

## L'électrolyte, un élément clé des batteries

**Résumé** Les électrolytes, au cœur des générateurs électrochimiques, assurent le transport des ions d'une électrode à l'autre et sont un élément essentiel dans la conception de la batterie « idéale ». L'électrolyte devant s'adapter aux matériaux d'électrode utilisés et aux conditions de fonctionnement, il en existe ainsi différentes familles. Les propriétés requises et les avancées récentes obtenues pour ces différents électrolytes sont développées dans cet article.

**Mots-clés** **Électrolyte, batterie au lithium, polymère, ionomère, électrolyte polymère, liquide ionique.**

**Abstract** **Electrolyte, a key component in a battery**

Electrolytes, at the heart of electrochemical generators, ensure the transport of ions from one electrode to another and are an essential element in the design of the "ideal" battery. The electrolyte must adapt to the electrode materials used and the operating conditions, so several electrolyte family has been developed. The required properties and the recent advances obtained for these different electrolytes are developed in this article.

**Keywords** **Electrolyte, lithium battery, polymer, ionomer, polymer electrolyte, ionic liquid.**

### Les batteries d'aujourd'hui et de demain

À l'heure où la transition énergétique est au cœur des enjeux sociétaux, la problématique du stockage de l'énergie devient un enjeu économique et stratégique majeur. La réduction de notre consommation en énergie fossile passe inévitablement par le développement de systèmes de stockage de l'énergie performants sous forme chimique dans des batteries ou en utilisant le vecteur hydrogène via l'électrolyse de l'eau et des piles à combustible embarquées. Aujourd'hui, l'un des systèmes les plus efficaces pour le déploiement des véhicules électriques est sans doute celui des batteries au lithium.

En 1991, Sony commercialise la première batterie avec la technologie Li-ion dans laquelle le lithium est présent sous forme ionique ( $\text{Li}^+$ ) dans un matériau « hôte ». À l'heure actuelle, la technologie Li-ion est proche de ses limites de performances avec des densités d'énergie de 800 Wh/L ou 300 Wh/kg à l'échelle de la cellule. Ainsi, afin d'obtenir des densités d'énergie volumiques plus élevées et des sécurités accrues, les scientifiques et les industriels s'intéressent à nouveau au lithium métal – celui-ci ayant été abandonné pour des problèmes de sécurité – mais en utilisant le plus souvent un électrolyte tout solide, qu'il soit polymère, céramique ou hybride (polymère + céramique). Après une brève introduction sur les propriétés d'un électrolyte performant, les différentes familles d'électrolyte sont développées en présentant leur spécificité et les avancées significatives récentes.

### Les propriétés requises pour un électrolyte

Un accumulateur est classiquement composé de deux électrodes, une positive et une négative, séparées électriquement par un électrolyte conducteur ionique (figure 1). L'électrolyte est ainsi au cœur du dispositif électrochimique et ses propriétés doivent donc être adaptées aux matériaux d'électrodes, aux contraintes de fonctionnement et aux performances attendues (plage de températures de fonctionnement, densités d'énergie et de puissance). Ses propriétés clés sont donc :

- une conductivité ionique élevée, pour minimiser la résistance interne de la cellule et ne pas induire une limitation du transport des ions à fort régime ;

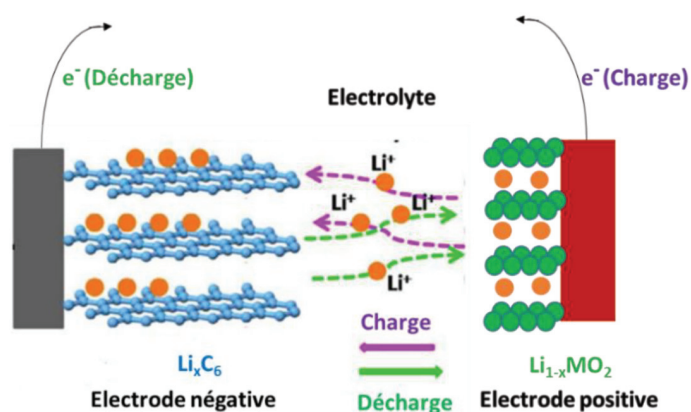


Figure 1 - Schéma de principe d'une batterie au lithium.

- une tenue mécanique permettant la séparation physique des électrodes, et en présence d'une électrode de lithium métal limiter la croissance des dendrites de lithium ;
- des stabilités électrochimiques et chimiques dans les conditions d'utilisation ;
- une faible toxicité, faible tension de vapeur, non-inflammabilité ;
- une facilité d'élaboration et de mise en œuvre et un faible coût.

Des conductions ioniques élevées nécessitent d'utiliser d'une part un sel de lithium possédant un anion à charge fortement délocalisée, et d'autre part un solvant (liquide ou polymère) ayant des pouvoirs de dissociation importants reliés à la permittivité diélectrique et au pouvoir de solvation caractérisé par les nombres donneurs (DN) et accepteur (AN) du solvant, qui reflètent respectivement le caractère basique ou acide (au sens de Lewis) d'un composé. Les solvants possédant des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre ou de phosphore (DN élevé) sont donc privilégiés dans les électrolytes. L'utilisation de solvants à fort AN (capacité à interagir avec les anions) se heurte à l'instabilité électrochimique de ces solvants.

La mesure de conductivité est associée à la mobilité de tous les ions en solution. Si en milieu liquide organique, la mobilité des cations et anions est quasi équivalente, il n'en est pas de même dans les électrolytes polymères ou les liquides ioniques, où le nombre de transport du cation  $\text{Li}^+$  est bien

inférieur à celui de l'anion du fait d'interactions spécifiques, ce qui induit la formation de gradient de concentration favorisant la croissance dendritique. Cette problématique est adressée par l'utilisation de polymères ou de céramiques à conduction unipolaire par le cation.

Les électrolytes peuvent être classifiés selon différentes familles selon leurs propriétés physico-chimiques : électrolytes liquides, liquides ioniques, électrolytes polymères secs ou gélifiés, polymères à conduction unipolaire, céramiques.

Les contours et avancées récentes de ces différentes familles d'électrolyte sont présentés ci-après.

## Les électrolytes liquides [1]

Pour les batteries Li-ion fonctionnant avec une négative en graphite, ou utilisant des matériaux de conversion tels que le silicium, les électrolytes liquides les plus couramment utilisés sont des mélanges de carbonate, du fait de leurs stabilités électrochimiques, dont un carbonate cyclique, le carbonate d'éthylène pour sa forte constante diélectrique  $\epsilon_r = 90$ , et un ou plusieurs carbonates linéaires pour réduire la viscosité du milieu. Le sel le plus utilisé, généralement à une concentration de 1 M, est le  $\text{LiPF}_6$  qui, malgré une stabilité thermique limitée ( $50^\circ\text{C}$ ) et une réactivité en présence d'eau formant du HF, permet d'obtenir des conductivités ioniques élevées et la passivation du collecteur de courant en aluminium. Ainsi, la conductivité ionique de l'électrolyte liquide EC/DMC (50/50 v/v) 1 M  $\text{LiPF}_6$  est égale à  $9,8 \text{ mS cm}^{-1}$  à  $20^\circ\text{C}$ .

## Contrôle des interfaces

Le besoin de performance impose une tension de cellule élevée, induisant l'instabilité thermodynamique des électrolytes aux interfaces électrode/électrolyte, avec formation de films passifs. Du côté de l'électrode négative, il se forme une couche de passivation par décomposition de l'électrolyte, nommée SEI (« solid electrolyte interphase »). La SEI permet le transport de  $\text{Li}^+$  et bloque les électrons, afin d'empêcher la décomposition en continu de l'électrolyte tout en assurant la poursuite des réactions électrochimiques. Le mécanisme de formation et de croissance des films de SEI d'épaisseur nanométrique n'est pas encore complètement compris en raison de leur structure complexe et du manque de techniques expérimentales *in situ* adaptées. Des approches tant de modélisation qu'expérimentales sont encore actuellement menées pour mieux appréhender la composition, la formation, les propriétés en cyclage de la SEI. Afin de contrôler la SEI, i.e. minimiser sa résistivité et accroître sa stabilité, des additifs sont généralement ajoutés à l'électrolyte, qui doivent être adaptés aux matériaux de négative utilisés. Le plus connu de ces additifs est le carbonate de vinylène (VC) [2].

Du côté de l'électrode positive, une dégradation du matériau actif est observée par dissolution du métal de transition en lien avec l'oxydation de l'électrolyte. L'utilisation d'additifs adaptés aux différents matériaux de positive a été largement étudiée dans la littérature [2], ainsi que la protection des matériaux par dépôt ALD (« atomic layer deposition ») de couches d'oxyde isolantes. Une amélioration de la stabilité aux interfaces peut être obtenue par l'utilisation d'électrolytes concentrés, mais ceux-ci induisent une augmentation du coût et une diminution de la conductivité ionique.

Outre de nombreux travaux sur la stabilisation des interfaces via l'utilisation d'additifs, des études sont menées afin d'améliorer la sécurité des électrolytes liquides, en particulier

en remplaçant  $\text{LiPF}_6$  par des sels plus stables comme  $\text{LiTFSI}$  ou  $\text{LiFSI}$  qui permettent d'obtenir des conductivités légèrement supérieures en milieu carbonate, avec dans un mélange EC/PC (50/50 v/v)  $6,5 \text{ mS.cm}^{-1}$  et  $8,7 \text{ mS.cm}^{-1}$  à  $20^\circ\text{C}$  pour respectivement  $\text{LiPF}_6$  et  $\text{LiTFSI}$  [3]. La problématique est que du fait de leur stabilité, ces sels ne permettent pas la passivation du collecteur en aluminium. Des solutions ont été proposées comme l'ajout de 1 % de  $\text{LiPF}_6$ , l'utilisation de solvants fluorés ou d'électrolytes très concentrés en sel.

## Utilisation du lithium métal en présence d'électrolyte liquide

Afin d'augmenter la densité d'énergie des batteries Li-ion, les technologies Li/S et Li/air sont largement étudiées depuis une dizaine d'années, avec l'utilisation du lithium métal comme négative et des matériaux de positive incompatibles avec les solvants de type carbonate. L'électrolyte doit s'adapter à chacun des systèmes, en termes de solubilité des réactifs, stabilités chimique et électrochimique et températures de fonctionnement. Pour la technologie Li/S, l'électrolyte est généralement un mélange de solvants de type éthers (par exemple le 1,2 diméthoxyéthane (DME), le 1,4 dioxolane (DOL)), permettant une solubilisation adaptée des polysulfures [4]. Les mélanges de solvants de types éthers permettent d'obtenir des conductivités, avec  $\text{LiTFSI}$  ( $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ), équivalentes à ce qui peut être reporté avec les carbonates, avec par exemple  $11 \text{ mS.cm}^{-1}$  et  $6,5 \text{ mS.cm}^{-1}$  pour les mélanges DME/DOL (50/50 v/v) et TEGDME (tétraéthylèneglycol diméthyléther)/DOL (50/50 v/v). Pour les batteries Li-air, l'électrolyte doit présenter une solubilité suffisante de l'oxygène, ainsi que permettre sa diffusion, être stable chimiquement et électrochimiquement en présence d' $\text{O}_2$  et permettre la solvation de  $\text{Li}_2\text{O}_2$ . Les éthers et le DME sont les solvants les plus utilisés pour cette application. Afin d'augmenter la solubilité de l'oxygène, des solvants fluorés peuvent être ajoutés.

## Les séparateurs

Quel que soit l'électrolyte liquide utilisé, un séparateur poreux doit lui être ajouté pour éviter les courts-circuits. Le séparateur doit être inerte chimiquement, présenter une porosité suffisante pour ne pas réduire trop fortement la conductivité ionique, être mouillable par l'électrolyte, avoir une tenue mécanique suffisante pour de faibles épaisseurs et être un élément interne de sécurité lors d'un emballement thermique de la batterie. Le séparateur le plus utilisé industriellement est le Celgard®, une polyoléfine (polyéthylène/polypropylène) poreuse. Outre les bonnes conductivités de ces séparateurs imbibés d'électrolyte, ils permettent l'effet « shut-down » (fermeture des pores suite à la fusion du polymère à température élevée), ce qui induit une augmentation brutale de la résistance interne de la cellule et évite son emballement thermique. L'ajout du séparateur induit cependant une augmentation notable de la résistance de l'électrolyte du fait d'une augmentation de la tortuosité (chemin que doit parcourir les ions), ce qui induit une diminution des performances de la batterie à fort régime. La diminution de conductivité peut varier d'un facteur 5 à 20 pour une série de polyoléfines (Celgard® et Solupor®) et est donc loin d'être négligeable [5]. L'utilisation de membranes poreuses de types polyfluorure de vinylidène (PVDF), polyacrylonitrile (PAN), obtenues par inversion de phase ou par électrospinning, permet de réduire l'impact de la membrane sur les performances de l'électrolyte [6].

## Les liquides ioniques [7]

Les liquides ioniques (LI) peuvent être définis comme des sels fondus ayant une température de fusion proche de l'ambiante. D'une manière générale, ils sont constitués d'un cation organique comprenant comme hétéroatome l'azote ou le phosphore et d'un anion organique ou minéral volumineux. La plupart des LI envisagés comme électrolyte dans les accumulateurs lithium-ion sont composés d'un cation à ammoniums quaternaires aliphatiques ou cycliques, et d'un anion généralement fluoré. Afin d'obtenir un liquide à température ambiante, les anions les plus souvent utilisés sont le TFSI, FSI ( $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ ). La nature de l'ammonium ayant également un fort impact sur le point de fusion du LI, des structures dissymétriques sont privilégiées [8].

Les liquides ioniques ont pour avantages notables le fait qu'ils sont non volatils, non inflammables, qu'ils présentent d'excellentes stabilités thermiques, chimiques et électrochimiques et permettent de dissoudre de fortes concentrations en sel de lithium. Ce milieu présente ainsi certaines des propriétés requises d'un électrolyte. Leurs principaux inconvénients sont leur viscosité élevée et leur coût. Leur viscosité élevée, associée aux interactions anion/cation importantes, impacte de manière notable les conductivités ioniques obtenues ; ainsi des conductivités de quelques  $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  sont obtenues à température ambiante, associées à la mobilité de l'anion, de l'ammonium et de  $\text{Li}^+$ . Le cation lithium se déplace par diffusion, induit par un échange d'anions dans sa première sphère de coordination. Ce cation est ainsi en forte interaction avec l'anion  $\text{A}^-$ , avec la formation de complexes  $[\text{Li}(\text{A}^-)_x]^{(x-1)-}$ , la valeur de  $x$  dépendant de la nature de l'anion et de la concentration en sel de lithium. Il a ainsi été possible d'obtenir de très bonnes performances en batterie avec cette famille d'électrolytes. De plus les propriétés des électrolytes à base de liquides ioniques peuvent être modulées par ajout d'une faible quantité de solvants organiques ou l'obtention de gel par ajout d'un polymère. Les liquides ioniques ont souvent l'image de solvants verts, du fait de leur non-volatilité, mais cela ne signifie pas qu'ils sont non toxiques. Ainsi la majorité des LI utilisés sont toxiques pour une large variété de micro-organismes. Des études conjointes entre chimistes et toxicologues doivent être menées pour proposer des LI efficaces et écologiques [9].

## Les électrolytes céramiques [10]

Les électrolytes céramiques permettent d'améliorer la sécurité des batteries avec l'absence de composés organiques. Il existe différentes familles d'électrolytes solides, les plus étudiés étant les oxydes et les sulfures. Les oxydes de type grenat de structure idéale  $\text{A}_3\text{B}_2(\text{XO}_4)_3$  – les sites cationiques A, B et X ont respectivement une coordinance avec l'oxygène de 8, 6 et 4 –, cristallisant dans un réseau cubique centré appartenant au groupe d'espace  $la\bar{3}d$ , sont parmi les électrolytes les plus prometteurs du fait de leurs bonnes stabilités chimique et électrochimique, et de leurs conductivités de  $10^{-4}$ - $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  pouvant atteindre  $10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  après dopage. L'un des matériaux le plus étudié dans cette famille est le  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZO). L'inconvénient majeur des céramiques reste leur fragilité et la difficulté d'obtenir des interfaces stables au cours du fonctionnement de la batterie, d'où la nécessité de maintenir la cellule sous pression.

## Les électrolytes polymères

Les électrolytes polymères sont considérés comme le nouveau « Graal » pour les batteries au lithium, car l'utilisation d'un polymère non volatil et non inflammable permet d'une part de supprimer les problèmes liés à la sécurité des systèmes, et d'autre part d'utiliser le lithium métal comme négative.

### Le PEO

L'électrolyte polymère, proposé pour la première fois par M. Armand, à base d'un mélange d'oxyde de polyéthylène (PEO) et d'un sel de lithium à anion faiblement basique, est le plus étudié encore à ce jour [11-12]. Le PEO est un polymère semi-cristallin ayant un point de fusion ( $T_f$ ) proche de  $66^\circ\text{C}$  et une faible température de transition vitreuse ( $T_g$ ,  $-60^\circ\text{C}$ ). Ce polymère combine avantageusement une forte capacité à dissoudre une large variété de sels de lithium, une bonne stabilité en réduction, y compris en contact avec le lithium métal, une stabilité électrochimique en oxydation jusqu'à environ  $3,9 \text{ V vs Li/Li}^+$ , ainsi qu'un faible coût et une élaboration, sous forme de membranes ou comme liants d'électrode, par des procédés écologiques et industrialisables. Malgré ces avantages, ces matériaux ont pour inconvénient majeur leur caractère semi-cristallin impactant fortement la conduction ionique en dessous de  $60^\circ\text{C}$ , la conduction se faisant essentiellement au sein de la phase amorphe. Des conductivités de  $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  peuvent ainsi être obtenues pour des températures supérieures à  $60^\circ\text{C}$ , mais une diminution notable des propriétés mécaniques est alors obtenue. Dans ces électrolytes, l'anion est nettement plus mobile que le cation  $\text{Li}^+$  du fait de l'interaction forte entre le cation  $\text{Li}^+$  et la chaîne polymère, avec par exemple des  $t^+$  voisins de 0,1 pour le complexe PEO avec le sel le plus utilisé, le  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ . Ce faible  $t^+$  conduit au dépôt inhomogène du lithium du fait de la présence de charge d'espace positive à l'interface électrode/électrolyte et à la formation et croissance de dendrites induisant des courts-circuits. L'obtention d'anion immobile résoudrait, en principe, le problème de charge d'espace à l'interface, et la croissance des dendrites peut, théoriquement, être empêchée par l'utilisation de conducteurs unipolaires. Cependant, l'obtention d'un dépôt de lithium homogène dépend de nombreux autres paramètres, comme les propriétés mécaniques de l'électrolyte polymère, la nature de la SEI, la pression appliquée sur l'électrode et l'homogénéité des chemins de conduction.

Afin d'améliorer les propriétés de ces électrolytes polymères solides, de nombreuses approches ont été menées pour augmenter la conductivité à basse température (diminuer à la fois le  $T_g$  et la cristallinité de la matrice polymère) ainsi que la tenue mécanique. Ces approches sont appliquées tant pour des électrolytes comprenant un sel dissous dans une matrice polymère que pour les polymères à conduction unipolaire.

### Modification du PEO

Parmi ces approches, la modification chimique du PEO par copolymérisation ou par réticulation et l'obtention de matériaux composites ou hybrides, obtenus par ajout de nanoparticules, plastifiants liquides ou solides, ont été largement étudiées. L'un des axes principaux dans la conception de PEO modifiés a été l'introduction d'unités permettant de casser la régularité des segments de PEO, diminuant ainsi sa capacité à cristalliser. Les voies les plus étudiées sont les polymères ramifiés (en forme d'étoile, de peigne

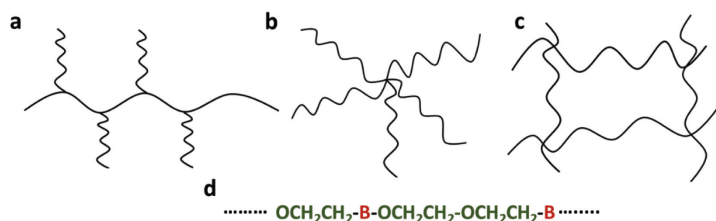


Figure 2 - Polymères ramifiés en forme de peigne (a), d'étoile (b), réticulés (c), et copolymères statistiques à base de PEO (d).

et/ou réticulé) ainsi que des copolymères statistiques (figure 2).

La réticulation du polymère est un moyen efficace de supprimer ou de diminuer significativement le degré de cristallisation du PEO. De plus, cette réticulation permet d'augmenter le module de conservation  $E'$ , avec des valeurs comprises entre 1 et 10 MPa au-dessus du point de fusion. Cependant, un compromis doit être trouvé, la réduction de la mobilité de la chaîne polymère, par réticulation, induisant une diminution de celle des ions, donc de la conduction ionique. Une optimisation de la structure du polymère (points de réticulation, fonctions perturbant la cristallisation) permet d'obtenir des électrolytes polymères avec des conductivités notables sur toute la plage de températures.

### Charges organiques

Les nanocristaux organiques obtenus à partir de polysaccharides tels que la cellulose, l'amidon ou la chitine sont des charges naturelles largement utilisées pour renforcer la tenue mécanique des électrolytes polymères. Les avantages de ces charges naturelles sont leur faible densité, leur caractère renouvelable, leur biodégradabilité, leur module mécanique élevé et, dans de nombreux cas, leur facteur de forme élevé permettant d'atteindre leur percolation, donc le renfort mécanique, pour de faibles taux de charge. L'incorporation de nanocristaux de cellulose a ainsi permis d'augmenter le module mécanique d'un facteur 100, avec un faible impact sur la conductivité [13-14].

Pour augmenter la mobilité des ions à basse température, différents plastifiants liquides ont été utilisés comme ceux à base de chaînes courtes de PEO ainsi que des alkyles carbonates, ces derniers induisant une plus forte augmentation de la conductivité grâce à leur constante diélectrique élevée, mais ils induisent un problème de sécurité du fait de leur volatilité. Pour répondre à ce problème de volatilité et d'inflammabilité, des liquides ioniques ont été ajoutés aux électrolytes PEO, généralement réticulés, en permettant une diminution de la température de fonctionnement de 80 à 40 °C, avec des conductivités de l'ordre de  $10^{-4}$  S.cm<sup>-1</sup> à 20 °C. Mais comme discuté dans le paragraphe sur les LI, les nombres de transport du Li<sup>+</sup> sont faibles, avec la formation d'agrégats chargés négativement.

Une autre approche ayant permis une amélioration remarquable de la conductivité ionique et de la tenue mécanique consiste dans l'élaboration de matériaux composites par l'incorporation de charges inorganiques dans les électrolytes polymères. Deux catégories de charges ont été étudiées :

- les charges passives telles que les céramiques ou les nanargiles ;
- les charges actives contenant du Li, telles que Li<sub>3</sub>N,  $\alpha$ -LiAlO<sub>2</sub>, Li<sub>x</sub>La<sub>(2-x)/3</sub>TiO<sub>3</sub>, qui, en principe, participent au transport du Li<sup>+</sup>.

Dans les matériaux composites à base de charges passives, l'augmentation de la conductivité est attribuée à une meilleure dissociation du sel, liée aux fonctions de types acides de Lewis présentes à la surface des particules, et à une diminution de la cristallisation des chaînes polymères augmentant les mouvements segmentaires de celles-ci. Si les performances de l'électrolyte semblent peu affectées par la nature chimique de la charge, la taille et leur dispersion ainsi que le procédé de mise en forme de la membrane sont déterminants [15]. Les études sur les matériaux hybrides à charges actives ont beaucoup progressé ces dernières années. La conductivité de ces composites augmente avec la concentration en nanocharges jusqu'à environ 10 vol.% due aux interactions entre les charges et l'électrolyte polymère avec les mêmes effets que ceux présentés précédemment. De plus, les défauts du réseau cristallin de la nanoparticule peuvent induire une augmentation du nombre de porteurs de charge. Dernièrement, une explosion des publications sur les hybrides où la fraction inorganique est significativement augmentée a été enregistrée. Ainsi, plusieurs études font état de mélanges PEO/céramique avec et sans sel de lithium, et avec ou sans liquides ioniques. Une approche intéressante consiste à utiliser une couche polymère servant de tampon entre l'électrolyte céramique (hybride ou non) fragile et les électrodes, essentiellement le lithium métal, pour assurer le contact ionique et la stabilité électrochimique.

### Les polymères à conduction unipolaire

Les polymères à conduction unipolaire permettent, comme explicité précédemment, d'éviter les phénomènes de polarisation en fonctionnement et favorisent un dépôt homogène du lithium. Néanmoins, pour les électrolytes polymères secs, l'immobilisation de la fonction anionique induit une diminution notable de la conductivité, le cation Li<sup>+</sup> devenant le seul porteur avec une mobilité dépendante de la mobilité de la chaîne polymère. Des conductivités beaucoup plus élevées peuvent être obtenues avec l'utilisation de plastifiants. Le PEO ayant une stabilité en oxydation limitée, des matrices polymères présentant une stabilité cathodique plus élevée seraient souhaitables et pourraient répondre à l'utilisation de cathode à haut potentiel. L'utilisation de gels polyanioniques a ainsi été proposée [15] (figure 3).

Dans ces gels, la solvatation étant assurée par la fraction liquide, il n'est pas nécessaire d'incorporer des fonctions solvatantes et mobiles dans la matrice polymère, ce qui

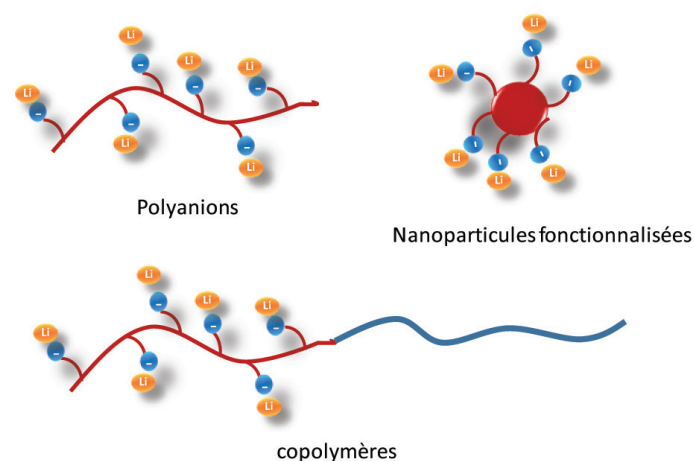


Figure 3 - Représentation des différentes familles de polyanioniques.

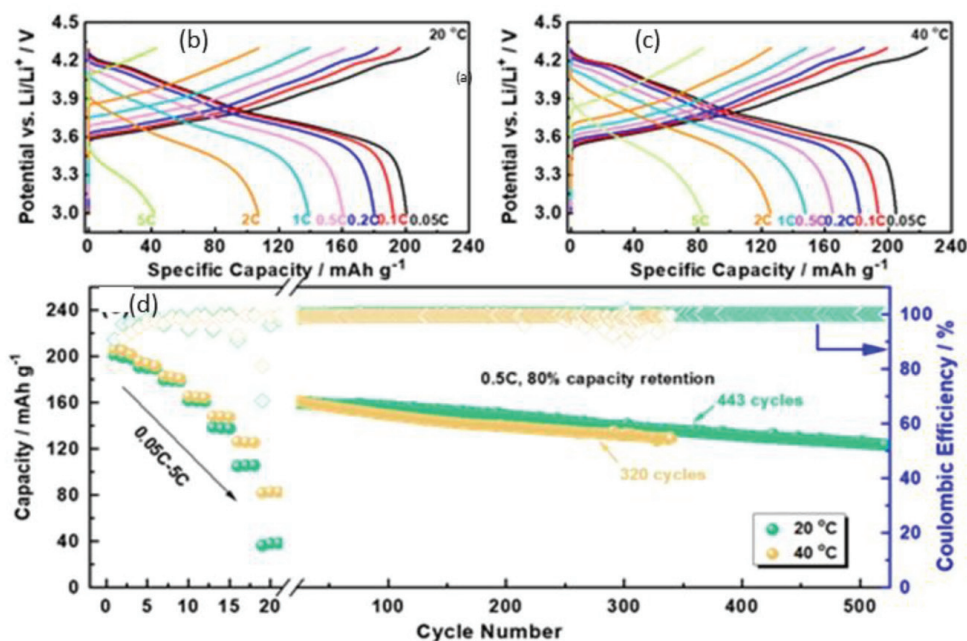
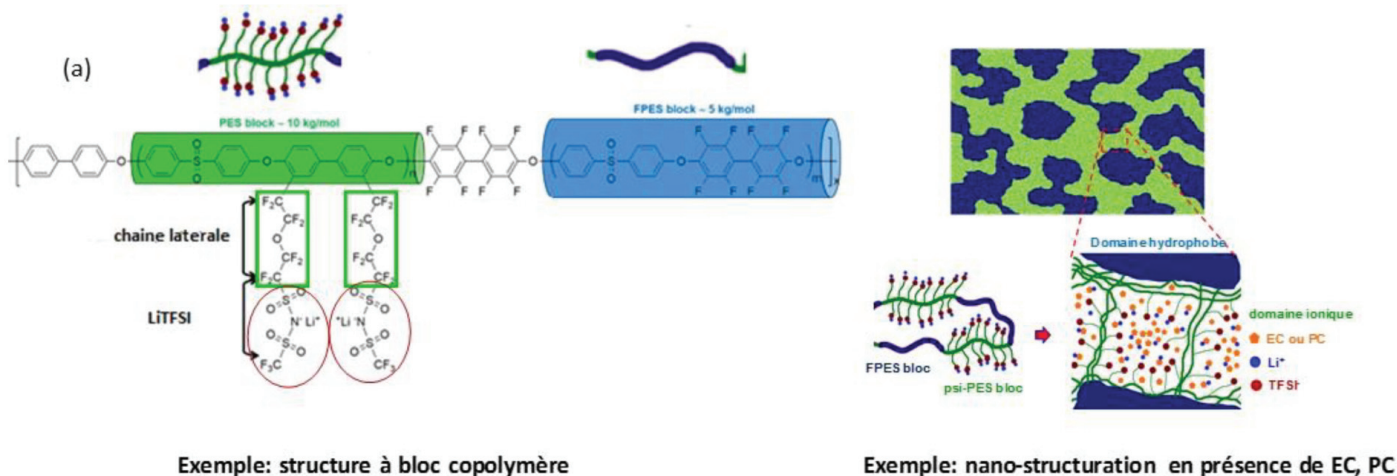


Figure 4 - (a) Copolymères à blocs plastifiés et leur nano-structuration en présence d'un solvant à haut point d'ébullition. Performances électrochimiques dans une cellule NMC811/Li à 20 et 40 °C (3-4,3 V) : courbes de décharge/charge à différents régimes de cyclage (b) à 20 °C et (c) 40 °C ; (d) évolution de la capacité de décharge avec la vitesse de cyclage (entre 0,05 et 5 C) et cyclabilité à un régime 0,5 C à 20 et 40 °C [17].

simplifie grandement la conception de conducteurs unipolaires. Néanmoins, dans la plupart des cas, bien qu'il soit possible de cycliser des cellules en conditions de laboratoire, les gels polyanioniques monophasiques ne présentent pas les propriétés mécaniques nécessaires à l'application. L'ajout de charges de renfort, la réticulation ou des mélanges avec des polymères structurants comme le PVDF (polyfluorure de vinylidène) sont des solutions qui ont été explorées ; cependant les performances en cyclage restent limitées. Cette limitation n'a été surmontée que très récemment par Nguyen *et al.* [16] avec des copolymères à blocs à base de poly(arylène éther sulfone) comprenant des blocs alternés ionophobes et ionophiles capables de s'auto-organiser et ainsi former des membranes biphasiques avec des nano-domaines ioniques et hydrophobes bien définis. Les plastifiants de type EC, PC vont sélectivement gonfler les domaines ioniques, permettant ainsi d'obtenir des membranes avec de très hautes conductivités ioniques et tenues mécaniques. Du fait de leurs conductivités ioniques élevées ( $> 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  à 30 °C – en fonction de la teneur en EC), ces membranes ont permis le cyclage stable de  $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_2$  pendant plus de 450 cycles à des températures comprises entre 0 et 40 °C (figure 4).

## Le futur des batteries passe par le développement d'électrolytes performants

Les électrolytes doivent s'adapter aux matériaux d'électrode et aux contraintes d'utilisation de la batterie (température, densités d'énergie et de puissance). Le développement de nouveaux systèmes (utilisation de divalents) et le retour en force du lithium métal comme électrode négative demandent un renouvellement continu d'électrolytes performants intégrant les problématiques de coût, de non-toxicité et de recyclabilité. Les électrolytes à conduction unipolaire nano-structurés sont des solutions tout à fait pertinentes pour proposer des électrolytes présentant toutes les propriétés requises. Des études sont cependant encore nécessaires pour allier performance à basse température et sécurité pour des batteries à très forte densité d'énergie. L'électrolyte est ainsi, encore plus aujourd'hui qu'hier, au cœur des générateurs électrochimiques (voir encadré).

La grande majorité de ces électrolytes sont versatiles et peuvent être adaptés au développement des batteries post-Li (Na, Mg, Ca, etc.) qui, à moyen ou long terme, devraient être des alternatives aux actuelles batteries lithium.

## Encadré



Ce schéma résume le positionnement des différentes familles d'électrolytes par rapport aux six propriétés principales requises. Pour chaque critère, plus la barre est haute, plus la performance est élevée.

Ainsi les électrolytes céramiques permettent d'obtenir des conductivités élevées, ne posent pas de problème en termes de stabilité thermique, de sécurité, mais le contrôle des interfaces est l'un des enjeux majeurs à adresser. Les électrolytes liquides posent essentiellement des problèmes de sécurité et limitent fortement l'utilisation du lithium métal. Le design d'électrolytes polymères ou composites performants permet d'obtenir des performances très intéressantes, mais un fonctionnement à basse température reste toujours la problématique très difficilement solutionnable.

- [3] J. Kalhoff, D. Bresser, M. Bolloli, F. Alloin, J.-Y. Sanchez, S. Passerini, Enabling LiTFSI-based electrolytes for safer lithium-ion batteries by using linear fluorinated carbonates as (Co)solvent, *ChemSusChem*, **2014**, *7*, p. 2939-46.
- [4] C. Barchasz, J.-C. Leprêtre, S. Patoux, F. Alloin, Electrochemical properties of ether-based electrolytes for lithium/sulfur rechargeable batteries, *Electrochim. Acta*, **2013**, *89*, p. 737-743.
- [5] D. Djian, F. Alloin, S. Martinet, H. Lignier, J.Y. Sanchez, Lithium-ion batteries with high charge rate capacity: influence of the porous separator, *J. Power Sources*, **2007**, *172*, p. 416-421.
- [6] C.M. Costa, Y.-H. Lee, J.-H. Kim, S.-Y. Lee, S. Lancers-Méndez, Recent advances on separator membranes for lithium-ion battery applications: from porous membranes to solid electrolytes, *Energy Storage Mater.*, **2019**, *22*, p. 346-375.
- [7] H. Sun, G. Zhu, Y. Zhu, M.-C. Lin, H. Chen *et al.*, High-safety and high-energy-density lithium metal batteries in a novel ionic-liquid electrolyte, *Adv. Mater.*, **2020**, *32*, 2001741.
- [8] M. Galiński, A. Lewandowski, I. Stępnik, Ionic liquids as electrolytes, *Electrochim. Acta*, **2006**, *51*, p. 5567-80.
- [9] Z.D. Zhang *et al.*, Toxicity of ionic liquids, *Clean Soil Air Water*, **2007**, *35*, p. 42-48.
- [10] D. Wang, C. Zhu, Y. Fu, X. Sun, Y. Yang, Interfaces in Garnet-based all-solid-state lithium batteries, *Adv. Energy Mater.*, **2020**, *10*, 2001318.
- [11] Z. Xue, D. He, X. Xie, Poly(ethylene oxide)-based electrolytes for lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A.*, **2015**, *3*, p. 19218-253.
- [12] M. Armand, The history of polymer electrolytes, *Solid State Ion.*, **1994**, *69*, p. 309-319.
- [13] A. Thiam, C. Antonelli, C. Lojoiu, F. Alloin, J.-Y. Sanchez, Optimizing ionic conduction of poly(oxyethylene) electrolytes through controlling the cross-link density, *Electrochim. Acta*, **2017**, *240*, p. 307-315.
- [14] F. Alloin, A. D'Aprèa, N.E. Kissi, A. Dufresne, F. Bossard, Nanocomposite polymer electrolyte based on whisker or microfibrils polyoxyethylene nanocomposites, *Electrochim. Acta*, **2010**, *55*, p. 5186-194.
- [15] D. Lin, W. Liu, Y. Liu, H.R. Lee, P.-C. Hsu, K. Liu, Y. Cui, High ionic conductivity of composite solid polymer electrolyte via in situ synthesis of monodispersed SiO<sub>2</sub> nanospheres in poly(ethylene oxide), *Nano Lett.*, **2016**, *16*, p. 459-465.
- [16] H.-D. Nguyen, G.-T. Kim, J. Shi, E. Paillard, P. Judeinstein, S. Lyonard, D. Bresser, C. Lojoiu, Nanostructured multi-block copolymer single-ion conductors for safer high-performance lithium batteries, *Energy Environ. Sci.*, **2018**, *11*, p. 3298-309.
- [17] Z. Chen, D. Steinle, H.-D. Nguyen, J.-K. Kim, A. Mayer *et al.*, High-energy lithium batteries based on single-ion conducting polymer electrolytes and Li[Ni<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>]O<sub>2</sub> cathodes, *Nano Energy*, **2020**, *77*, 105129.

### Fannie ALLOIN\* et Cristina IOJOIU

Directrices de recherche au CNRS, Université Grenoble Alpes, Université Savoie Mont Blanc, Grenoble INP, LEPMI, et Réseau sur le stockage électrochimique de l'énergie (RS2E).

\*Fannie.Alloin@lepmi.grenoble-inp.fr ;  
cristina.iojoiu@lepmi.grenoble-inp.fr

[1] Y. Jie, X. Ren, R. Cao, W. Cai, S. Jiao, Advanced liquid electrolytes for rechargeable Li metal batteries, *Adv. Funct. Mater.*, **2020**, *30*, 1910777.

[2] A.M. Haregewoin, A.S. Wotango, B.-J. Hwang, Electrolyte additives for lithium ion battery electrodes: progress and perspectives, *Energy Environ. Sci.*, **2016**, *9*, p. 1955-88.

Toute l'actualité de la  
Société Chimique de France

et bien plus...

**societechimiquedefrance.fr**