

Les liquides ioniques, des électrolytes innovants pour sécuriser les batteries lithium-ion

Léa Chancelier, Catherine C. Santini, Alpha-Oumar Diallo, Guy Marlair et Thibaut Gutel

Résumé Les batteries lithium-ion dominent le marché des appareils nomades, mais sont susceptibles de poser des problèmes de sécurité à cause de la présence de l'électrolyte, constitué de carbonates inflammables et volatils. Pour sécuriser ces batteries, des liquides ioniques (LI) sont étudiés comme électrolytes. Ce sont des sels présentant une grande stabilité thermique et réputés non inflammables. Mais peu de données sont disponibles sur leur comportement en situations abusives (surchauffe, feu, surcharge...). Cet article présente la comparaison des stabilités thermiques d'électrolytes à base de deux LI et de carbonates. Ces LI se révèlent stables jusqu'à 300 °C et très peu combustibles. Cependant, la formation de gaz toxiques ou inflammables lors de la combustion est à prendre en compte selon les applications visées. Ces premiers résultats permettent de soutenir que les liquides ioniques constituent une voie prometteuse pour améliorer la sécurité des batteries.

Mots-clés Lithium-ion, batterie, électrolyte, sécurité, liquide ionique, stabilité thermique.

Abstract **Ionic liquids: innovating electrolytes for safer lithium-ion batteries**

Lithium-ion batteries are dominating nomad devices market, thus their safety must more than ever be carefully studied. Accordingly, replacing actual electrolytes (flammable and volatile carbonate mixtures) by hardly flammable and nonvolatile ionic liquids (IL) could be safer. However, little examination of the stability of ionic liquids under abuse conditions (fire, shortcut, overcharge...) was reported. This work investigates thermal stability of electrolytes based on carbonates and two IL. These IL are stable up to 300°C and are weakly combustible. However combustion tests revealed the emission of toxic or flammable species, requiring specific attention depending on the application. Based on this work, these IL-based electrolytes can be considered safer than carbonates and contribute to safety improvement in batteries.

Keywords Lithium-ion, battery, electrolyte, safety, ionic liquid, thermal stability.

Le stockage de l'énergie est au cœur des enjeux de notre société, notamment avec l'essor des énergies renouvelables et des véhicules électriques. Du fait de leurs performances, les batteries de technologie lithium-ion sont actuellement les plus utilisées, notamment pour les appareils nomades (63 % du marché mondial). Si leur dangerosité reste limitée pour des appareils de petite taille, elles peuvent poser

des problèmes de sécurité pour des applications telles que les véhicules électriques. Ces accumulateurs doivent en effet pouvoir résister à des situations de surchauffe, surcharge, sur-décharge ou choc.

Les batteries lithium-ion stockent de l'électricité par insertions-désinsertions successives des ions lithium dans chaque matériau d'électrode (figure 1) [1]. L'électrode positive est

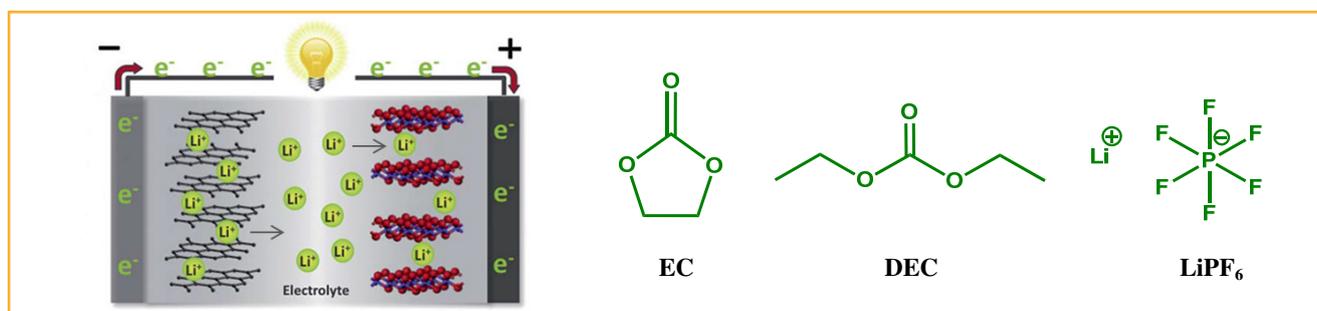


Figure 1 - À gauche : schéma d'une batterie en décharge ; à droite : carbonate d'éthylène (EC), carbonate de diéthyle (DEC) et hexafluorophosphate de lithium (LiPF₆). L'électrolyte utilisé ici, noté [EC:DEC][LiPF₆], est un mélange équi-volumique de DEC et EC contenant 1 mol·L⁻¹ de LiPF₆.

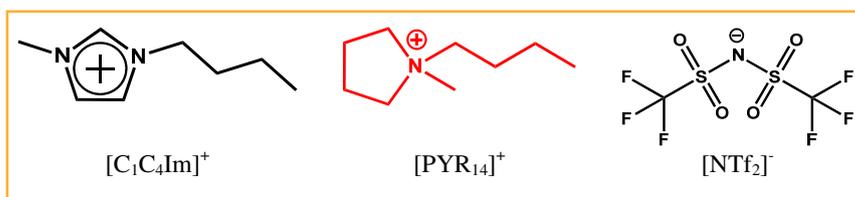


Figure 2 - Les cations 1-butyl-3-méthylimidazolium $[C_1C_4Im]^+$, 1-butyl-1-méthylpyrrolidinium $[PYR_{14}]^+$, et l'anion $[NTf_2]^-$. Les électrolytes, contenant $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de sel de lithium $LiNTf_2$, sont notés $[cation][Li][NTf_2]$.

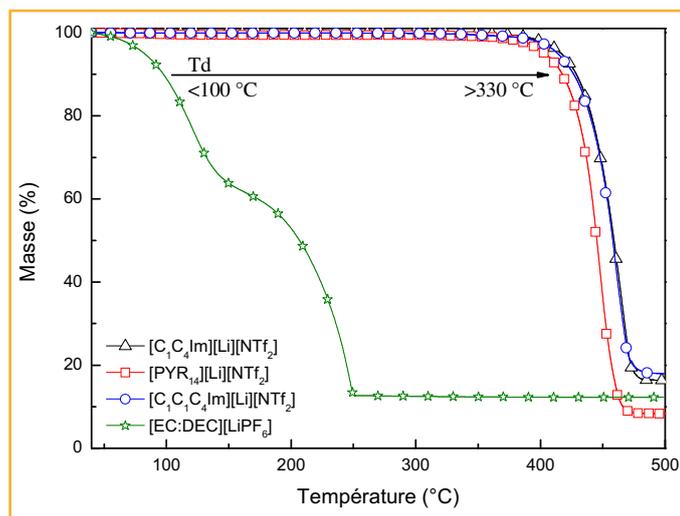


Figure 3 - Profils de stabilité thermique établis par ATG entre 30 et 500 °C pour $[EC:DEC][LiPF_6]$ (Td : 50 °C), $[C_1C_4Im][Li][NTf_2]$ (Td : 357 °C) et $[PYR_{14}][Li][NTf_2]$ (Td : 339 °C).

Échantillons de 10 mg ; vitesse de chauffe de $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sous argon ; creusets en aluminium scellés.

généralement un oxyde métallique utilisant des métaux de transition tels que le cobalt, le fer, le nickel ou le manganèse. L'électrode négative est la plupart du temps du graphite. Ces deux électrodes sont séparées par un isolant électronique, imbibé d'une solution conductrice ionique appelée électrolyte. Pendant l'utilisation (décharge), les ions Li^+ s'insèrent dans l'électrode positive, générant un flux d'électrons dans le circuit extérieur, qui alimente l'appareil connecté. Lors de la recharge, un courant est imposé pour forcer la migration des ions lithium vers l'électrode négative. L'alternance de charges et décharges est appelée cyclage électrochimique.

L'électrolyte est constitué de mélanges de carbonates (figure 1), qui solubilisent bien le sel de lithium et fournissent de bonnes performances électrochimiques. Cependant ces liquides volatils et inflammables peuvent mener à des problèmes de sécurité (incendie, explosion...). Pour les remplacer, certains sels fondus appelés liquides ioniques (LI) (sels fréquemment liquides à température ambiante) sont des candidats potentiels, pouvant présenter de bonnes performances [2-5]. Ils sont composés d'un cation souvent issu d'une amine et d'un anion généralement fluoré, et présentent une bonne conductivité ionique. Les LI sont liquides sur une large gamme de température [6], jusqu'à leur décomposition (et non leur ébullition), qui se produit généralement à une température élevée. De plus, ils possèdent une pression de vapeur saturante négligeable, ce qui leur confère une faible inflammabilité [7] et les rend plus sécuritaires.

Cet aspect de sûreté des LI est un argument souvent avancé [8], mais peu soutenu par des expériences probantes. Les travaux menés dans le cadre de ces recherches visent à

comprendre leur comportement lorsqu'ils sont soumis à des conditions dites abusives, telles qu'un échauffement de la batterie, un feu, une surcharge, un choc, etc.

Stabilité thermique des électrolytes

Parmi les plus utilisés, les cations imidazolium et pyrrolidinium combinés à l'anion fluoré bis(trifluorométhanesulfonyl) imide $[NTf_2]^-$ ont été sélectionnés (figure 2). Ces LI, dont la synthèse et la purification sont maîtrisées, présentent une haute stabilité thermique et des propriétés physico-chimiques adaptées à leur utilisation en batteries (viscosité, conductivité).

La détermination de la température de décomposition (Td) par analyse thermogravimétrique (ATG) est couramment utilisée pour déterminer la stabilité thermique des LI. Il s'agit de suivre la décomposition de l'échantillon (révélée par une perte de masse) pendant une montée en température dans des conditions contrôlées (atmosphère, rampe de chauffe). Suivant les paramètres expérimentaux utilisés, les valeurs de Td pour un même produit varient de plus de 100 °C. Une analyse critique des données de la littérature nous a menés à définir une procédure normalisée, permettant d'obtenir des résultats reproductibles et comparables. Ces électrolytes ont des températures de décomposition supérieures de 200 °C à celle des carbonates (figure 3).

Néanmoins, l'ATG ne permet pas d'identifier les produits de décomposition. Les deux électrolytes $[C_1C_4Im][Li][NTf_2]$ et $[PYR_{14}][Li][NTf_2]$ ont été traités sous vide deux heures à 350 °C et analysés. Pour les deux solutions, des hydrocarbures gazeux inflammables (butènes) issus de l'élimination des chaînes alkyles cationiques ont été identifiés par spectrométrie de masse, résonance magnétique nucléaire et chromatographie en phase gazeuse (figure 4). La décomposition de l'anion, contenant du fluor et du soufre, a mené à la formation d'espèces toxiques telles que de l'acide fluorhydrique et le dioxyde de soufre [9].

Comportement en combustion des électrolytes

Le comportement au feu de ces électrolytes a été également testé. Les chaleurs de combustion et les délais

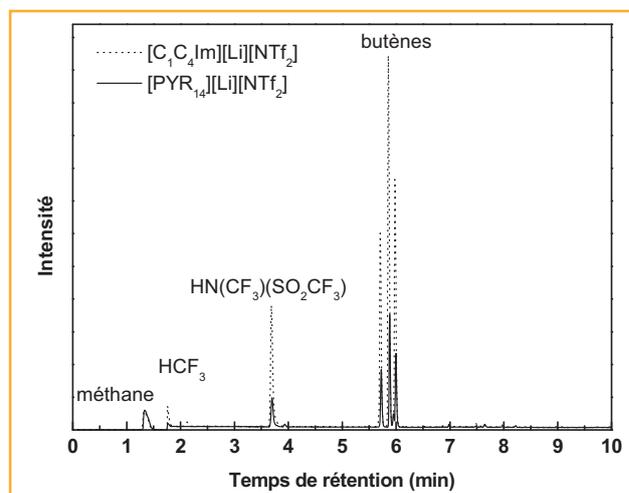


Figure 4 - Analyse par chromatographie des constituants de la phase gaz issue de la décomposition thermique des électrolytes.

Tableau - Comportement au feu des différents électrolytes.

	$[C_1C_4Im][Li][NTf_2]$	$[PYR_{14}][Li][NTf_2]$	$[EC:DEC][LiPF_6]$ [10]
Délai d'inflammation (min)	5	5,5	0,5
Chaleur de combustion ($MJ \cdot kg^{-1}$)	7,7	8,2	15,2

d'inflammation de chaque électrolyte ont été déterminés par calorimétrie incendie (norme ISO 12 136), confirmant que ces LI ont une faible inflammabilité, en particulier celui basé sur l'imidazolium. Le délai d'inflammation est d'environ cinq minutes pour les électrolytes basés sur les LI, alors qu'il est de trente secondes pour les carbonates (voir *tableau*). Une fois leur combustion amorcée, les électrolytes à base de LI dégagent presque deux fois moins de chaleur (~ 8 vs $14 MJ \cdot kg^{-1}$). À titre de comparaison, la chaleur de combustion du bois est de $15 MJ \cdot kg^{-1}$.

Conclusion

Les électrolytes formés par dissolution de $1 mol \cdot L^{-1}$ de $LiNTf_2$ au sein de $[C_1C_4Im][NTf_2]$ et $[PYR_{14}][NTf_2]$ présentent une grande stabilité thermique comparés aux carbonates $[EC:DEC][LiPF_6]$, avec des températures de décomposition supérieures à $300^\circ C$. Les produits dérivés de l'imidazolium sont les plus stables comparés aux dérivés du pyrrolidinium. Ces deux LI sont des espèces très peu combustibles, avec un délai d'inflammation supérieur à cinq minutes (augmenté d'un facteur 10 par rapport aux électrolytes classiques). La formation de gaz toxiques ou inflammables lors de la combustion est néanmoins à prendre en compte selon les applications visées. La recherche d'anion moins toxique, sans fluor, doit notamment être menée. Ces premiers résultats démontrent que les liquides ioniques constituent une voie prometteuse pour améliorer la sécurité des batteries.

Les auteurs remercient le docteur Sophie Mailley (CEA) et le professeur Christophe Len (ESCOM) pour leur contribution à ce travail.

Références

- [1] Tarascon J.M., Vers des accumulateurs plus performants, *L'Act. Chim.*, **2002**, 251, p. 130.
- [2] Lewandowski A. *et al.*, Ionic liquids as electrolytes for Li-ion batteries: An overview of electrochemical studies, *J. Power Sources*, **2009**, 194, p. 601.
- [3] Armand M. *et al.*, Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future, *Nat. Mater.*, **2009**, 8, p. 621.
- [4] MacFarlane D.R. *et al.*, Energy applications of ionic liquids, *Energy Environ. Sci.*, **2014**, 7, p. 232.
- [5] Balducci A. *et al.*, Development of safe, green and high performance ionic liquids-based batteries (ILLIBATT project), *J. Power Sources*, **2011**, 196, p. 9719.
- [6] Ohno H., *Electrochemical Aspects of Ionic Liquid*, 2nd Ed., Wiley, **2011**.
- [7] Diallo A.O. *et al.*, Revisiting physico-chemical hazards of ionic liquids, *Sep. Purif. Technol.*, **2012**, 97, p. 228.
- [8] Galinski M. *et al.*, Ionic liquids as electrolytes, *Electrochim. Acta*, **2006**, 51, p. 5567.
- [9] Chancellor L. *et al.*, Targeting adequate thermal stability and fire safety in selecting ionic liquid-based electrolytes for energy storage, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, 16, p. 1967.
- [10] Eshetu G.G. *et al.*, Fire behavior of carbonates-based electrolytes used in Li-ion rechargeable batteries with a focus on the role of the $LiPF_6$ and $LiFSI$ salts, *J. Power Sources*, **2014**, 269, p. 804.



L. Chancellor

Léa Chancellor (*auteur correspondant*) est docteurante au CNRS-C2P2¹ et au CEA-LITEN².

Catherine C. Santini est directrice de recherche émérite au CNRS-C2P2¹.

Alpha-Oumar Diallo est docteur à l'INERIS³ et à l'ESCOM⁴.

Guy Marlair est ingénieur, HDR et référent technique à l'INERIS³.

Thibaut Gutel est ingénieur-docteur au CEA-LITEN².

¹ UMR 5265 CNRS, C2P2, Bât. 308F, CPE Lyon, 43 bd du 11 Novembre 1918, F-69100 Villeurbanne.

² CEA, LITEN, 17 rue des Martyrs, F-38054 Grenoble.

³ INERIS, BP 2, F-60550 Verneuil-en-Halatte.

⁴ UTC-ESCOM, EA 4297, BP 20529, F-60205 Compiègne.

Courriels : lea.chancellor@univ-lyon1.fr ; catherine.santini@univ-lyon1.fr ; cridiou@gmail.fr ; guy.marlair@ineris.fr ; thibaut.gutel@cea.fr

depuis 1988,
l'expérience
au service
de l'édition.

nous organisons
votre communication

- éditeur conseil
- régie publicitaire
- événements professionnels
- ...

la gratuité de
vos ouvrages

un studio de
design intégré

maquette, mise en page,
fabrication, impression,
édition, routage.

RÉGISSEUR
DE
L'ACTUALITÉ
CHIMIQUE

edif
les éditions d'ledefrance

edif 102 av Georges Clemenceau 94700 Maisons-Alfort
TEL : 01 43 53 64 00 - FAX : 01 43 53 48 00
edition@edif.fr - www.edif.fr