

Vers une utilisation de liquides ioniques basés sur le cation pyrrolidinium

pour sécuriser les batteries au lithium-ion ?

Contributeurs

Guy MARLAIR,
Pascal PANDARD,
Amandine LECOQ,
Gebekidan G. ESHETU

Collaborateur

Stefano PASSERINI
(Helmoltz-Institut Ulm)

Depuis 2010, l'Ineris consolide l'évaluation des profils de danger présenté par les liquides ioniques (LIs) [1;2] dont l'utilisation est étudiée pour diverses applications, en particulier le stockage d'énergie [3]. Pour les batteries lithium et sodium-ion, un intérêt de plus en plus marqué pour les LIs de type *pyrrolidinium* [PYR_{1,y}]+[anion fluoré] est confirmé par la littérature. Dans le cadre d'une recherche collaborative avec l'institut de recherche allemand Helmholtz-Institut Ulm (HIU), l'Ineris a mené une étude paramétrique sur une dizaine de liquides ioniques appartenant à cette sous-famille de LIs construite sur le cation pyrrolidinium. Les structures chimiques détaillées des liquides ioniques étudiés ainsi que les paramètres de l'étude sont illustrés à la **Figure 1**.

Matériels et méthodes

Les liquides ioniques ont été synthétisés par HIU (pureté de 99,99 %) et les lots partagés entre HIU et l'Ineris. HIU a pris en charge les évaluations de stabilité thermique court et long terme des LIs sur la base d'analyses thermogravimétriques (ATG) avec méthode dynamique et isotherme. L'Ineris a réalisé : (a) des essais de réaction au feu (résistance à l'inflammation, impact thermique et chimique du feu) en s'appuyant sur la méthode développée dans le cadre de travaux antérieurs [4] à l'aide du calorimètre de Tewarson ; (b) de tests standardisés selon les lignes directrices de l'OCDE (biodegradabilité : 301B, 301F, 302B ; écotoxicité : 201) pour établir de premières données relatives à l'évaluation des impacts environnementaux en termes de biodégradabilité et d'écotoxicité court terme.

Figure 1 / Structure des liquides ioniques étudiés.

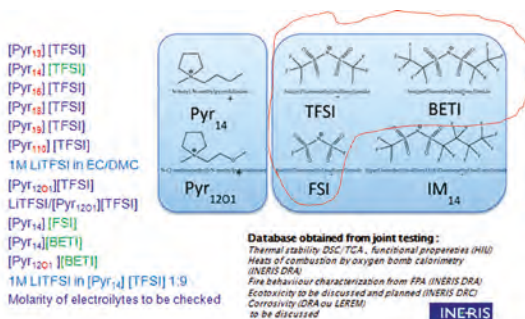
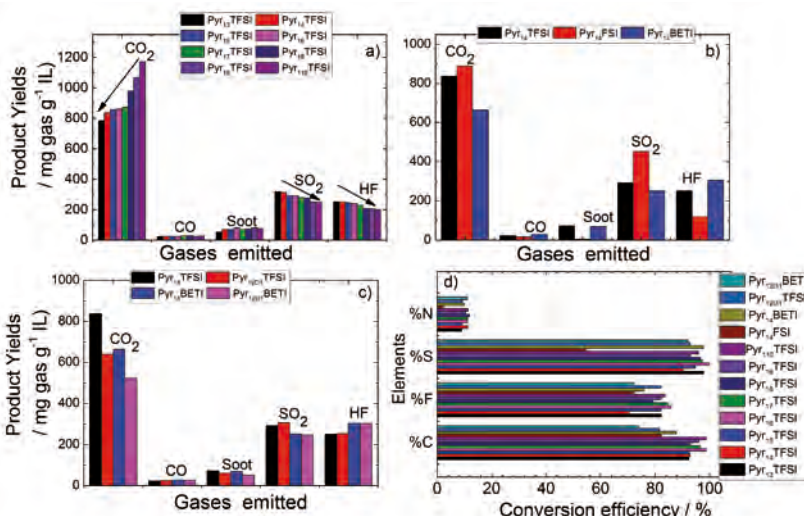


Figure 2 / Nature et facteurs d'émission des produits gazeux issus de la combustion en condition d'incendie (essais au calorimètre de Tewarson).



Principaux résultats

Les données de stabilité thermique court terme (vitesse de chauffe de 10 °C/min) sont illustrées en termes de perte de masse en fonction du temps et en termes de T_{onset} et s'avèrent assez remarquables. L'effet de la longueur de la chaîne alkyl se révèle modéré : lorsque l'on passe d'une chaîne alkyl sur le cation de 3 à 10 carbones (avec le TFSI), une dégradation progressive de la T_{onset} d'environ 50 degrés est observée. Un changement de contre-anion modifie la stabilité thermique comme suit : TFSI > BETI >> FSI. Une fonction *éther* [PYR₁₂₀₁] sur la chaîne alkyl (favorable à la viscosité) ne modifie pas de manière sensible la stabilité thermique court terme (anions TFSI et BETI). L'influence de l'anion sur la stabilité thermique long terme par ATG isotherme pour le cation [PYR_{1,4}] est remarquable pour les anions TFSI et BETI (<1% de perte de masse au bout de 8 h à 25 °C) pour les anions TFSI et BETI, mais se révèle moins favorable pour le FSI (perte de masse > 15% après 8 h à 200 °C).

La remarquable résistance à l'inflammation observée lors des essais de réaction au feu confirme le caractère retardateur de flammes propres aux liquides ioniques, ici renforcé par la présence d'un contre-anion fluoré (Figure 2c). Les profils de débits calorifiques confirment le net avantage des LIs étudiés quelle que soit la longueur de chaîne alkyl (avec le TFSI) vis-à-vis du risque feu / comparativement

à une solution de sel LiTFSI en solution 1M dans (EC-DMC). Ces essais confirment aussi la moindre performance et une décomposition plus énergétiquement du FSI par rapport à TFSI et BETI.

Par les essais de calorimétrie incendie, la possible combustion sous l'action d'une source de chaleur externe est démontrée, et les données nécessaires à l'évaluation des impacts thermiques et chimiques associés à une combustion en condition d'incendie selon la méthode décrite en référence [7] ont été collectées. L'influence des paramètres étudiés sur les taux de production d'effluents polluants ou toxiques est illustrée à la Figure 2. À noter, sans surprise, une conversion du soufre en SO₂ et du fluor en HF avec des rendements proches de la stœchiométrie en conditions de feu bien ventilé.

Concernant les aspects environnementaux, les résultats obtenus confirment l'influence de la longueur de la chaîne alkyl sur la biodégradabilité et l'écotoxicité des produits étudiés. Ainsi, une absence totale de biodégradabilité aérobie a été constatée pour les composés avec les chaînes les plus courtes ([PYR₁₂₀₁] à [PYR₁₆]) même dans des conditions de biodégradation plus favorables (OCDE 302B). À l'inverse, les composés [PYR₁₇] à [PYR₁₁₀] ont été classés comme facilement biodégradables à l'exception du [PYR₁₉]

En ce qui concerne les effets inhibiteurs sur la mobilité de *Daphnia magna*, les composés avec les chaînes les plus longues se sont révélés comme les plus toxiques (Figure 3). L'amplitude des effets toxiques observés (deux ordres de grandeurs) est moindre que pour les composés de la famille des imidazolium et tend préférentiellement vers une préconisation de l'utilisation des composés de la famille des pyrrolidinium d'un point de vue environnemental.

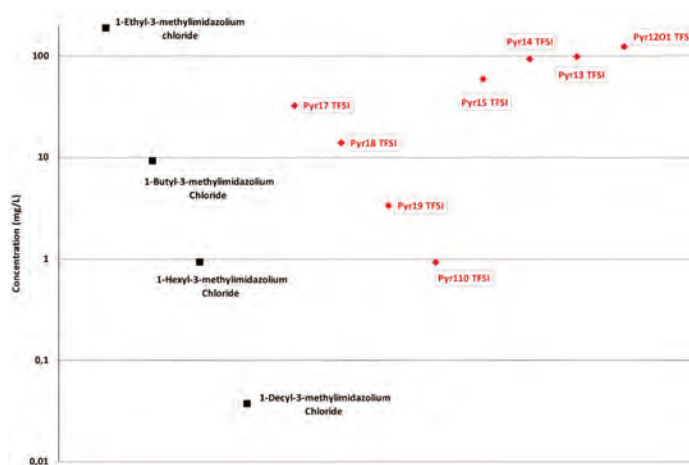
Conclusions et perspectives

Ce travail constitue une source de données unique à ce jour sur les liquides ioniques centrés sur les alkyl pyrrolidinium. L'étude met en évidence un avantage bien réel de l'ensemble de la famille de LI étudiés au regard du danger d'emballement thermique des batteries au lithium-ion, le caractère « retardateur de flammes » souvent constaté pour les liquides ioniques, étant renforcé ici par le choix d'un contre-anion fluoré, TFSI semblant constituer un optimum. Cette étude a fait l'objet d'une publication conjointe avec le partenaire HIU dans la revue *ChemSusChem* avec une qualification de *very important paper* [5] sans doute en raison de l'éclairage significatif qu'il apporte vers une sécurité opérationnelle améliorée des batteries rechargeables au lithium-ion.

ABSTRACT /

A comprehensive insight into the thermal hazard and combustion behaviour in fire conditions of a series of pyrrolidinium based ionic liquids (ILs) associated with a fluorine-containing anion targeted for energy storage applications is provided. The work has been carried out in collaboration with the German institute HUI. Results constitute a solid database for sustainable use of these alternative solvents to conventional organic carbonate to build up safer electrolytes for lithium and sodium batteries, integrating trade-off between safety and functionality in terms of conductivity and viscosity of pyrrolidinium based ILs. Safety advantages are clearly rated with their bias according to changes in alkyl chain length, anion used and use or an ether function.

Figure 3 / Évaluation de la toxicité court terme (CE50, *D. magna*, 48 h) des liquides ioniques étudiés en comparaison avec d'autres LI testés précédemment à l'Ineris.



Références

- [1] Diallo A.-O.; Len C.; Morgan A.B.; Marlair G. Revisiting physico-chemical hazards of ionic liquids. *Sep. Pur. Techn.*; 2012, 97 (SI) : p. 228-234
- [2] Bado-Nilles A.; Diallo A.-O.; Marlair G. et Pandard P.; Développement d'approches d'évaluation des dangers (éco)toxicologiques de substances émergentes issues de la chimie verte, Ineris, *Rapport scientifique 2014-2015*, pp 54-55 (cf aussi *J. Haz. Mater.* 2015 (283) 202-210)
- [3] Chancelier L.; Diallo A.-O.; Santini C.C.; Marlair G.; Gutel T.; Mailley S. & Len C.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014, 16, 1967
- [4] Diallo A.-O.; Morgan A.-B.; Len C.; Marlair G.; An innovative experimental approach aiming to understand and quantify the actual fire hazards of ionic liquids. *Energy Environ. Sci.*, 2013, 6(3), 699-710
- [5] Eshetu G.G.; Jeong S.; Pandard P.; Lecocq A.; Marlair G. & Passerini S.; Comprehensive Insights into Thermal Stability, Biodegradability, and Combustion Chemistry of Pyrrolidinium-Based Ionic Liquids, *Chem Sus Chem* 2017, 10, 3146-3159