

Batteries « Lithium métal polymère » : Vers un Fonctionnement à Température Ambiante

Jean-Marc Zanotti (CEA/DRF/IRAMIS/LLB) : jmzanotti@cea.fr

Raphaël Ramos (CEA/DRT/LITEN/DTNM) : raphael.ramos@cea.fr

Mots clés : Batteries, polymère électrolyte, conductivité, confinement, membrane, nanotubes de carbone, PEO, lithium, diffusion RX & neutrons, PFG-NMR, impédance complexe, synthèse de NTC, MEB.

Ce sujet de thèse propose d'étudier une voie originale pour permettre l'utilisation des batteries « lithium métal polymère » à température ambiante. Cet objectif sera atteint par la mise en conjonction de trois effets : i) le confinement nanométrique de l'électrolyte au sein de membranes à base de tapis de NanoTubes de Carbone (NTC) alignés verticalement, ii) l'utilisation de POE de faible masse molaire et iii) la conduction ionique unidimensionnelle.

Un électrolyte canonique des batteries lithium métal polymère est le POE (Poly(Oxyde d'Éthylène) dopé par des sels de lithium. La conductivité ionique de cet électrolyte est étroitement liée à la dynamique des chaînes de polymères, qui jouent le rôle de solvant solide. Pour de bonnes performances en conduction il est nécessaire de maintenir ces accumulateurs à 80°C, une température supérieure au point de fusion du POE bulk.

Un attrait du confinement nanométrique est la capacité qu'il procure à décaler T_M , le point de fusion d'un matériau vers les basses températures : $\Delta T_M \approx 1/d$ où d est le diamètre du pore ([effet Gibbs-Thomson](#)). Dans le cadre de cette étude, nous utiliserons le confinement du POE + LiTFSI au sein de NTC ($d = 4$ nm) pour obtenir un abaissement du point de fusion de plusieurs dizaines de degrés. Cet effet sera exalté par la faible interaction entre la paroi graphénique interne des NTC et le polymère confiné.

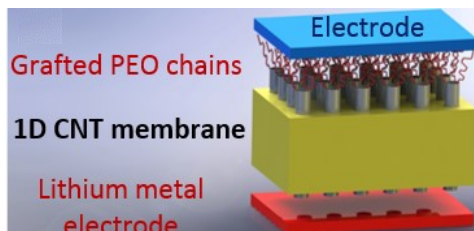


Fig.1 : Batterie Lithium métal polymère envisageable à terme. Le greffage de chaînes de POE de longueur nanométrique sur l'une des parois du tapis de NTC permettra de s'affranchir du caractère conducteur électronique des NTC. Nous maîtrisons déjà la fabrication de la membrane composite (en jaune) à base de polystyrène.^{1,2} Des tests montrent qu'une membrane en PDMS (donc souple) est possible. Ce point est important au point de vue industriel.

Au point de vue fondamental, nous porterons notre intérêt sur l'étude de la conformation (SAXS/SANS) et de la dynamique (diffusion inélastique de neutrons) de l'électrolyte confiné. Pour les aspects de valorisation, nous nous focaliserons sur l'étude des propriétés de conduction (cyclage galvanostatique) et de transport du lithium (PFG-NMR) de l'électrolyte confiné au sein de la membrane de NTC (Fig.1).

Par rapport aux systèmes actuels, les gains attendus sont de plusieurs ordres :

- **Performances :**
 - 1- Température de fonctionnement possible autour de l'ambiante.
 - 2- Contrainte de tenue mécanique de l'électrolyte transférée sur la matrice polymère de la membrane NTC : Diminution de la masse molaire du POE (en dessous du point d'enchevêtrement 3500 g/mol) : gain de conductivité immédiat.
 - 3- Transport ionique quasi-unidimensionnel (gain de puissance).
- **Sécurité :**
 - 4- Confinement de l'électrolyte en cas de rupture de l'accumulateur (pas de dissémination dans l'environnement).
 - 5- Limitation du phénomène de croissance dendritique (risque d'inflammation spontanée de l'accumulateur).

1. Zanotti *et al.*, P. Nanocomposite membranes for electrochemical devices. Patent [WO2016151142 A1](#). (2016).

2. Berrod *et al.* Enhanced ionic liquid mobility induced by confinement in 1D CNT membranes. [Nanoscale](#) **8**, 7845 (2016).

Lithium Metal Polymer Batteries: Towards Operation at Ambient Temperature

Jean-Marc Zanotti (CEA/DRF/IRAMIS/LLB): jmzanotti@cea.fr

Raphaël Ramos (CEA/DRT/LITEN/DTNM): raphael.ramos@cea.fr

Keywords: Battery, polymere electrolyte, conductivity, confinement, membrane, carbon nanotube, PEO, lithium, X-ray & neutron scattering, PFG-NMR, impedance spectroscopy, CNT synthesis, SEM.

At the present stage, in the electrochemical device landscape, solid-state polymer lithium batteries offer an interesting compromise in terms of specific stored energy and power. Nevertheless, to achieve practical conduction they need to operate at relatively high temperature (80°C). This condition significantly hampers the performances of the system. The top-one priority of manufacturers in the field is to decrease the working temperature of their products. This PhD subject proposes a fundamental science approach targeting the delivery of a “proof of concept” polymer based lithium metal battery working at room temperature.

One of the most efficient electrolyte for polymer lithium batteries is Poly(Ethylene Oxide) (PEO) complexed by lithium salts. In this system, polymer segmental motions and ionic conductivity are closely related. Bulk PEO is a biphasic system where amorphous and crystalline phases ($T_{Glass} \approx 213$ K and $T_{Melting} \approx 333$ K) coexist. Nanometric confinement strongly affects the properties of condensed matter and in particular the collective phenomena inducing crystallization. The so-called [Gibbs-Thomson](#) effect makes it possible to reach a downshift of the melting temperature of several tens of kelvins according to $\Delta T_{Melting} \approx 1/d$, where d is the characteristic size of the nanometric pore.

The present PhD subject proposes to take advantage of this physical effect to target a strong downshift of the polymer electrolyte melting temperature. This will retain the electrolyte liquid (*i.e.* large ionic conductivity) at a temperature where it is usually solid (low ionic conductivity). This phenomenon is obviously a direct benefit to the ionic conductance. However, if no precaution is taken, it comes in competition with an opposite effect imposed by the geometry of the confining material: for any ionic species, starting from an electrode, the path to reach the opposite electrode can be extremely tortuous, pertaining to a labyrinth. This geometrical penalty can be lifted by using an oriented nanometric porous material based on vertically aligned Carbon NanoTubes (CNT) forests (Fig. 1). The expected significant gains in ionic conductivity and cycling rate could benefit to the instant power (or charge time) of such batteries.

This project targets the optimization of the CNT synthesis (single wall CNT, density increase). In parallel, the conformation and the mobility of the confined electrolyte will be studied using X-ray and neutron scattering techniques. The lithium transport properties and ionic conductivity will be characterized by PFG-NMR and electrochemical techniques (galvanostatic cycling, impedance spectroscopy).

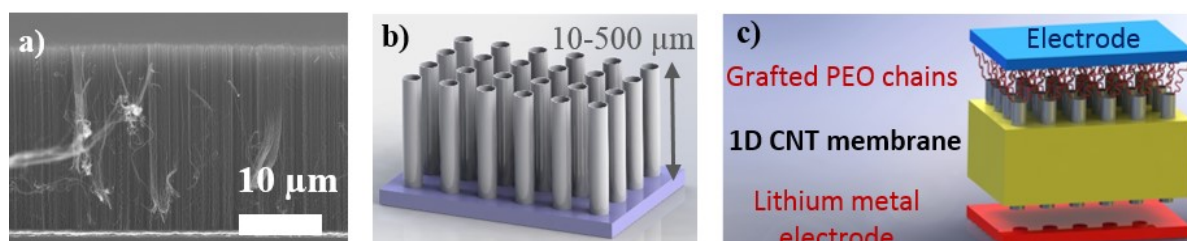


Figure 1: **a)** Vertically aligned Carbon NanoTube (VA-CNT) forest produced at CEA/DRT/LITEN/DTNM. **b)** Schematic representation of the real sample shown on **a)**. Once the inter-CNT space is filled with a solid polymer matrix, one obtains a CNT composite polymer membrane (yellow in **c)**. A polymer electrolyte is then confined within the CNT pores. **c)** Technological outcome of the PhD: a proof of concept assembly of a 1D CNT-based lithium battery separator. We already know how to manufacture the composite membrane (in yellow) using polystyrene (PS).^{1,2}

1. Zanotti *et al.*, P. Nanocomposite membranes for electrochemical devices. Patent [WO2016151142 A1](#). (2016).

2. Berrod *et al.* Enhanced ionic liquid mobility induced by confinement in 1D CNT membranes. [Nanoscale 8, 7845](#) (2016).