

“Smart membranes” pour batteries Lithium-Métal-Polymère.

Quentin Berrod (CNRS - CEA Grenoble / INAC / SyMMES) : quentin.berrod@cea.fr

Jean-Marc Zanotti (CEA/DRF/IRAMIS/LLB) : jmzanotti@cea.fr

Didier Gignes (ICR, Marseille) : didier.gignes@univ-amu.fr

Mots clés : *Smart membrane*, synthèse de polymères, greffage, nanotubes de carbone, électrolyte, batterie, conductivité, confinement, microscopie (AFM, MEB, MET), RMN, SAXS.

Le sujet propose une voie originale pour permettre l'utilisation des batteries « lithium métal polymère » à température ambiante. Cet objectif sera atteint par la mise en conjonction de trois effets : i) le confinement nanométrique de l'électrolyte au sein de membranes à base de tapis de NanoTubes de Carbone (NTC) alignés verticalement¹, ii) l'utilisation de POE de faible masse molaire et iii) la conduction ionique unidimensionnelle.

Les polymères électrolytes (PE) sont constitués de sels de lithium dissous dans une matrice polymère qui joue le rôle de solvant solide. Le système PE canonique est le POE (Poly(Oxyde d'Éthylène), $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$) + LiTFSI. La conductivité ionique de cet électrolyte est étroitement liée à la dynamique des chaînes de polymère. Pour de bonnes performances en conduction il est nécessaire de maintenir ces accumulateurs à 80°C, une température supérieure au point de fusion du POE bulk.

Un attrait du confinement nanométrique est la capacité qu'il procure à décaler T_M , le point de fusion d'un matériau vers les basses températures : $\Delta T_M \approx 1/d$ où d est le diamètre du pore (effet Gibbs-Thomson). Dans le cadre de cette étude, nous utiliserons le confinement du POE + LiTFSI au sein de NTC ($d = 4$ nm) pour obtenir un abaissement du point de fusion de plusieurs dizaines de degrés. Cet effet sera exalté par la faible interaction entre la paroi graphénique interne des NTC et le polymère confiné. Le sujet passe par la synthèse d'une *smart membrane* : **le greffage de chaînes de POE de longueur nanométrique sur l'une des extrémités du tapis de NTC. Cet aspect est essentiel pour s'affranchir du caractère conducteur électronique des NTC.** Par ailleurs, la conformation des chaînes greffées à l'entrée des NTC (chaînes étendues ou en pelote) dépendra fortement de l'environnement physico-chimique (pH, solvant, température ...). Ces *smart membranes*, présentent donc un intérêt en tant que nano-valves stimulables ou membranes de filtration.

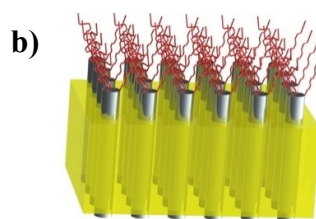
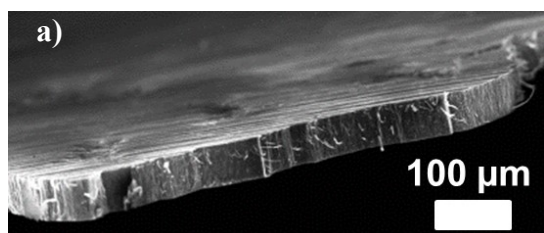


Fig.1 : a) La matière première : membrane de NTC obtenue à partir de tapis de NTC verticalement alignés. Les NTC sont perpendiculaires à la surface de la membrane et piégés dans une matrice polymère. **b)** Vue schématique de a). Des chaînes de POE de longueur nanométrique sont greffées sur l'une des extrémités du tapis de NTC. Cette modification des NTC permettra de s'affranchir de leur caractère conducteur électronique. L'équipe maîtrise déjà la fabrication de la membrane composite (en jaune) à base de polystyrène.^{1,2}

Références :

1. Berrod, Q. *et al.* Enhanced ionic liquid mobility induced by confinement in 1D CNT membranes. [Nanoscale 8, 7845](#) (2016).
2. Berrod, Q., Zanotti, J.-M., Ferdeghini, F., Dijon, J. & Judeinstein, P. Nanocomposite membranes for electrochemical devices. Patent [WO2016151142 A1](#). (2016).

“Smart” Composite Membranes for Lithium-Metal-Polymer Batteries.

Quentin Berrod (CNRS - CEA Grenoble / INAC / SyMMES): quentin.berrod@cea.fr

Jean-Marc Zanotti (CEA/DRF/IRAMIS/LLB): jmzanotti@cea.fr

Didier Giges (ICR, Marseille): didier.giges@univ-amu.fr

Keywords: Smart membrane, polymer synthesis, grafting, carbon nanotubes, electrolyte, battery, conductivity, confinement, microscopy (AFM, SEM, TEM), NMR, SAXS.

At the present stage, in the electrochemical device landscape, *solid-state polymer lithium batteries* offer an interesting compromise in terms of specific stored energy and power. Nevertheless, to achieve practical conduction they need to operate at relatively high temperature (80°C). This condition significantly hampers the performances of the system. The top-one priority of manufacturers in the field is to decrease the working temperature of their products. **This project proposes a fundamental science approach targeting the delivery of a “proof of concept” polymer based lithium metal battery working at room temperature.**

One of the most efficient electrolyte for polymer lithium batteries is Poly(Ethylene Oxide) (PEO) complexed by lithium salts. In this system, polymer segmental motions and ionic conductivity are closely related. Bulk PEO is a biphasic system where amorphous and crystalline phases ($T_{Glass} \approx 213$ K and $T_{Melting} \approx 333$ K) coexist. Nanometric confinement strongly affects the properties of condensed matter and in particular the collective phenomena inducing crystallization. The so-called [Gibbs-Thomson](#) effect make it possible to reach a downshift of the melting temperature of several tens of kelvins according to $\Delta T_{Melting} \approx 1/d$, where d is the characteristic size of the nanometric pore. Such a downshift will retain the electrolyte liquid (*i.e.* large ionic conductivity) at a temperature where it is usually solid (low ionic conductivity). This phenomenon is obviously a direct benefit to the ionic conductance and the instant power (or charge time) of such batteries.

The ambitious goal of this project will be achieved by taking advantage of *i*) the confinement of the electrolyte within composite Carbon NanoTube (CNT) membranes (Gibbs-Thomson effect) (Fig. 1a), *ii*) one-dimensional (1D) ionic conductivity, and *iii*) the use of low molecular mass PEO (high mobility). The reduction of dimensionality will be obtained by using the quasi-perfect 1D topology offered by vertically aligned CNT forests. The suppression of the electrical conductivity of the CNT is a critical aspect to use 1D CNT membranes as battery separators. Short PEO chains will be therefore grafted onto the CNT caps to achieve at once good ionic conduction at the CNT pore entrance and ensure electrical insulation of the CNT/electrode contact (Fig. 1b). Depending on the physico-chemical conditions on one side of the membrane (*pH*, temperature...), one can expect drastic changes in the conformation of the CNT-tips-grafted-polymer layer: from extended to mushroom conformation. Therefore, beyond the present project, such smart membranes could be turned into “nano-valves”, able to gate the flow between different media.

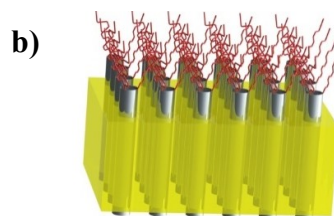
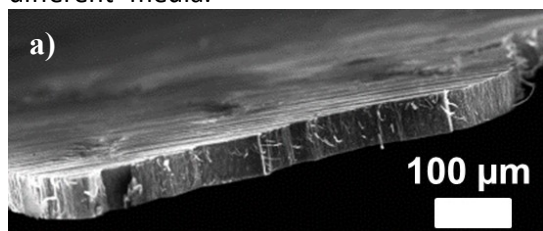


Fig.1: *a*) The raw material: CNT membrane made from vertically aligned CNTs. The CNTs are perpendicular to the membrane's surface and trapped in a polymer matrix. *b*) Schematic of *a*) with nanoscale PEO chains grafted onto one side of the CNT membrane. This aspect will make it possible to overcome the electronic conductive character of the CNTs. The team already masters the manufacture of the composite membrane (in yellow) based on polystyrene.^{1,2}

References:

1. Berrod, Q. *et al.* Enhanced ionic liquid mobility induced by confinement in 1D CNT membranes. [Nanoscale 8, 7845](#) (2016).
2. Berrod, Q., Zanotti, J.-M., Ferdeghini, F., Dijon, J. & Judeinstein, P. Nanocomposite membranes for electrochemical devices. Patent [WO2016151142 A1](#). (2016).