

Electrolytes, membranes et matériaux d'électrode pour le stockage de l'énergie

Cette thématique s'inscrit dans le contexte de recherche d'énergies « propres » alternatives au pétrole et de réduction des émissions polluantes pour le transport. Les dispositifs électrochimiques de stockage/restitution de l'énergie (batteries lithium ion, supercondensateurs et piles à combustibles) sont ainsi une des solutions les plus prometteuses pour la traction électrique. Grâce à d'importants efforts d'investissements dans la recherche et de développement, les Etats Unis, le Japon, la Corée du sud, la Suisse mais également la France font partie des pays leaders dans le domaine des supercondensateurs. La demande actuelle des pays émergents dont la Chine ouvre des perspectives considérables en termes d'exportation. Les évolutions du marché des supercondensateurs augmentent actuellement considérablement quels que soient les domaines d'applications spécifiques. Il en va de même pour les batteries lithium-ion comme l'indique les investissements des constructeurs automobiles mondiaux qui anticipent la forte demande des consommateurs pour les véhicules respectueux de l'environnement. Cette thématique T1 s'appuie sur de nombreuses collaborations industriels (CNES, SAFT, ARKEMA, CEA..).

T1.1 Les batteries Li-ion

Pour valider l'utilisation des batteries Li-ion dans les véhicules électriques et développer une filière française de véhicules électriques (accords Nissan-Renault-CEA) il apparaît souhaitable d'employer des matériaux d'électrodes haute tension (typiquement 5V vs. Li+/Li) afin d'augmenter la puissance et l'énergie embarquées. Pour mettre en œuvre ces nouveaux matériaux d'électrodes, il est nécessaire de formuler de nouveaux électrolytes susceptibles de limiter l'autodécharge et l'oxydation des solvants tout en garantissant la sécurité. Dans cette optique, le PCM2E envisage de substituer l'un des composants de l'électrolyte (EC/PC/DMC), par de nouveaux solvants présentant une stabilité accrue vis-à-vis de l'oxydation (par exemple : liquides ioniques, sulfones, dinitriles). Afin d'éviter une recherche exclusivement empirique, des tests nouveaux seront mis en œuvre : calcul des orbitales frontières, étude cinétique d'oxydation en phase homogène par un médiateur électrochimique (TEMPO oxydé), test en floatting et mesures calorimétriques. Il sera également envisagé de tester des nouveaux sels de lithium pour pallier aux défauts de LiPF₆. Les travaux de cette thématique T1-1 s'effectuent dans le cadre de projets européens Hi-C, ANR Alisé, ANR Newmaste et du projet Lavoisier (CEA LR).

T1.2 Les supercondensateurs :

Un des projets de l'équipe consiste à réaliser des supercondensateurs de plus haute densité d'énergie que celles à électrolyte aqueux en utilisant des liquides ioniques protiques (LIP) et des matériaux d'électrodes de forte capacitance spécifique. Les LIP seront préparés dans l'objectif d'améliorer différents paramètres clés des électrolytes pour supercondensateurs :

une conductivité élevée associée à une faible viscosité et cela sur une plage de température plus importante, une faible tension de vapeur, une bonne stabilité du collecteur de courant en aluminium vis-à-vis de la corrosion et une large plage d'électroactivité ce qui implique un fonctionnement à tension plus élevée.

En ce qui concerne les matériaux d'électrode associés à ces nouveaux électrolytes, notre équipe étudiera des carbones nanotexturés commerciaux, des dioxydes de manganèse, des composites nanotubes de carbone/dioxyde de manganèse (NTC/MnO₂) alignés et enchevêtrés. Les objectifs visés sont l'augmentation de l'énergie spécifique des supercapacités actuelles à base d'électrolytes aqueux, le gain en plage de températures utilisables (basses et hautes températures), la possibilité d'élaborer les dispositifs à l'air et non en atmosphère ultra-sèche, un respect de l'environnement (pas de COV) et un gain de sécurité grâce aux faibles tensions de vapeurs et à l'ininflammabilité des PILs utilisés.

Pour augmenter l'énergie des supercondensateurs à électrolytes organiques, il est nécessaire d'associer des électrodes assurant une différence de potentiel importante et d'utiliser des électrolytes qui possèdent un domaine d'électroactivité le plus important possible. Dans cet objectif, le PCM2E étudie des systèmes hybrides associant une électrode de graphite (de type Li-ion) à une électrode positive en carbone activé. Pour faire fonctionner ces systèmes originaux, il est nécessaire de concevoir de nouveaux électrolytes dont la stabilité chimique est adaptée à des électrodes de graphite à bas potentiel et dont les propriétés physico-chimiques sont compatibles avec la forte puissance et la forte énergie inhérente au dispositif. Des études de modélisation sont réalisées pour optimiser la formulation de l'électrolyte : conductivité, concentration du sel de lithium, composition des solvants mixtes.

Les travaux de cette thématique T1-2 s'effectuent dans le cadre de collaborations industrielles avec BATSCAP et le CEA LR.

T1.3 Les séparateurs et membranes pour batteries et PAC

Le développement de la technologie Li-ion 5V nécessite la mise en place de procédés originaux de mise en forme de matériaux membranaires visant à lever le verrou technologique du séparateur associé à un électrolyte spécifique d'un tel accumulateur. L'objectif est donc d'élaborer, de mettre en forme et de caractériser de nouveaux séparateurs poreux composites adaptés à de nouveaux électrolytes plus stables en potentiel. Plusieurs pistes sont envisagées, en particulier celle visant à réaliser des électrolytes gels autosupportés par polymérisation radicalaire ou thermique. La réalisation de membrane polymère à base de PVdF (polyfluorure de vinylidène) sera également à l'étude en utilisant le procédé du handcoating s'apparentant au procédé Bellecore® pour la réalisation des plastiques Li-ion. Une collaboration avec STMicroelectronics dans le cadre du développement de microbatteries est également initiée.