



Soutenance de Thèse 80 | Prime INP/INC du CNRS

Nino Modesto

16 décembre 2022 à 14h00

GreEn-ER

21 Avenue des Martyrs, 38000 Grenoble

Un lien sera envoyé dans un deuxième temps pour assister à la soutenance en visioconférence.

« Smart membranes pour batteries lithium-métal tout-solide »

Les densités d'énergie et de puissance courantes des dispositifs électrochimiques, sont loin de répondre aux exigences dans le domaine du transport.

Les liquides ioniques (LI) présentent des propriétés physico-chimiques remarquables : une faible pression de vapeur saturante et une bonne stabilité chimique, thermique et électrochimique. Ils répondent aux critères clés pour un stockage sûr de l'énergie dans les batteries au lithium. Cependant, la nano-ségrégation spontanée et fluctuante observée dans les LI en volume (*bulk*) agit comme une barrière énergétique transitoire aux processus de diffusion à longue distance et entrave donc la conductivité ionique.

Dans ce contexte, nous proposons un séparateur de batterie original capable de décupler les propriétés de transport des électrolytes à base de LI (LI + sels de lithium) combinant plusieurs effets :

- Le confinement nanométrique de l'électrolyte au sein des NanoTubes de Carbone (NTC) pour frustrer la nano-structure observée en volume.
- Une voie de conduction ionique unidimensionnelle (1D) offerte par des membranes polymères composites poreuses à base de NTC alignés verticalement. L'intérieur des NTC sont les pores (diamètre 4 nm) contenant l'électrolyte.

Pour pouvoir utiliser cette membrane comme séparateur de batterie « tout-solide », nous greffons une couche nanométrique de polymères conducteurs ioniques à base de LI sur l'extrémité des NTC. Cette couche greffée isole électriquement les NTC des électrodes. Les NTC sont ensuite remplis d'électrolytes à base de LI chargés en sels de lithium.

Nous réalisons une étude multi-échelle de la dynamique du LI en *bulk* et confiné, en combinant PFG-NMR ($\mu\text{m} / \text{ms}$) et diffusion de neutron (QENS, NSE : ps - ns / Å - nm). A l'échelle moléculaire, la dynamique s'active à plus basses températures en confinement (de 10 à 20 °C) qu'en *bulk* et s'accompagne, à 300 K, d'un gain d'un facteur 2 à 3 du coefficient de diffusion à longue distance du cation. Par Spectroscopie d'Impédance Complexe (EIS), nous montrons une augmentation très significative de la conductivité ionique de ces électrolytes confinés (1D) dans des membranes de NTC : nous rapportons un gain d'un ordre de grandeur par rapport à leurs analogues en volume.

Des résultats de simulations par dynamique moléculaire permettent d'attribuer ce gain de conductivité à un arrangement intermoléculaire spécifique sous confinement : l'électrolyte s'organise dans l'axe du NTC selon des domaines cylindriques concentriques aménageant, dans les zones de faible densité, un chemin préférentiel pour le transport des ion lithium d'une électrode à l'autre.

Cette membrane composite poreuse, à base de NTC macroscopiquement orientés, chargée en LI et sels de lithium est un séparateur prometteur de batterie « tout-solide » conciliant conductivité élevée et sécurité.