



Soutenance de Thèse CEA/DRF/IRAMIS/LLB et CEA/DRT/LITEN/DTNM

Camille Pinchart

20 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.

Confinement nanométrique unidimensionnel d'électrolytes au sein de nanotubes de carbone : des batteries *Tout-Solide* « Lithium-Métal-Polymère » à température ambiante

A ce jour, les batteries lithium-ion constituent une technologie mature et largement répandue. Elle montre pourtant ses limites : des densités d'énergie modestes et deux risques majeurs en termes de sécurité : *i*) un phénomène de croissance dendritique du lithium peut amener une mise en court-circuit des deux électrodes qui peut induire une combustion spontanée du dispositif et *ii*) des risques environnementaux en cas de rupture de l'assemblage et dissémination d'hydroxyde de lithium.

Équipées d'anodes en lithium métallique pur, les batteries *Tout-Solide* Lithium Métal Polymère (LMP) permettent, elles, d'atteindre de fortes densités d'énergie. Un électrolyte canonique est le Poly(Oxyde d'Éthylène) (POE) dopé par des sels de lithium. Sa conductivité ionique est étroitement liée à la dynamique des chaînes de polymères, qui jouent le rôle de solvant solide. Pour une bonne tenue mécanique de l'assemblage on utilise du POE de haut poids moléculaire (35 kg.mol^{-1}). Il évolue dans son régime de reptation et présente une forte viscosité (η) qui limite la conductivité du lithium (relation de Stokes-Einstein : le coefficient de diffusion est en $1/\eta$).

La technologie LMP fait face à une contrainte physique forte : pour de bonnes performances en conduction, il est nécessaire de maintenir l'accumulateur à 80°C , une température supérieure au point de fusion du POE *bulk* (60°C).

Dans ce contexte, nous proposons un séparateur de batterie constitué d'une membrane polymère composite dont la porosité est assurée par des NanoTubes de Carbone (NTC) macroscopiquement orientés. Ce dispositif permet de combiner plusieurs effets :

- La tenue mécanique du dispositif étant assurée par la membrane, l'utilisation de POE liquide (500 g.mol^{-1}) à température ambiante. Sa faible viscosité permet une diffusion rapide des ions lithium.
- Une conduction ionique unidimensionnelle (1D) d'une électrode à l'autre à travers les pores.
- Un abaissement significatif du point de fusion par effet Gibbs-Thomson i.e. décaler T_M , le point de fusion d'un matériau vers les basses températures selon $\Delta T_M \approx 1/d$ où d est la taille caractéristique d'un pore.

Nous caractérisons la morphologie de la membrane par une étude couplée en Microscopie Electronique à Transmission/Balayage (MET-MEB/EDX) et Diffusion de Neutrons aux Petits Angles (DNPA). Nous montrons, par imagerie neutronique que l'âme des NTC permet un transport efficace de l'électrolyte d'une face à l'autre de la membrane. La dynamique du POE est sondée de l'échelle moléculaire à l'échelle micrométrique par Diffusion Quasi-Elastique de Neutrons (QENS) et Résonance Magnétique Nucléaire (RMN). La conductivité est caractérisée par *i*) Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (EIS) et cyclage sur assemblage Swagelok et *ii*) une méthode alternative en cellule électrochimique sur une membrane dont seule une faible fraction des NTC est rendue accessible à l'électrolyte par une attaque FIB (*Focused Ion Beam*).

Grâce à un gain d'un facteur 3 en conductivité offert par le confinement 1D et l'utilisation de POE liquide, nous égalons, à température ambiante, la conductivité offerte par le POE 35 kg.mol^{-1} à 80°C . Nous obtenons également un abaissement de 17 K du point de fusion de l'électrolyte confiné. Ce travail apporte la preuve de concept que le système que nous proposons est pertinent comme séparateur de batterie *Tout-Solide* Lithium Métal Polymère fonctionnelle jusqu'à 0°C .