deux sels dont les anions multifonctionnels sont représentés *figure 10*.

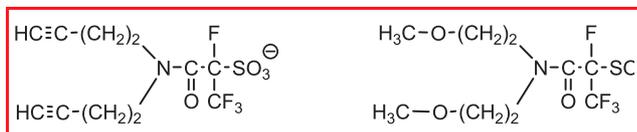


Figure 10 - Exemples d'anions multifonctionnels [16].

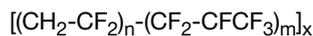
Domaine peu exploré, car impliquant des compétences en chimie organique du fluor et en synthèse macromoléculaire, les polyéthers à transport unipolaire cationique mériteraient un effort de recherche accru pour en améliorer les conductivités.

Batteries lithium-ion

Ces batteries, qui devraient être majoritaires sur le marché de l'électronique nomade à l'horizon 2010, doivent fonctionner à basse température, ce qui impose un électrolyte liquide. Alors que dans les batteries lithium-polymère, les molécules fluorées se limitent au sel de lithium, le spectre de composés fluorés utilisés en batteries lithium-ion est beaucoup plus large et inclut les polymères, les sels, les solvants et les additifs.

Polymères fluorés

Des polymères fluorés comme le polyfluorure de vinylidène PVdF ou des copolymères PVdF-HFP de VdF avec l'hexafluoropropène HFP, de formule :



$m=0$: PVdF, $m=1$: PVdF-HFP

interviennent dans la formulation de l'électrode positive, mais souvent aussi de la négative. Toute batterie à électrolyte liquide suppose l'utilisation soit d'un séparateur macroporeux, soit d'un polymère dense « gélifié » par l'électrolyte liquide. L'utilisation de séparateurs à base de polyoléfine de type polyéthylène et ou polypropylène est très répandue, mais la mauvaise affinité entre électrolytes polaires et séparateur apolaire se traduit par une perte significative de conductivité pouvant atteindre un facteur > 10 [18]. Dès 1973, Feuillade *et coll.* [19] préconisaient d'utiliser une version « gélifiée » pour réaliser des batteries au lithium en « film mince », et notamment un copolymère fluoré et réticulé de VdF [20]. Vingt ans plus tard, Tarascon *et coll.* brevetaient la batterie lithium-ion plastique [21]. Une voie médiane consiste à élaborer une membrane de PVdF macroporeuse par inversion de phase [22] dont le cliché montre une structure en dentelle (*figure 11*).

L'affinité entre l'électrolyte et le PVdF permet de limiter la perte de conductivité à un facteur < 4 [23], la bonne rétention de l'électrolyte dans la porosité permettant l'élaboration de batteries souples répondant au cahier des charges de l'application GSM et améliorant le fonctionnement des

batteries à charge rapide [24]. Toutefois, à l'inverse des séparateurs commerciaux à base de polyéthylène ou de polypropylène, la tenue mécanique de la membrane macroporeuse de PVdF est affectée par le gonflement de la phase polymère [25]. Un article de revue récent traite d'électrolytes associant des polymères fluorés [26].

Sels fluorés

De nombreux sels fluorés ont été proposés [27], mais pour l'heure, les sels ou mélanges de sels utilisés recourent massivement à l'utilisation de LiPF_6 , qui contribue à la formation d'une couche de passivation stable sur la négative indispensable à la longévité de la batterie. De plus, les électrolytes à base de LiPF_6 sont les plus conducteurs et le sel est l'un des moins coûteux. LiTFSI assure un haut niveau de conductivité aux électrolytes mais, tout comme le triflate de lithium, il provoque à 4 V vs Li/Li^+ une corrosion des collecteurs de courant en aluminium utilisés, côté positive. Pour y pallier, tout en conservant une fonction sulfonimide, il a été proposé de lui substituer le LiBETI bis(perfluoroéthylsulfonyl) imidure de lithium, $(\text{CF}_3-\text{CF}_2-\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ [28], ou des sels de type $(\text{CF}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ [29]. Le carbanion tertiaire $(\text{CF}_3-\text{SO}_2)_3\text{CLi}$ pourrait aussi être utilisé car comme avec le BETI, l'attaque du collecteur n'intervient qu'au-dessus de 4,3 V vs Li/Li^+ . D'autres sels sont rassemblés dans la *figure 12* [30-32].

La masse molaire, critère de choix des fabricants de batteries, et l'application « téléphone portable » qui tire les coûts vers le bas, défavorisent l'émergence de sels, dont la masse molaire et le coût sont nettement plus élevés que ceux de LiPF_6 .

Solvants et additifs fluorés

Des solvants fluorés ont été proposés pour augmenter la stabilité en oxydation des électrolytes, le point éclair et le point d'ébullition et améliorer leur tenue au feu [33-34]. Des additifs fluorés [35] ont été également proposés pour assurer la solvation des anions en solvants aprotiques. En interagissant avec l'anion, ils le ralentissent, ce qui améliore le transport cationique. A notre connaissance, ils n'ont été utilisés qu'en électrolyte liquide mais pourraient, sous réserve de leur stabilité avec le lithium métal, être étendus aux électrolytes polymères.

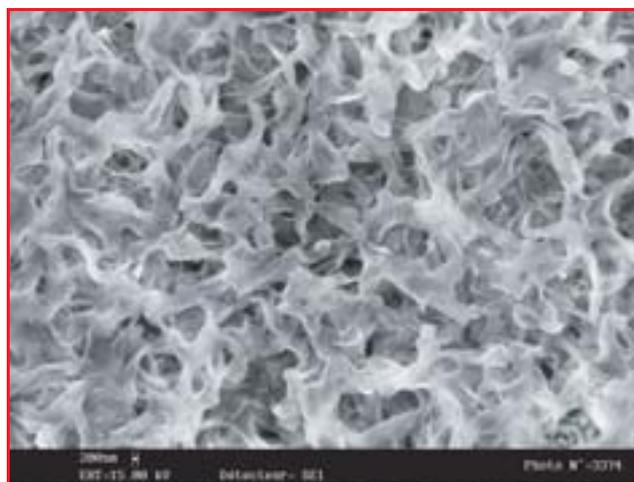


Figure 11 - Membrane de PVdF macroporeuse obtenue par inversion de phase [22].

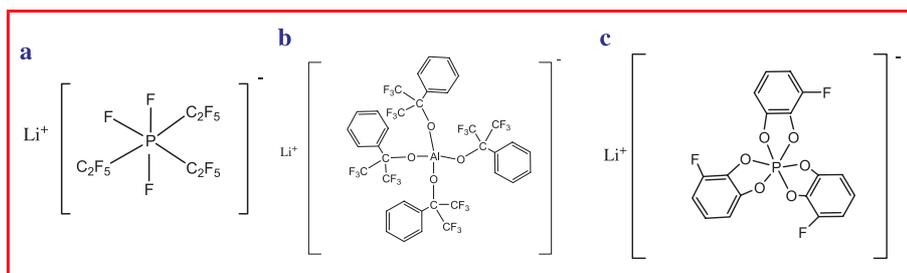


Figure 12 - Exemples de sels de lithium fluorés (a : [30], b : [31], c : [32]).

Piles à combustible PEMFC

La pile dite à méthanol direct (« direct methanol fuel cell ») n'est actuellement pressentie ni pour la production d'électricité, ni pour la traction ; mais des gains de performance, liés à des augmentations de température qui impliqueraient des améliorations de membrane, pourraient renouveler l'intérêt pour cette technologie qui a l'avantage de stocker un combustible liquide. Nous nous limiterons dans le cadre de cet article à la pile PEMFC.

Bien qu'à l'heure actuelle plusieurs verrous, en relation avec le coût de la PEMFC, soient bien identifiés, comme par exemple le coût des plaques bipolaires, des études effectuées pour le compte du DOE (Department Of Energy) [36] montrent que dans un contexte de production de masse, le coût global « matériaux » représenterait 70 à 80 % du coût de la PEMFC, avec une part importante due à l'AME (assemblage membrane-électrode). Ce numéro spécial incluant un historique relatif au Nafion® (voir l'article de P.R. Resnik), dont la formule est représentée dans la figure 13, nous ne l'aborderons donc pas en détail. Ce remarquable ionomère combine la stabilité thermomécanique conférée par le squelette polytétrafluoroéthylène et la présence de segments latéraux porteurs d'une fonction superacide, dont on peut attendre une forte aptitude à la dissociation. On connaît par ailleurs les limitations en température des membranes Nafion®, leur coût actuellement prohibitif mais qui pourrait baisser en cas de production de masse, et le questionnement relatif à la facilité de recyclage. Plus récemment, il a été publié que le Nafion® est lui aussi sensible à des dégradations qui procèdent d'attaques par des radicaux OH• sur les extrémités de chaîne qui, bien que ne reformant pas le monomère, s'apparenteraient à des dépolymérisations [37]. D'autres ionomères se rapprochant de la formule du Nafion® sont commercialisés comme le Flemion® d'Asahi Glass, le Fumion® de Fumatech et l'Hyflon® de Solvay, beaucoup plus hydrophile [38].

D'autres ionomères perfluorés, à fonction ionique sulfonimidure (figure 14) et non plus perfluorosulfonate, ont été proposés par Desmarteau *et al.* [39]. Les performances en conductivité sont améliorées, mais on peut s'interroger sur l'impact de cette chimie sur les coûts et sur la tenue thermo-mécanique des membranes.

Parmi les squelettes non plus perfluorés mais partiellement fluorés, on notera les polymères revendiqués par Ballard [40] (figure 15). La sensibilité aux oxydants et radicaux libres de la position benzylique du polystyrène est supprimée par sa fluoruration, mais la réactivité en polymérisation radicalaire du trifluoro-styrène est faible, ce qui devrait conduire à de faibles masses molaires et donc, à de médiocres propriétés mécaniques.

D'autres approches impliquant soit le greffage de groupes ioniques par modification chimique de copolymères VdF/HFP, soit la terpolymérisation de monomères fluorés sulfonés ou sulfonables après copolymérisation ont été récemment menées par Améduri *et coll.* [41] et Taguet [42].

Les membranes sont considérées comme le verrou principal de la technologie, et de nombreuses recherches sont financées pour trouver des substituts à l'ionomère de

référence, le Nafion® ; car même en utilisant celui-ci, la durée de vie des prototypes de PEMFC n'excède pas le millier d'heures en mode de fonctionnement discontinu, qui est celui de l'application traction. Pour s'affranchir d'une part des difficultés liées à la gestion de l'eau, d'autre part de la pollution des catalyseurs de platine par le monoxyde de carbone, enfin de la difficile gestion thermique d'une pile qui dissipe près de 50 % d'énergie sous forme de chaleur, les constructeurs automobiles préconisent des PEMFC fonctionnant à des températures supérieures à 130 °C. Privés d'eau, les ionomères (Nafion®, polymères aromatiques sulfonés et autres) deviennent quasiment des isolants à cette température. L'adjonction de charges hydrophiles ou/et conductrices protoniques au Nafion® permettrait de maintenir la conductivité et la tenue mécanique jusque vers 100-120 °C. Mais ce gain de température est insuffisant pour répondre au cahier des charges de la traction électrique. Seules des ruptures scientifiques et technologiques permettront de répondre à cette demande. Si l'on exclut une

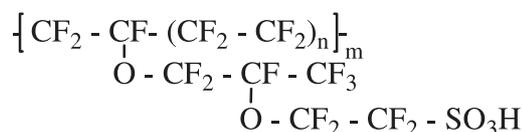


Figure 13 - Formule chimique du Nafion®.

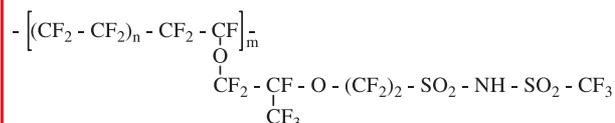


Figure 14 - Ionomère perfluoré à fonction ionique sulfonimidure [39].

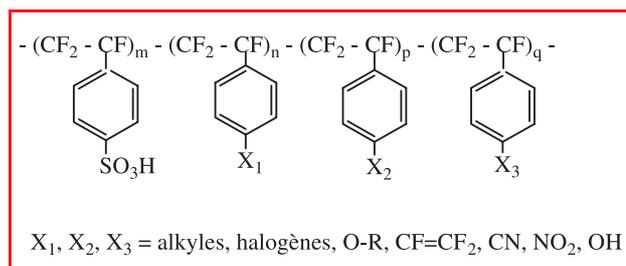


Figure 15 - Ionomère à base de polystyrène partiellement fluoré [40].

pressurisation des PEMFC permettant de maintenir l'hydratation des membranes au-dessus de 120 °C, il faudra inventer des conducteurs protoniques à l'état anhydre, fluorés, partiellement fluorés ou non fluorés, capables de fonctionner à haute température sur des milliers d'heures. C'est là l'un des objectifs du projet national CLIPPAC [43].

Un effort ciblé sur les membranes, de la chimie macromoléculaire jusqu'aux procédés de mise en œuvre, et sur l'optimisation de l'interface électrode/membrane s'avère donc incontournable. Une attention toute particulière doit être portée à la préparation des membranes (élimination de toutes traces d'acides utilisés pour le traitement de la membrane), et à la précision et reproductibilité des mesures de conductivité. Ainsi, une compilation d'une vingtaine de conductivités du Nafion 117 publiées, dans les mêmes conditions de température et d'humidité relative, révèle un écart de 1 000 % entre les valeurs extrêmes, et de nombreuses valeurs montrant un écart de près de 300 % autour d'une valeur moyenne [44].

Conclusions

Dans les NT2E ciblés par cet article, il y a de la place pour de nouveaux polymères, sels ou ionomères qui permettraient d'améliorer sensiblement les performances et la sécurité des générateurs. Les matériaux moléculaires et macromoléculaires fluorés sont, sinon incontournables, tout au moins très pertinents pour ces applications. Cela n'exonèrera pas la communauté scientifique et industrielle d'un effort de recherche orienté d'une part vers la mise au point de procédés de fabrication « propres », d'autre part sur des études de toxicité et de recyclage des produits. Longtemps parent pauvre des programmes nationaux et européens sur les PEMFC, les membranes polymères sont désormais prioritaires. Dans le domaine des matériaux pour batteries, l'accent est surtout mis sur la chimie du solide, en premier lieu les cathodes puis les anodes, les électrolytes étant moins largement étudiés. C'est dommage et pourtant les sujets de recherche ne manqueraient pas. Ainsi, quel serait l'impact d'un électrolyte à transport unipolaire cationique sur la croissance dendritique sur électrode de lithium métallique par rapport à un électrolyte classique à transport bipolaire (anion et cation) ? Qu'en serait-il des réactions d'insertion avec un électrolyte unipolaire cationique ? Ces types de recherches imposent d'associer des compétences en chimie du solide, en chimie macromoléculaire et en électrochimie. La communauté nationale, riche de talents, devrait s'en préoccuper...

Notes et références

- [1] ECOPAC du réseau PACo rassemblait trois industriels (SAGEM, BATSCAP, ERAS-Labo), quatre laboratoires universitaires (LEPMI, LMOPS, Laboratoire de Rhéologie, IMN), ainsi qu'un EPIC (établissement public à caractère industriel et commercial) (CEA Le Ripault).
- [2] a) Cavallé J.-Y., Dufresne A., Paillet M., Samir Azizi M.A.S., Alloin F., Sanchez J.-Y., Matériau à conduction ionique renforcé, son utilisation dans les électrodes et les électrolytes, Brevet FR2841255, Demande internationale PCT/FR03/01908, 2002 ; b) Azizi Samir M.A.S., Alloin F., Gorecki W., Sanchez J.-Y., Dufresne A., Nanocomposite polymer electrolytes based on poly(oxyethylene) and cellulose nanocrystals, *J. Phys. Chem. Part B*, 2004, 108, p. 10845.
- [3] Sylla S., Électrolytes polymères à conduction unipolaire cationique, Thèse INPG, Grenoble, 1992.
- [4] Armand M., Sanchez J.-Y., Gauthier M., Choquette Y., Polymeric materials for lithium batteries, *The Electrochemistry of Novel Materials, Frontiers in Electrochemistry*, J. Lipkowsky, P.N. Ross (eds), VCH Publishers, New York, 1994, p. 65.
- [5] Lemordant D., Blanchard F., Bossier G., Caillon-Caravanier M., Carré B., Chagnes A., Montigny B., Naejus R., Physicochemical properties of fluorine-containing electrolytes for lithium batteries, *Fluorinated Materials for Energy Conversion*, T. Nakajima, H. Groult (eds), Elsevier, Oxford, 2005, Chap. 7, p. 305.
- [6] Sylla S., Sanchez J.-Y., Armand M., Electrochemical study of linear and crosslinked POE-based polymer electrolytes, *Electrochim. Acta*, 1992, 37, p. 1699.
- [7] Foropoulos J., Desmarteau D.D., Synthesis, properties and reactions of bis(trifluoromethyl)sulfonyl imide, $(CF_3SO_2)_2NH$, *Inorg. Chem.*, 1984, 23, p. 3720.
- [8] Dominey L.A., Koch V.R., Blakley T.J., Thermally stable lithium salts for polymer electrolytes, *Electrochim. Acta*, 1992, 37, p. 1551.
- [9] Benrabah D., Baril D., Sanchez J.-Y., Armand M., Gard G., Comparative electrochemical study of new poly(oxyethylene)-lithium salt complexes, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1993, 89, p. 355.
- [10] Turowsky L., Seppelt K., Tris[(trifluoromethyl)sulfonyl]methane, $HC(SO_2CF_3)_3$, *Inorg. Chem.*, 1988, 27, p. 2135.
- [11] a) Benrabah D., Arnaud R., Sanchez J.-Y., Perfluorosulfonate-polyether based single ion conductors, *Electrochim. Acta*, 1995, 40, p. 2437 ; b) Arnaud R., Benrabah D., Sanchez J.-Y., Theoretical study of CF_3SO_3Li , $(CF_3SO_2)_2NLi$, and $(CF_3SO_2)_2CHLi$ ion pairs, *J. Phys. Chem. B*, 1996, 100, p. 10882.
- [12] a) Watanabe M., Nishimoto A., Effects of network structures and incorporated salt species on electrochemical properties of polyether-based polymer electrolytes, *Solid State Ionics*, 1995, 79, p. 306 ; b) Alloin F., Benrabah D., Sanchez J.-Y., Comparative ion transport in several polymer electrolytes, *J. Power Sources*, 1997, 68, p. 372.
- [13] Armand M., Sanchez J.-Y., Sylla S., Monomères dérivés de sultones perhalogénées et polymères obtenus à partir de ces monomères, Brevet français n° 92.02027, 21 février 1992.
- [14] Chen L.F., Mohtasham J., Gard G.L., New polyfluoroalkoxysulfonyl fluorides, *J. of Fluorine Chem.*, 1990, 46(1), p. 21.
- [15] Benrabah D., Sylla S., Alloin F., Sanchez J.-Y., Armand M., Perfluorosulfonate polyether based single ion conductors, *Electrochim. Acta*, 1995, 40, p. 2259.
- [16] Ollivrin X., Alloin F., Le Nest J.F., Benrabah D., Sanchez J.-Y., Lithium organic salts with extra functionalities, *Electrochim. Acta*, 2003, 48, p. 1961.
- [17] Mandal B.K., Filler R., New fluorine-containing plasticized low lattice energy lithium salt for plastic batteries, *J. of Fluorine Chem.*, 2005, 126, p. 845.
- [18] Dijan D., Étude et développement de séparateurs pour une nouvelle architecture de batteries Li-ion à charge rapide, Thèse INPG, Grenoble, 2005.
- [19] Feuillade G., Cheneaux B., Perche P., Electrochemical thin-layer elements, 1973, Brevet FR 2230091.
- [20] Feuillade G., Perche P., Ion-conductive macromolecular gels and membranes for solid lithium cells, *J. Appl. Electrochem.*, 1975, 5, p. 63.
- [21] a) Godz T., Schmutz C.N., Tarascon J.-M., Rechargeable lithium intercalation battery with hybrid polymeric electrolyte, US Patent 5296318, 1994 ; b) Tarascon J.-M., Godz T., Schmutz C.N., Shokoohi F., Warren P.C., Performance of Bellcore's plastic rechargeable Li-ion batteries, *Solid State Ionics*, 1996, 86, p. 49.
- [22] a) Boudin F., Thèse, Paris 6, 1999 ; b) Boudin F., Andrieu X., Jehoulet C., Olsen I.L., Microporous PVdF gel for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 1999, 81-82, p. 801.
- [23] Saunier J., Alloin F., Sanchez J.-Y., Caillon G., Thin and flexible lithium-ion batteries: investigation of polymer electrolytes, *J. of Power Sources*, 2003, 119-121, p. 454.
- [24] Martinet S., Dijan D., Lignier H., Sanchez J.-Y., Séparateur polymère pour accumulateur au lithium, Dépôt FR n°04 51059, 2004.
- [25] a) Saunier J., Alloin F., Sanchez J.-Y., Barrière B., Plasticized microporous poly(vinylidene fluoride) separators for lithium-ion polymer batteries. I: Swelling behavior of dense membranes with respect to a liquid electrolyte. Characterisation of the swelling equilibrium, *J. of Polym. Science, Part B: Polym. Phys.*, 2004, 42, p. 532 ; b) Saunier J., Alloin F., Sanchez J.-Y., Barrière B., Plasticized microporous poly(vinylidene fluoride) separators for lithium-ion batteries. II: Poly(vinylidene fluoride) dense membrane swelling in a liquid electrolyte. Characterisation of the swelling kinetics, *J. of Polym. Science, Part B: Polym. Phys.*, 2004, 42, p. 544.
- [26] Sanchez J.-Y., Alloin F., Saunier J., PVdF based polymers for lithium batteries, *Fluorinated Materials for Energy Conversion*, T. Nakajima, H. Groult (eds), Elsevier, 2005, Chap. 14, p. 305.
- [27] Geiculescu O.E., Creager S.E., Desmarteau D.D., Fluorinated electrolytes based on lithium salts of strong Bronsted acids, *Fluorinated Materials for Energy Conversion*, T. Nakajima, H. Groult (eds), Elsevier, 2005, Chap. 10, p. 223.
- [28] Kita F., Sakata H., Sinomoto S., Kawakami A., Kamizori H., Sonoda T., Nagashima H., Nie J., Pavlenko N.V., Yagupolskii Y.L., Characteristics of the electrolyte with fluoro organic lithium salts, *J. Power Sources*, 2000, 90, p. 27.
- [29] Kita F., Kawakami A., Nie J., Sonoda T., Kobayashi H., On the characteristics of electrolytes with lithium imide salts., *J. Power Sources*, 1997, 68, p. 307.
- [30] Barthel J., Buestrich R., Gores H.J., Schmidt M., Wuhr M., A new class of electrochemically and thermally stable lithium salts for lithium battery electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, 1997, 144, p. 3866.
- [31] Tsujikawa S., Nolan B.G., Takase H., Fauber B.P., Strauss S.H., Conductivities and electrochemical stabilities of lithium salts., *J. Electrochem. Soc.*, 2004, 151, p. A1418.

- [32] Nanbu N., Tsuchiya K., Shibasaki T., Sasaki Y., Lithium tris[3-fluoro-1,2-benzenediolato(2-)-O,O] phosphate as a novel lithium salt for lithium battery electrolytes, *Electrochem. and Solid-State Letters*, **2002**, 5, p. A202.
- [33] Smart M.C., Ratnakumar B.V., Ryan-Mowrey V.S., Surampudi S., Prakash G.K.S., Hu J., Cheung I., Improved performance of lithium-ion cells with the use of fluorinated carbonate-based electrolytes, *J. Power Sources*, **2003**, 119-121, p. 359.
- [34] Takehara M., Watanabe S., Nanbu N., Ue M., Sasaki Y., Synthesis of fluorinated dimethyl carbonates by direct fluorination, *Synthetic Communications*, **2004**, 34, p. 1367.
- [35] McBreen J., Lee H.S., Yang X.Q., Sun X., New approaches to the design of polymer and liquid electrolytes for lithium batteries. *J. Power Sources*, **2000**, 89, p. 163.
- [36] Carlsson E.J., Kopf P., Sinha J., Sriramulu S., Yang J., Cost analysis of PEM fuel cell systems for transportation, dec. **2005**, Subcontract Report NREL/SR-560-39104.
- [37] Curtin D.E., Lousenberg R.D., Henry T.J., Tangeman P.C., Tisa M.E., Advanced materials for improved PEMFC performance and life, *J. Power Sources*, **2004**, 131, p. 41.
- [38] Arcella V., Troglia C., Ghielmi A., Hyflon ion membranes for fuel cells, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2005**, p. 7646.
- [39] Appleby A.J., Velev O.A., Leheloco J.-G., Parthasarthy A., Srinivasan S., Desmarteau D.D., Gillette M.S., Ghosh J.K., Polymeric perfluoro bis-sulfonimides as possible fuel cell electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, **1993**, 140, p. 109.
- [40] Wei J., Stone C., Steck A.E., Copolymers of trifluorostyrene and substituted trifluorostyrene and ion-exchange membranes formed therefore, US Patent 5,422,411, **1995**.
- [41] Souzy R., Améduri B., Functional fluoropolymers for fuel cell membranes, *Fluorinated Materials for Energy Conversion*, T. Nakajima, H. Groult (eds), Elsevier, **2005**, Chap. 21, p. 469.
- [42] Taguet A., Greffage d'amines et de phénates sur des copolymères fluorés pour l'élaboration de membranes électrolytes pour piles à combustible, Thèse Université Montpellier 2, **2005**.
- [43] CLIPPAC, PAN-H, réunit les laboratoires LACCO (UMR 6503), SERCOF (UMR 5181), LMOPS (UMR 5041), LEPMI (UMR 5631), Rhéologie (UMR 5520), BPM (UMR 6522), RMN en milieu orienté (UMR 8074), LI2C (UMR 7612) et la PME ERAS Labo.

- [44] Iojoiu C., Genova-Dimitrova P., Maréchal M., Sanchez J.-Y., Chemical and physicochemical characterizations of ionomers, *Electrochim. Acta*, **2006**, 51, p. 4789.



C. Iojoiu



F. Alloin



J.-Y. Sanchez

Cristina Iojoiu est chercheur CNRS (chimiste des polymères), **Fannie Alloin** est chercheur CNRS (électrochimiste), et **Jean-Yves Sanchez** est professeur au Laboratoire d'électrochimie et de physicochimie des matériaux et des interfaces (LEPMI), Saint-Martin-d'Hères*.

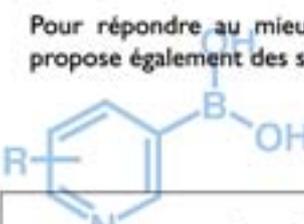
* LEPMI, UMR 5631 CNRS-INPG-UJF, BP 75. 38402 Saint-Martin-d'Hères Cedex.
Courriels :
Christina.ijoiu@enseeg.inpg.fr
Fannie.alloin@lepmi.inpg.fr
Jean-Yves.Sanchez@enseeg.inpg.fr



BORO CHEM
boron building blocks for chemists

BoroChem conçoit et fabrique des molécules organo-borées rares destinées aux équipes de RID (chimie, pharmacochimie, agrochimie, ...). Son catalogue de produits chimiques présente près de 400 références.

Pour répondre au mieux à vos besoins, BoroChem propose également des solutions sur mesure.



BoroChem SAS
Immeuble Emergence
7, rue Alfred Kastler - 14000 CAEN
Tél. : 02 31 94 50 73

Demandez notre catalogue complet sur : info@borochem.fr
Visitez notre site : www.borochem.fr