

# Les électrolytes polymères gélifiés

## De la batterie à la microbatterie au lithium

Victor Chaudoy, Fouad Ghamouss et François Tran Van

**Résumé** Aujourd'hui, les batteries au lithium dominent le marché des systèmes de stockage électrique dans les appareils portables et pour le transport. Mais de nombreux problèmes récurrents posent une question essentielle sur leur sécurité : électrolytes inflammables, risque de fuites, explosion, feu. L'utilisation d'électrolytes confinant un liquide ionique (électrolytes polymères gélifiés, EPG) est une des solutions proposées. Par ailleurs, l'apparition de nouveaux systèmes autonomes miniaturisés implique le développement de nouvelles batteries minces (microbatteries). Les systèmes existants utilisent un électrolyte inorganique nécessitant une mise en forme longue et onéreuse. Pour palier ces problèmes, l'utilisation d'un EPG déposé en couche mince semble être une alternative prometteuse.

**Mots-clés** **Électrolyte polymère gel, liquide ionique, batteries au lithium, microbatteries.**

**Abstract** **Gel polymer electrolyte: from the battery to the lithium microbattery**

Today, lithium based batteries are used in most of the portable electronic devices and as power sources for electric vehicles. In such systems, the use of gel polymer electrolyte (GPE) instead of flammable liquid electrolytes is an effective way to overcome the safety concern of lithium-based batteries. GPEs are a class of electrolytes that are consisting of a liquid phase confined in a polymeric matrix. Herein, GPE prepared using a polymeric matrix and room temperature ionic liquid (RTIL) is used as electrolyte and separator in lithium-based batteries.

**Keywords** **Polymer electrolyte, room temperature ionic liquid, lithium batteries, microbatteries.**

Avant la découverte et la maîtrise de l'intercalation réversible des ions lithium dans le graphite, aujourd'hui exploitée dans les accumulateurs lithium-ion, les premiers accumulateurs utilisaient une anode au lithium métallique. En effet, le potentiel très négatif (- 3,05 V vs. ENH) et la faible masse molaire ( $6,939 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) du lithium laissaient présager des accumulateurs de densité d'énergie particulièrement élevée [1]. Malheureusement, lors des opérations de décharge (dissolution du Li)/charge (déposition de Li) des accumulateurs au lithium, la formation de dendrites peut provoquer le court-circuit de l'accumulateur et entraîner ainsi des problèmes de sécurité importants. L'électrolyte liquide utilisé dans l'accumulateur ne permet pas toujours une croissance homogène du lithium sur l'électrode lors de la recharge.

Avec la découverte du phénomène de conduction des cations alcalins par le poly(oxyde d'éthylène), M. Armand *et coll.* [2] ont envisagé de remplacer l'électrolyte liquide des accumulateurs au lithium par un mélange POE/sel supprimant la formation de dendrites. Le POE est un polymère de type semi-cristallin [3] dont le motif oxyde d'éthylène possède un pouvoir dissociant vis-à-vis du sel de lithium et solvatant les ions  $\text{Li}^+$  grâce aux atomes d'oxygène qui assurent ainsi la conduction ionique [4]. Cependant, la conductivité ionique de ces électrolytes est relativement faible à température ambiante (typiquement de l'ordre de  $10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  [5]) du fait de la cristallinité du POE. Toutefois, la fusion des phases cristallines à partir de 60 °C permet aux

électrolytes « secs » d'atteindre des conductivités ioniques bien plus élevées [6] pour des applications dans le domaine de la traction électrique [7].

La transposition de ces électrolytes à des systèmes fonctionnant à température ambiante (- 20 à 60 °C) nécessite l'amélioration de leur conductivité ionique. Dans ce cadre, l'utilisation de polymères réticulés, ramifiés et amorphes, incorporant en plus une phase liquide plastifiante, permet d'atteindre cet objectif [8-9]. Il s'agira par conséquent d'électrolytes polymères dits gélifiés composés d'un mélange de trois phases miscibles : le polymère, le sel de lithium et un liquide, souvent un solvant organique à forte permittivité diélectrique [9]. Par ailleurs, la tendance actuelle est de remplacer les solvants organiques dans les électrolytes gélifiés par des liquides ioniques [10].

Les liquides ioniques sont des sels fondus à des températures relativement faibles (inférieures à 100 °C) et très souvent à température ambiante (RTIL : « room temperature ionic liquids ») [11]. Les fortes interactions ioniques dans ces milieux leur confèrent d'autres propriétés uniques telles qu'une tension de vapeur négligeable et une très faible inflammabilité [12].

Le but de ce travail est de formuler et d'étudier des EPG pouvant s'adapter à une utilisation aussi bien en films épais (plusieurs dizaines de  $\mu\text{m}$ ) dans des configurations de batteries classiques que sous forme de films minces (quelques  $\mu\text{m}$ ) dans des microbatteries au lithium.

## Préparation d'un électrolyte polymère gélifié

Les électrolytes sont préparés en confinant une phase liquide, constituée d'un sel de lithium (lithium bis(trifluorométhanesulfonyl)imide, LiTFSI) dissout dans un RTIL, dans un réseau polymère réticulé formé à partir d'oligomères polymérisables. Le réseau polymère est préparé à partir de polyéthylène glycol monométhacrylate, MA ( $M_n = 475$  g/mol), et diméthacrylate, DMA ( $M_n = 550$  g/mol) (figure 1) via une réaction radicalaire activée thermiquement ( $90$  °C) en présence du mélange liquide constitué de N-propyl-N-méthylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)imide (Pyr13FSI) et LiTFSI. À la fin de la réaction, un film transparent, homogène et autosupporté est obtenu. Les propriétés mécaniques, de conduction ionique, ainsi que les performances électrochimiques du film sont modulables et dépendent de la quantité de liquide et de sel confinée dans le réseau, ainsi que de la densité de réticulation du réseau polymère (rapport DMA/MA). Ses propriétés sont alors optimisées en fonction de ces paramètres.

Dans l'exemple de la figure 1, l'électrolyte est composé de 80 % en masse de liquide (RTIL +  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  en LiTFSI) confiné dans le réseau polymère formé à partir de DMA/MA (1 : 4 par masse). Le confinement d'une quantité relativement importante de liquide au sein du réseau polymère est nécessaire pour atteindre une conductivité ionique optimale dans l'électrolyte polymère gélifié (EPG). L'électrolyte obtenu se présente sous forme de film transparent, homogène et autosupporté (voir figure 1). La conductivité ionique de l'EPG mesurée à  $25$  °C est de  $0,89 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  et atteint  $2,6 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  à  $60$  °C.

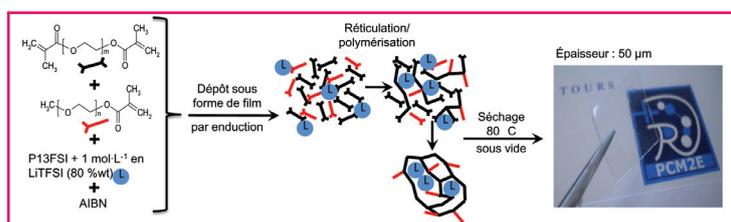


Figure 1 - Préparation de l'électrolyte polymère réticulé gélifié (EPG).

## Utilisation d'un EPG dans une batterie au lithium

L'EPG sélectionné est ensuite utilisé comme électrolyte dans une batterie au lithium. Les premières batteries réalisées sont composées d'une anode au lithium (feuille de lithium) et d'une cathode poreuse à insertion d'ions lithium. La cathode utilisée ici, du même type que certaines batteries Li-ion commerciales, est un composite comportant une poudre de matière active d'oxyde de nickel, manganèse et cobalt lithié ( $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$ ,  $160 \text{ mAhg}^{-1}$ ), un polymère liant (PVDF 5 %), et 5 % de noir de carbone. Le composite est déposé sur un collecteur de courant en aluminium par enduction. Un film EPG de  $50 \mu\text{m}$  autosupporté et encapsulant la totalité de la phase liquide (pas de désorption de la phase liquide du réseau) est placé entre les deux électrodes et joue alors le rôle à la fois d'électrolyte et de séparateur. L'ensemble (en sandwich) est ensuite laminé à  $80$  °C puis encapsulé dans une cellule de type bouton (format CR 2032). La batterie assemblée est ensuite chargée et déchargée entre 3 et 4,2 V à différents régimes de charge/décharge (C/D), comme le montre la

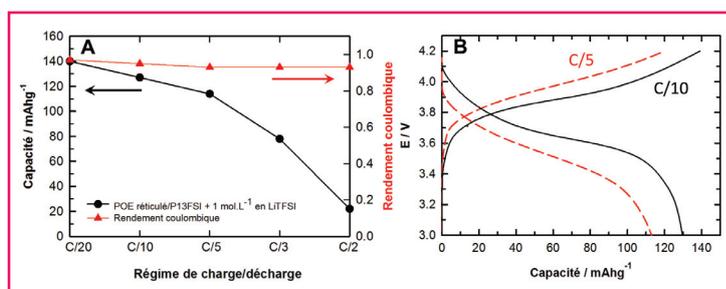


Figure 2 - (A) Capacité spécifique et rendement coulombique en fonction du régime de charge/décharge. (B) Profils de charge/décharge de la batterie Li/EPG/NMC à C/5 et C/10.

figure 2. La capacité spécifique de la cellule passe de  $140$  à  $80 \text{ mAhg}^{-1}$  pour un régime de C/D allant de C/20 à C/3 (figure 2A). L'association d'un EPG avec une électrode permet d'atteindre 88 % de la capacité spécifique théorique du matériau. De plus, ce pourcentage décroît fortement avec l'augmentation du régime de C/D. Cependant, le rendement coulombique proche de 99 % montre la bonne réversibilité des phénomènes d'insertion et de désinsertion du lithium dans le matériau d'électrode.

## EPG en film mince pour application aux microbatteries

Dans le contexte du microstockage de l'énergie, les microbatteries ( $\mu$ -batteries) au lithium sont aujourd'hui considérées comme une technologie très prometteuse. En effet, avec l'arrivée sur le marché de nouvelles technologies autonomes et intelligentes miniaturisées, nécessitant des microsources de stockage de l'énergie embarquées (microcapteur, étiquette RFID, carte bancaire intelligente), l'utilisation de ces microdispositifs performants devient nécessaire [13-14].

Le principe de fonctionnement d'une  $\mu$ -batterie est identique à celui d'une batterie classique mais présente toutefois certaines spécificités. En effet, une  $\mu$ -batterie est un dispositif monolithique tout solide préparé par dépôts successifs de différentes couches minces sur un substrat. L'épaisseur de l'empilement incluant uniquement les couches actives (électrodes + électrolyte) ne dépasse pas quelques dizaines de micromètres. Dans une  $\mu$ -batterie, l'électrode positive est du même type que celle utilisée dans les technologies Li-ion actuelles [15]. Ces matériaux déposés sous forme de couches minces et denses (quelques microns) permettent un stockage électrochimique essentiellement à la surface du matériau.

Relativement peu étudiés en tant qu'électrolyte pour  $\mu$ -batteries, les EPG peuvent constituer une alternative aux électrolytes inorganiques habituellement utilisés (le phosphate de lithium nitruré, LiPON, par exemple). En effet, les EPG permettent d'atteindre des conductivités ioniques à température ambiante bien plus élevées que celle du LiPON (deux à trois ordres de grandeur). Par ailleurs, les technologies d'élaboration des électrolytes inorganiques pour les  $\mu$ -batteries, souvent par voies physiques (PVD par exemple) sont onéreuses, nécessitent des conditions d'élaboration drastiques (ultravide par exemple) et les vitesses de dépôt sont limitées. En revanche pour les EPG, les précurseurs de l'électrolyte étant liquides, ils peuvent être déposés directement sur les électrodes par une multitude de techniques simples, peu onéreuses et possédant une faible épaisseur : spray, procédés d'impression comme la sérigraphie et le jet d'encre, enduction, etc.

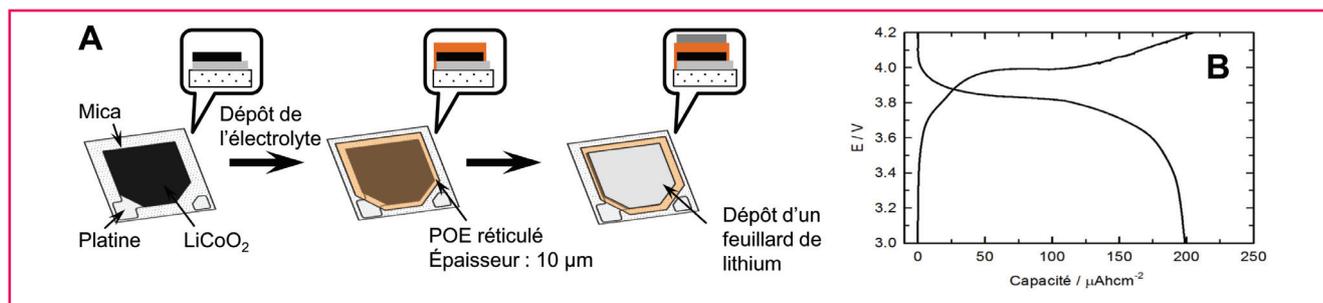


Figure 3 - (A) Préparation de la microbatterie Li/EPG (10 µm)/LiCoO<sub>2</sub>. (B) Courbe de charge/décharge à un régime de C/20 à 25 °C.

La figure 3 représente le procédé de préparation et d'assemblage de la  $\mu$ -batterie au lithium utilisant l'électrolyte polymère gélifié. La  $\mu$ -batterie est constituée d'une cathode en LiCoO<sub>2</sub> (2,8 cm<sup>2</sup>, capacité théorique du LiCoO<sub>2</sub>: 69 µAh·cm<sup>-2</sup>·µm<sup>-1</sup>) déposée par PVD sur un substrat en mica recouvert de platine (collecteur de courant), d'une anode au lithium et de l'EPG. Après le dépôt des précurseurs de l'EPG (LiTFSI, RTIL, le mélange d'oligomères précurseurs et l'amorceur radicalaire AIBN) sur l'électrode de LiCoO<sub>2</sub>, un programme de température est appliqué afin de procéder à la formation du réseau polymère par des réactions de polymérisation/réticulation. La phase liquide est alors confinée irréversiblement dans le réseau polymère pour former l'électrolyte EPG. L'épaisseur de l'EPG obtenue est de 10 µm. L'assemblage de la  $\mu$ -batterie est achevé en rajoutant une feuille de lithium. Le potentiel en circuit ouvert de la batterie (3,02 V) indique que l'électrolyte EPG a été réticulé de façon homogène et assure ainsi une barrière physique empêchant le court-circuit dans la  $\mu$ -batterie. L'opération de charge et décharge du système est alors possible comme le montre la figure 3B où celle-ci a été effectuée à 17 µA·cm<sup>-2</sup>. Par ailleurs, la  $\mu$ -batterie avec EPG présente une tension nominale d'environ 3,85 V.

Dans cet exemple, les résultats indiquent une capacité de 295 µAh·cm<sup>-2</sup> inférieure d'environ 30 % à celle obtenue avec une  $\mu$ -batterie au LiPON optimisée à température ambiante. Ce résultat peut être lié aux propriétés de transport de charge ionique dans les deux électrolytes. En effet, le transport de charge ionique dans un électrolyte inorganique comme le LiPON est exclusivement assuré par les ions Li<sup>+</sup> (nombre de transport égal à 1) ; les effets de surtensions dues aux gradients de concentrations générés au voisinage des électrodes lors du fonctionnement de la  $\mu$ -batterie sont alors moins importants que dans les électrolytes à conduction mixte (anions et cations). Ce point peut être amélioré en reconsidérant la formulation de l'électrolyte et à travers une étude approfondie de la relation entre la formulation (concentration en sel, liquide, pourcentage de polymère) et les propriétés de transport (diffusion et transport d'ions lithium en particulier).

## Conclusion

Cette étude a permis de présenter l'utilisation d'un EPG en tant qu'électrolyte pour des systèmes pouvant aller de la batterie lithium à la microbatterie lithium. La simplicité de mise en forme de ce type d'électrolyte permet la bonne adaptation à ces différents systèmes. L'utilisation de liquide ionique apporte une sécurité supplémentaire au système. L'utilisation d'un EPG permet de fournir une conductivité ionique de 0,89 mS·cm<sup>-1</sup> à 25 °C et d'atteindre des performances similaires aux électrolytes liquides. Par ailleurs, il a été possible

de le mettre en forme en film mince avec une épaisseur de 10 µm dans une  $\mu$ -batterie au lithium sans court-circuit entre les deux électrodes. La cyclabilité de la  $\mu$ -batterie a été ensuite établie, démontrant que cet EPG constitue une voie prometteuse pour ces systèmes.

## Références

- [1] Tarascon J.-M., Armand M., Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Nature*, **2001**, *414*, p. 359.
- [2] Armand M., Chabagno J.M., Duclot M., *Fast ion conduction in solids*, Elsevier, **1979**.
- [3] Armand M., Polymer solid electrolytes: an overview, *Solid States Ionics*, **1983**, *9-10*, p. 745.
- [4] Meyer W.H., Polymer electrolytes for lithium-ion batteries, *Adv. Mater.*, **1998**, *10*(6), p. 439.
- [5] Vallée A., Besner S., Prud'Homme J., Comparative study of poly(ethylene oxide) electrolytes made with LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> and LiClO<sub>4</sub>: thermal properties and conductivity behaviour, *Electrochim. Acta*, **1992**, *37*, p. 1579.
- [6] Ratner M.A., Shriver D.F., Ion transport in solvent-free polymers, *Chem. Rev.*, **1988**, *88*, p. 109.
- [7] www.bluecar.fr
- [8] Liao C., Sun X.-G., Dai S., Crosslinked gel polymer electrolytes based on poly(ethylene glycol) methacrylate and ionic liquid for lithium ion battery applications, *Electrochim. Acta*, **2013**, *87*, p. 889.
- [9] *Physical Chemistry of Organic Solvent Systems*, A.K. Covington, T. Dickinson (eds), Springer, **1973**.
- [10] Susan A.B.H., Kaneko T., Noda A., Watanabe M., Ion gels prepared by in situ radical polymerization of vinyl monomers in an ionic liquid and their characterization as polymer electrolytes, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, p. 4976.
- [11] Chaudoy V., Ghamouss F., Jacquemin J., Houbert J.-C., Tran Van F., On the performances of ionic liquid-based electrolytes for Li-NMC batteries, *J. Solution Chem.*, **2015**, *44*, p. 769.
- [12] Armand M., Endres F., MacFarlane D.R., Ohno H., Scrosati B., Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future, *Nature Mat.*, **2009**, *8*, p. 621.
- [13] www.st.com
- [14] www.cymbet.com
- [15] Larfaillou S., Application de la spectroscopie d'impédance électrochimique à la caractérisation et au diagnostic de microbatteries tout solide, *Thèse de doctorat*, Université Paris Sud, **2015**.



V. Chaudoy



F. Ghamouss



F. Tran Van

**Victor Chaudoy** (auteur correspondant) est doctorant au sein du Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux et des Électrolytes pour l'Énergie (PCM2E), Université François Rabelais de Tours\*, et de la société STMicroelectronics\*\*.

**Fouad Ghamouss** (auteur correspondant) est maître de conférence HDR au sein du Laboratoire PCM2E et de l'Université François Rabelais de Tours\*.

**François Tran Van** est professeur des universités à l'Université François Rabelais de Tours et directeur du Laboratoire PCM2E\*.

\* Université François Rabelais, UFR Sciences et Techniques, Département de Chimie, Parc de Grandmont, F-37200 Tours.

Courriels : victor.chaudoy@outlook.com ;

fouad.ghamouss@univ-tours.fr

\*\* STMicroelectronics, Rue Pierre et Marie Curie, BP 7155, F-37071 Tours.

Courriel : francois.tran@univ-tours.fr