

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

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

► **To cite this version:**

Léa Chancelier, Catherine Santini, Alpha-Oumar Diallo, Guy Marlair, Thibaut Gutel. Les liquides ioniques, des électrolytes innovants pour sécuriser les batteries lithium-ion. L'Actualité Chimique, Société chimique de France, 2014, pp.42-44. ineris-01862413

HAL Id: ineris-01862413

<https://hal-ineris.archives-ouvertes.fr/ineris-01862413>

Submitted on 27 Aug 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

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

L. Chancelier,^{a,b} C.C. Santini,^a A.O. Diallo,^{c,d} G. Marlair,^c T. Gutel^b

1. Introduction générale

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 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 appelé cyclage électrochimique.

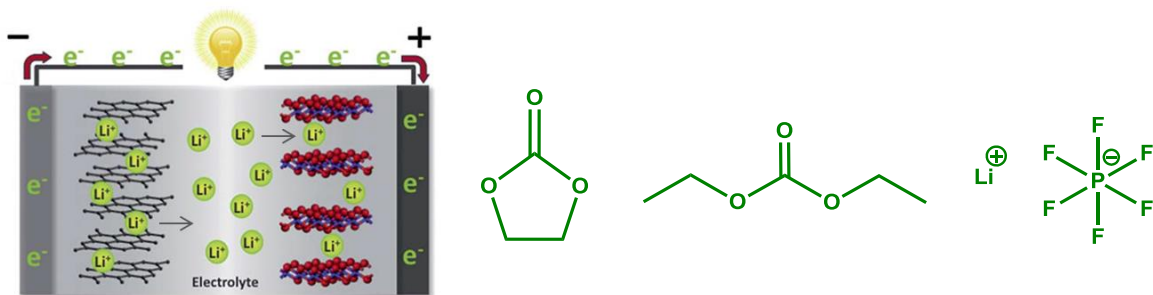


Figure 1: Gauche: Schéma d'une batterie en décharge. Droite: Carbonate d'éthylène (EC), carbonate de diéthyle (DEC) et hexafluorophosphate de lithium (LiPF_6). Dans notre cas l'électrolyte utilisé, noté $[\text{EC}:\text{DEC}][\text{LiPF}_6]$, est un mélange équi-volumique de DEC et EC contenant 1 mol.L^{-1} de LiPF_6 .

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

2. Stabilité thermique des électrolytes

Parmi les plus utilisés, les cations imidazolium et pyrrolidinium combinés à l'anion fluoré bis(trifluoromethanesulfonyl) imide $[\text{NTf}_2]^-$ ont été sélectionnés (Figure 2). Ces LI, dont la synthèse et la purification sont maîtrisées, présentent une haute stabilité thermique et des propriétés physicochimiques adaptées à leur utilisation en batteries (viscosité, conductivité).

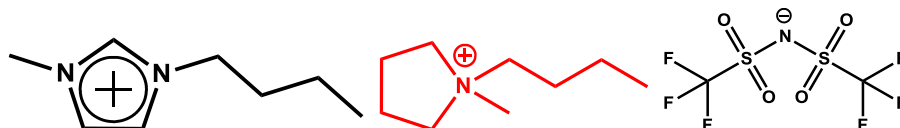


Figure 2: Les cations 1-butyl-3-méthylimidazolium $[\text{C}_1\text{C}_4\text{Im}]^+$, 1-butyl-1-méthylpyrrolidinium $[\text{PYR}_{14}]^+$, et l'anion $[\text{NTf}_2]^-$ (de gauche à droite). Les électrolytes, contenant 1 mol.L^{-1} de sel de lithium LiNTf_2 , seront notés $[\text{cation}][\text{Li}][\text{NTf}_2]$.

La détermination de la température de décomposition (T_d) 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 T_d pour un même produit varient de plus de $100 \text{ }^\circ\text{C}$. 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 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ à celle des carbonates (Figure 3).

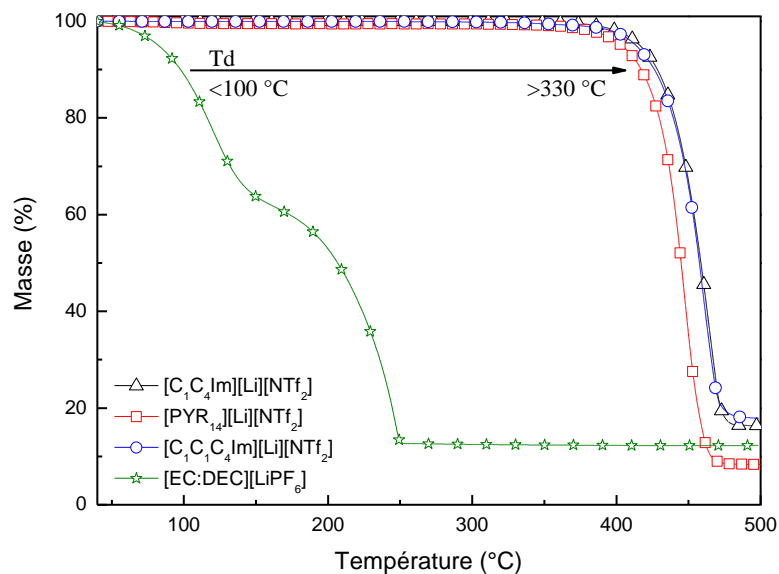


Figure 3: Profils de stabilité thermique établis par ATG entre 30 et 500 °C pour [EC:DEC][LiPF₆] (Td: 50°C), [C₁C₄Im][Li][NTf₂] (Td: 357°C) et [PYR₁₄][Li][NTf₂] (Td: 339°C). Echantillons de 10 mg ; vitesse de chauffe de 5 °C.min⁻¹ sous argon ; creusets en aluminium scellés.

Néanmoins l'ATG ne permet pas d'identifier les produits de décomposition. Les deux électrolytes [C₁C₄Im][Li][NTf₂] et [PYR₁₄][Li][NTf₂] 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]

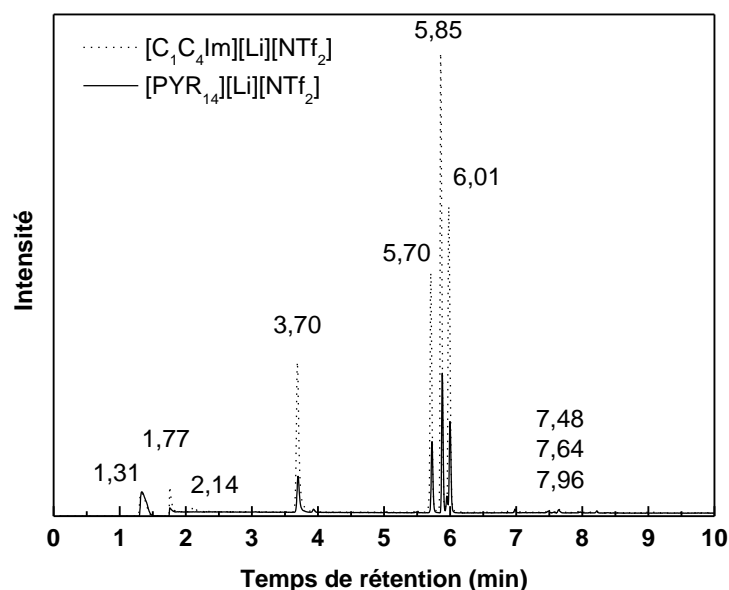


Figure 4: Analyse par chromatographie des constituants de la phase gaz issue de la décomposition thermique des électrolytes (temps de rétention des butènes : 5.85 min).

3. Comportement en combustion des électrolytes

Le comportement au feu de ces électrolytes a été également testé. Les chaleurs de combustion et les délais d'inflammation de chaque électrolyte ont été déterminés par calorimétrie incendie (norme ISO:12136), 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 (Tableau 2). Une fois leur combustion amorcée, les électrolytes à base de LI dégagent presque deux fois moins de chaleur (~ 8 vs 14 MJ.kg^{-1}). A titre de comparaison, la chaleur de combustion du bois est de 15 MJ.kg^{-1} .

	$[\text{C}_1\text{C}_4\text{Im}][\text{Li}][\text{NTf}_2]$	$[\text{PYR}_{14}][\text{Li}][\text{NTf}_2]$	Carbonates [10]
Délai d'inflammation (min)	5	5.5	0.5
Chaleur de combustion (MJ.kg^{-1})	7,7	8,2	14

Tableau 2: Comportement au feu des différents électrolytes

4. Conclusion

Les électrolytes formés par dissolution de 1 mol.L⁻¹ de LiNTf₂ au sein de [C₁C₄Im][NTf₂] et [PYR₁₄][NTf₂] présentent une grande stabilité thermique comparés aux carbonates [EC:DEC][LiPF₆], avec des températures de décomposition supérieures à 300 °C. Les produits dérivés de l'imidazolium sont les plus stables comparés aux 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 souhaitent remercier Dr Sophie Mailley (CEA) et Pr Christophe Len (ESCOM) pour leur contribution à ce travail.

5. Références

- [1] J. M. Tarascon, "Vers des accumulateurs plus performants", *Actual. Chimique*, **2002**, 251, p.130.
- [2] A. Lewandowski *et al.*, "Ionic liquids as electrolytes for Li-ion batteries-An overview of electrochemical studies", *J. Power Sources*, **2009**, 194(2), p.601.
- [3] M. Armand *et al.*, "Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future", *Nat. Mater.*, **2009**, 8(8), p.621.
- [4] D. R. MacFarlane *et al.*, "Energy applications of ionic liquids", *Energy Environ. Sci.*, **2014**, 7(1), p.232.
- [5] A. Balducci *et al.*, "Development of safe, green and high performance ionic liquids-based batteries (ILLIBATT project)", *J. Power Sources*, **2011**, 196(22), p.9719.
- [6] H. Ohno, *Electrochemical aspects of ionic liquid*, 2nd Edition, Wiley, N. Y., **2011**.
- [7] A. O. Diallo *et al.*, "Revisiting physico-chemical hazards of ionic liquids", *Sep. Purif. Technol.*, **2012**, 97, p.228.
- [8] M. Galinski *et al.*, "Ionic liquids as electrolytes". *Electrochim. Acta*, **2006**, 51(26), p.5567.
- [9] L. Chancelier *et al.*, "Targeting adequate thermal stability and fire safety in selecting ionic liquid-based electrolytes for energy storage", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, 16(5), p.1967.
- [10] G. G. Eshetu *et al.*, "In-depth safety-focused analysis of solvents used in electrolytes for large scale lithium ion batteries", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, 15(23), p.9145.