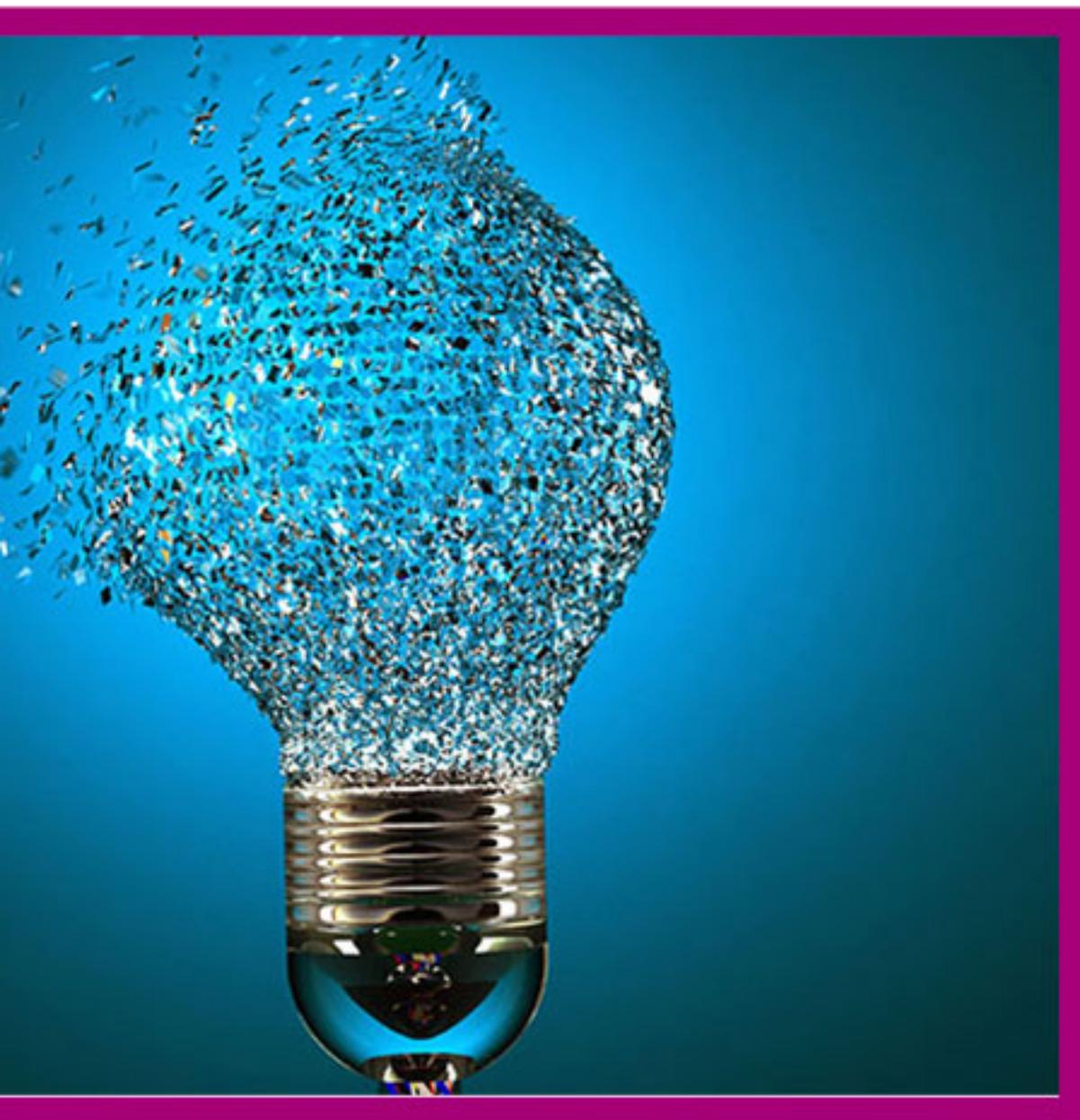




INNOVATIONS



ÉLECTROLYTES POLYMÈRES POUR LES BATTERIES AU LITHIUM MÉTAL



Électrolytes polymères pour les batteries au lithium métal

Cet article est issu de : **Ingénierie des transports | Véhicule et mobilité du futur**

par **Renaud BOUCHET, Trang N.T. PHAN**

Résumé Pour les applications nécessitant le stockage et la conversion de grandes quantités d'énergie telles que le véhicule électrique et les énergies intermittentes renouvelables, des batteries présentant à la fois une grande densité d'énergie (kWh/kg), un coût faible (euros/kWh), une grande sécurité et une longue durée de vie sont nécessaires. Parmi les différentes technologies en développement, les batteries « tout solide » lithium métal polymère sont particulièrement prometteuses. Les verrous de cette technologie portent sur l'utilisation du lithium métal à l'électrode négative et sur le développement d'un électrolyte polymère permettant un fonctionnement à température ambiante. [...]

Abstract For applications that require the storage and conversion of large quantities of energy such as electric vehicles and renewable intermittent energy systems, batteries combining high energy density (kWh/kg), low cost (euros/kWh), high reliability and long service life are necessary. Among various technologies under development, "all solid" lithium-metal-polymer batteries are particularly promising. The difficulties of this technology lie in the use of lithium metal at the negative electrode and the development of a polymer electrolyte allowing operation at room temperature. Different strategies developed based on dry polymer electrolytes, plasticized electrolytes, gelled electrolytes and rubber electrolytes are presented in this article.

Pour toute question :
Service Relation clientèle -
Techniques de l'Ingénieur
Pleyad 1 - 39, bd Ornano
93200 Saint-Denis

Par mail :
infos.clients@teching.com
Par téléphone :
00 33 (0)1 53 35 20 20

Document téléchargé le : **06/06/2016**

Pour le compte : **7200034092 - // charlotte PALMA // 195.25.183.153**

Électrolytes polymères pour les batteries au lithium métal

par **Renaud BOUCHET**

Professeur
Grenoble INP, CNRS, LEPMI – UMR 5279, Saint Martin d'Hères, France

et **Trang N.T. PHAN**

Maître de conférences
Aix-Marseille Université, CNRS, ICR – UMR 7273
Équipe CROPS, Marseille, France

Résumé : Pour les applications nécessitant le stockage et la conversion de grandes quantités d'énergie telles que le véhicule électrique et les énergies intermittentes renouvelables, des batteries présentant à la fois une grande densité d'énergie (kWh/kg), un coût faible (euros/kWh), une grande sécurité et une longue durée de vie sont nécessaires. Parmi les différentes technologies en développement, les batteries « tout solide » lithium métal polymère sont particulièrement prometteuses. Les verrous de cette technologie portent sur l'utilisation du lithium métal à l'électrode négative et sur le développement d'un électrolyte polymère permettant un fonctionnement à température ambiante. Les différentes stratégies développées portant sur les électrolytes polymères secs, électrolytes plastifiés, électrolytes gélifiés, électrolytes caoutchouteux sont présentés dans cet article.

Abstract : For applications that require the storage and conversion of large quantities of energy such as electric vehicles and renewable intermittent energy systems, batteries showing together high energy density (kWh/kg), low cost (Euros/kWh), high reliability and long service life are necessary. Among various technologies under development, the « all solid » lithium-metal-polymer batteries are particularly promising. The issues of this technology relates to the use of lithium metal at the negative electrode and on the development of a polymer electrolyte allowing operation at room temperature. Different strategies developed based on the dry polymer electrolytes, plasticized electrolytes, gelled electrolytes and rubber electrolytes are presented in this article.

Mots-clés : Lithium métal polymère, LMP, accumulateur, copolymère à blocs, batterie tout solide

Keywords : Lithium metal polymer, LMP, Accumulator, Block copolymer, All-Solid battery

Points clés

Domaine : Stockage et conversion de l'énergie

Degré de diffusion de la technologie : Émergence | Croissance | Maturité

Technologies impliquées : Accumulateur/batteries

Domaines d'application : Véhicule électrique, énergie renouvelable

Principaux acteurs français :

Pôles de compétitivité : Tenerrdis, Capenergies, IAR

Centres de compétence : Réseau national sur le Stockage Electrochimique de l'Énergie, RS2E, associé au Labex « Store-Ex »

Industriels : Blue Solutions

Autres acteurs dans le monde : SEEO, DBM Energy

Contact : renaud.bouchet@lepmi.grenoble-inp.fr ; trang.phan@univ-amu.fr

1. Contexte

Le développement des pays émergents, la croissance de la population et l'augmentation du commerce international entraînent une augmentation de la consommation d'énergie mondiale qui atteindra 20 ou 30 milliards de tonnes d'équivalent pétrole en 2050. Aujourd'hui, les combustibles fossiles représentent 80 % de notre production d'énergie primaire, parce qu'ils peuvent être facilement transportés et stockés. Cependant, ces sources d'énergie sont épuisables et non uniformément réparties entre les pays, ce qui peut entraîner de graves crises politiques au cours des prochaines décennies. Leur combustion génère pollution de l'air et gaz à effet de serre qui nuisent au climat : réchauffement climatique, pluies acides, brouillard photochimique sont quelques-unes des conséquences liées à l'utilisation massive de combustibles fossiles. Ces problèmes exigent le développement d'autres sources d'énergie. Les **énergies renouvelables** représentent une très bonne alternative parce qu'elles viennent de processus naturels qui se reconstituent en permanence. Néanmoins, la plupart de ces énergies telles que l'énergie éolienne ou l'énergie solaire sont intermittentes et fluctuent indépendamment de la consommation. En conséquence, l'utilisation d'énergies renouvelables nécessite le développement de **capacités de stockage de forte énergie** (de 10 kWh à 10 MWh). De plus, la pollution de l'air importante générée par les véhicules thermiques et la raréfaction des énergies fossiles conduisent les constructeurs automobiles à développer des véhicules électriques ou hybrides nécessitant également des systèmes de stockage d'énergie important (de 1 à 40 kWh). L'offre de véhicules électriques performants avec de l'électricité verte produite par des énergies renouvelables est l'une des étapes clés du développement durable.

Les performances des batteries lithium-ion classiques basées sur la technologie **électrolyte liquide** ont fait de grands progrès depuis le milieu des années 90 et atteignent aujourd'hui plus de 220 Wh/kg [D 3 354]. Cependant, celles-ci restent très coûteuses (> 1 000 euros/kWh en 2014) et l'électrolyte liquide présent à l'intérieur des batteries lithium-ion n'est pas suffisamment sûr pour une application automobile en raison de la possibilité de fuites et de son inflammabilité. Les enjeux de sécurité et l'augmentation de la densité d'énergie nécessitent le développement de « nouvelles » chimies pour les matériaux actifs d'électrode et également pour l'électrolyte. Le **lithium métal** est l'anode « ultime », identifié il y a plus de 50 ans, car c'est le métal le plus léger et le plus réducteur ; il présente un potentiel standard de $-3,05$ V/ESH et une capacité spécifique de 3,8 Ah/g (soit 10 fois la capacité du graphite actuellement utilisé dans les batteries Li-ion). Il est donc le garant de batteries de très haute densité d'énergie. Cependant, il présente plusieurs inconvénients qui l'ont écarté d'une application industrielle dont le principal est la croissance d'électrodépôts hétérogènes au cours de la recharge que l'on appelle des « dendrites ». Ces dendrites grandissent dans l'électrolyte cycle après cycle et peuvent causer un court-circuit de la batterie avec une forte augmentation du courant qui entraîne l'échauffement de la batterie, puis son explosion ou une mise à feu. Cette anode a donc été principalement utilisée d'un point de vue industriel dans des systèmes primaires. Afin de circonvenir ce problème, des anodes à base de matériaux d'intercalation ont été développées, menant notamment à l'utilisation du graphite et à la naissance de la technologie Li-ion au début des années 1990. Un autre point négatif est que le lithium est très réactif et qu'il se recouvre d'une couche passive appelée « *Solid Electrolyte Interphase* » ou SEI. Au cours du cyclage, cette couche ne résiste pas aux variations de volume de l'électrode de lithium, elle se brise. L'exposition du lithium frais à l'électrolyte entraîne

la formation d'une nouvelle SEI qui consomme progressivement le lithium disponible et diminue l'efficacité faradique limitant la cyclabilité de la batterie. Il est donc nécessaire de partir d'un excès de lithium métal, ce qui en pratique diminue la densité d'énergie disponible. Par exemple avec un rendement faradique de 99,9 %, un excès de 300 % est nécessaire pour réaliser 1 000 cycles. Il y a donc deux points à résoudre : la **croissance dendritique** au cours de la recharge et l'**efficacité faradique** pour augmenter la durée de vie.

Le remplacement de l'électrolyte organique liquide par un **électrolyte solide** tel qu'un **polymère sec** pourrait résoudre ces enjeux de sécurité et de rendement faradique et permettre une plus grande flexibilité de conception. Ainsi, des batteries **lithium métal polymère** (LMP) présenteraient les avantages suivants :

- une densité d'énergie élevée grâce à l'utilisation du lithium métal ;
- une grande amélioration de la sécurité de la batterie grâce à l'utilisation d'un polymère non volatil, qui brûle difficilement ;
- une réalisation de batteries minces, avec un emballage souple, moins lourd que les emballages des batteries Li-ion classique, d'où un gain en énergie spécifique.

En effet, l'absence de gaz générés lors du fonctionnement de la batterie (dégradation de l'électrolyte) permet de s'affranchir de l'utilisation d'un boîtier rigide. De plus, l'électrolyte polymère permet de sceller l'ensemble électrode/électrolyte et assure ainsi une bonne qualité de l'interface :

- une diminution des coûts de production par la facilité de fabrication grâce à des procédés automatisés d'extrusion qui permettent la stratification automatique d'une cellule complète ;
- une technologie plus verte du fait de l'élimination des solvants organiques volatils.

2. Qualités attendues d'un électrolyte polymère

Pour les applications batterie, le cahier des charges pour l'électrolyte polymère est le suivant :

- une **conductivité ionique suffisante à température ambiante** ($\sigma > 10^{-2}$ S/m) permettant d'approcher la performance d'un électrolyte liquide ;
- un **nombre de transport de l'ion lithium, t^+ , proche de l'unité**. La majorité des électrolytes polymères connus à ce jour présente un nombre de transport de l'ion lithium $< 0,5$. Cela signifie qu'au maximum la moitié du courant qui traverse l'électrolyte est porté par les ions Li^+ , le reste étant porté par les anions. Cela a pour conséquence la formation, en cours de fonctionnement de la batterie, d'un gradient de concentration en sel dans l'épaisseur de l'électrolyte qui a des effets délétères pour la croissance dendritique et qui limite fortement la puissance des batteries ;
- une **stabilité électrochimique et thermique élevée**. Dans une application batterie, la membrane d'électrolyte polymère est prise en sandwich entre les matériaux de l'électrode négative et de l'électrode positive. La stabilité thermique et électrochimique des électrolytes permet de faire fonctionner la batterie sur un large domaine de température et dans une fenêtre de potentiel compris entre 0 et 5 V *versus* Li^+/Li ;
- des **propriétés mécaniques suffisantes**. Cette qualité permet de bloquer la croissance des dendrites de lithium et, d'un point de vue technologique, permet une production industrielle à grande cadence par extrusion de films très mince ($< 20 \mu m$) et laminage de couches successives.

De nombreuses approches, que nous allons détailler dans les parties suivantes, ont été proposées pour répondre à ce cahier des charges.

3. Classification des électrolytes polymères et leurs limites

Les premiers électrolytes **polymères solides secs** (EPS) ont été obtenus à partir de sels de lithium, tels que LiClO_4 ou LiBF_4 , et du poly(oxyéthylène) POE de haute masse molaire [1]. Dans de tels systèmes, **aucun solvant organique liquide n'est utilisé**, le polymère hôte joue le rôle de solvant solide. Le POE contient des sites de coordination éthers qui permettent la dissociation des sels, ainsi qu'une structure macromoléculaire souple qui favorise le transport ionique. Néanmoins, la présence de **zones cristallines** dans le POE interfère avec le transport des ions qui nécessite une phase amorphe. Cela affecte la conductivité ionique à des températures inférieures à la température de fusion du POE autour de 65 °C. Au-dessus de cette température, la conductivité ionique augmente fortement ($> 10^{-2}$ S/m), mais le POE devient un liquide visqueux et perd sa stabilité mécanique. Les batteries lithium métal polymères utilisant le POE sont donc *a priori* des batteries chaudes (80 à 100 °C), ce qui est une première limitation. Il a été montré par ailleurs qu'à ces températures les électrolytes POE n'entravent pas la croissance dendritique.

■ De nombreuses voies de recherche ont été explorées pour casser la cristallinité du polymère hôte à température ambiante. On peut citer les matériaux constitués de nano/microcharges inorganiques dispersées dans une matrice de polymère, appelé « électrolytes polymères composites ». Généralement, des oxydes inorganiques de haute surface spécifique sont utilisés, tels que SiO_2 [2], TiO_2 [3], ZrO_2 [4], Al_2O_3 [5]. L'effet de l'incorporation de ces charges est double : i) une augmentation de la conductivité ionique à température ambiante et ii) une amélioration de la tenue mécanique des membranes ainsi que de la stabilité à l'interface avec les électrodes et, plus récemment, leur impact sur la croissance dendritique a été observé [6]. Le problème majeur des électrolytes polymères composites reste la dispersion homogène des particules inorganiques au sein de la matrice de polymère.

■ Parallèlement aux tentatives de réduire la cristallinité du POE par incorporation de nanocharges inorganiques, de nouveaux sels de lithium fortement dissociables et contenant un gros anion organique ont été expérimentés tels que $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{Li}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ [7], $\text{LiCH}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ [8] et $\text{LiSO}_3\text{CF}_2\text{SF}_5$ [9]. Les charges des anions sont fortement délocalisées, ce qui permet d'améliorer la dissociation du sel et celui-ci se comporte comme un plastifiant rendant l'électrolyte POE-sel plus amorphe. Ainsi le $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ complexé avec le POE permet d'abaisser la température de fonctionnement de la batterie aux environs de 60 °C. Le développement des EPS à base de POE a été entravé par la difficulté à concevoir un matériau qui possède à la fois une conductivité ionique élevée à basse température et de bonnes propriétés mécaniques.

■ Différents types de polymères ont été proposés comme matériaux hôtes pour la complexation des sels ioniques et/ou la synthèse de polymères conducteurs ioniques. Les caractéristiques chimiques et thermodynamiques de ces polymères sont présentées dans le tableau 1 [AM 3 306].

■ Une alternative pour améliorer la conductivité ionique des EPS est d'augmenter la dynamique moléculaire des chaînes de polymère. Il est connu que plus la dynamique moléculaire est importante, plus le transport du lithium sera favorisé. Cela a donné lieu au développement des électrolytes **polymères gélifiés et plastifiés** [10], correspondant à l'ajout dans le complexe polymère/sel d'une quantité plus ou moins importante de petites molécules organiques. Une plastification est également obtenue lorsque la quantité de sel est très élevée (voire majoritaire) et on obtient des « **électrolytes polymères dans le sel** ». Enfin, pour rassembler dans un même matériau une bonne conductivité et une bonne tenue mécanique, une solution évidente est de mélanger deux polymères comme un POE et un polymère à haute température de transition vitreuse apportant la tenue mécanique ; or, peu de polymères sont miscibles entre eux. Cela entraîne une macro-séparation de phases et une hétérogénéité des propriétés physico-chimiques de l'électrolyte. Pour s'affranchir de ce problème, récemment la réalisation d'**électrolytes à base de copolymères à blocs** [11] a donné des résultats très prometteurs. En effet, au sein de ces macromolécules, les polymères de natures distinctes sont reliés entre eux par des liaisons covalentes, cela permet d'avoir une combinaison synergique des propriétés des polymères constituant les divers blocs.

Tableau 1 – Caractéristiques chimiques et thermiques de quelques polymères hôtes

Polymère hôte	Unité monomérique	Température de transition vitreuse T_g (°C)	Température de fusion T_f (°C)
Poly(oxyéthylène)	$-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{O]}_n-$	- 64	65
Poly(oxypropylène)	$-\text{[CH(-CH}_3\text{)CH}_2\text{O]}_n-$	- 60	-
Polyéthylèneimine	$-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{NH]}_n-$	-	-
Polysiloxane	$-\text{[SiO(-CH}_3)_2]}_n-$	- 127	- 40
Poly(acrylonitrile)	$-\text{[CH}_2\text{CH(-CN)}]_n-$	125	317
Poly(méthacrylate de méthyle)	$-\text{[CH}_2\text{C(-CH}_3\text{)(-COOCH}_3\text{)}]_n-$	105	-
Poly(chlorure de vinyle)	$-\text{[CH}_2\text{CH(-Cl)}]_n-$	82	-
Poly(fluorure de vinylidène)	$-\text{[CH}_2\text{CF}_2]_n-$	- 40	171

Tableau 2 – Propriétés physiques de quelques solvants usuellement utilisés dans les batteries lithium rechargeables

Solvants	Température de fusion T_f (°C)	Température d'ébullition T_e (°C)	Densité	Constante diélectrique ϵ	Paramètre de solubilité (J/cm^3) ^{1/2}
Diméthylcarbonate (DMC)	2,4	90	1,06	3,12	20,3
Diéthylcarbonate (DEC)	- 43,0	126	0,975	2,82	18,0
Carbonate de propylène (PC)	- 48,8	242	1,205	66,14	27,2
Carbonate d'éthylène (EC)	36,4	248	1,321	89,78	30,1

3.1 Électrolytes polymères plastifiés

Il s'agit d'un mélange d'électrolyte polymère solide (EPS), de sel ionique et d'une petite quantité de plastifiant liquide ($\approx 10\%$). Les plastifiants les plus utilisés sont les poly(éthylène glycol) de faible masse molaire [12], les éthers couronnes [13], les phtalates d'alkyle [14] et les solvants organiques aprotiques tels que le diméthylsulfoxyde (DMSO), les carbonates d'éthylène ou de propylène. Ces plastifiants sont solubles dans la matrice polymère et permettent de diminuer le taux de cristallinité de l'électrolyte polymère solide et d'augmenter ainsi le mouvement segmentaire des chaînes de polymère. Ces effets permettent d'augmenter de plusieurs ordres de grandeur la conductivité ionique de l'EPS à température ambiante. Cependant, ce gain en conductivité est souvent accompagné par une perte de l'intégrité mécanique de la membrane et une incompatibilité avec l'électrode de lithium.

3.2 Électrolytes polymères gélifiés

Ils sont obtenus par incorporation d'un large volume de solvants organiques et/ou plastifiants liquides à une matrice poreuse de polymère capable de former un gel stable [15]. Une large gamme de polymères hôtes a été étudiée comme le POE [16], le poly(fluorure de vinylidène) (PVdF) [17], le poly(fluorure de vinylidène-co-hexafluoro propylène) (PVdF-co-HFP) [18], le poly(acrylonitrile) (PAN) [19], ou encore le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) [20]. Habituellement, des solvants de faible pression de vapeur saturante sont employés, comme les carbonates (le carbonate d'éthylène, le carbonate de propylène, le carbonate de diméthyle, le carbonate de diéthyle). Les propriétés physiques de ces quelques solvants sont présentées dans le tableau 2. Grâce au réseau de polymère gonflé par le solvant, l'électrolyte polymère gélifié possède à la fois des propriétés cohésives des solides et celles de transport diffusif des liquides. Il présente une conductivité ionique à température ambiante relativement élevée. La stabilité mécanique qui peut être limitée selon la T_g du polymère hôte et son affinité avec les solvants peut être améliorée par la réticulation de la matrice polymérique par effet thermique [21], radiations UV ou électroniques [22].

Parmi les différents polymères hôtes cités ci-dessus, le PAN et le PVdF sont les matrices les plus étudiées, car elles permettent d'obtenir un bon compromis conductivité, tenue mécanique.

Cependant, dans cette stratégie, la présence importante de solvant organique entraîne les mêmes problématiques que pour les électrolytes liquides, à savoir la corrosion des électrodes, un domaine de température d'utilisation restreint, le risque de feu de la batterie dû aux fuites de liquide ainsi

qu'un rendement faradique moyen limitant la cyclabilité. De plus, on observe des croissances hétérogènes de lithium sous forme de mousse au cours de la recharge.

3.3 Électrolytes caoutchouteux

Ces électrolytes sont préparés par dissolution d'une large proportion de sel dans une faible quantité de polymères de haute masse molaire, comme le POE [23] et le poly(oxypropylène) (POP) [24]. Ce type d'électrolyte est aussi appelé « électrolytes polymères dans le sel ». Bien que ces électrolytes présentent une conductivité ionique assez élevée (jusqu'à 2 S/m pour le système $AlCl_3$ -LiBr-LiClO₄-PPO) à température ambiante, cette approche est plus anecdotique car le sel a tendance à se cristalliser à basse température, ce qui dégrade fortement les performances des batteries, et le coût élevé des sels de lithium constitue un frein économique important pour le développement industriel de ce type d'électrolyte. De plus, leur efficacité contre la croissance dendritique est limitée.

4. Électrolytes polymères secs à base de copolymère à blocs

Les électrolytes solides copolymères à blocs comportent un bloc **A**, permettant d'assurer la conduction des ions, et un bloc **B** qui apporte la tenue mécanique du matériau de par sa valeur de T_g élevée. Le choix du bloc conducteur s'est essentiellement porté sur le POE, ce dernier constitue, soit le squelette principal linéaire, soit les greffons pendants du bloc **A**. Les principales architectures des copolymères à blocs à base de POE, présentées dans la figure 1, correspondent soit à des diblocs **AB** ou à des triblocs **BAB**.

Dû à l'incompatibilité chimique entre les blocs, un phénomène de séparation de phase est observé, mais l'existence de liens covalents entre les blocs restreint la taille des domaines à l'échelle des blocs (~ 10 à 100 nm). Ce phénomène est appelé « micro-séparation de phase », même si la taille des domaines observés est de l'ordre du nanomètre. Ces systèmes sont donc macroscopiquement homogènes, mais hétérogènes à l'échelle microscopique. Lors de la micro-séparation de phase, il y a une organisation des nanodomains en structures régulières et périodiques. Dans le cas d'un copolymère dibloc **AB**, la morphologie dépend de :

- la masse molaire globale du copolymère ;
- la composition du copolymère, caractérisée par la fraction volumique ϕ_A du bloc **A** ;

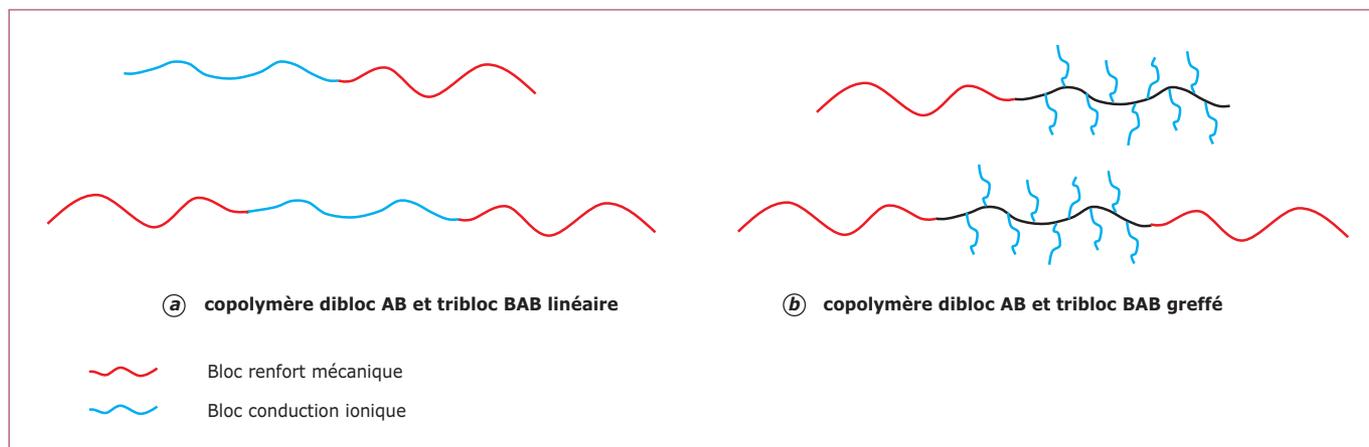


Figure 1 – Architectures des électrolytes copolymères à blocs linéaires et greffés

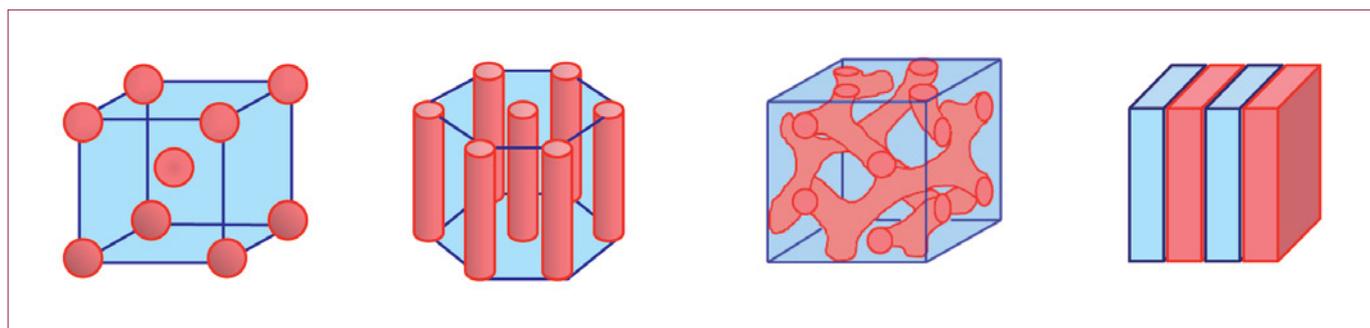


Figure 2 – Représentations schématiques des différentes morphologies stables pour un copolymère dibloc AB : sphérique, cylindrique, gyroïde et lamellaire [25]

– la nature chimique de chacun des blocs **A** et **B** qui définit leur miscibilité relative et caractérisée par le paramètre d'interaction de Flory-Huggins χ_{AB} (cf. [AF 6 045], § 2.2).

Les copolymères diblocs **AB** sont susceptibles de s'organiser selon quatre morphologies : sphérique, cylindrique, gyroïde (bi-continue) et lamellaire (figure 2).

La structure lamellaire est thermodynamiquement stable pour des diblocs quasi symétriques. Dans le cas des conformations cylindriques et sphériques, le bloc minoritaire (en rouge dans la figure 2) forme la phase dispersée et le composé majoritaire la matrice (en bleu). Quant à la structure gyroïde, elle ne peut être observée que sur un domaine très étroit du diagramme de phases.

Les progrès dans des méthodes de synthèse, notamment dans les techniques de polymérisation radicalaire contrôlée/vivante ([AM 3 040], § 4.7), depuis les années 80 ont permis de synthétiser de manière assez simple une grande variété de copolymères à blocs. L'avantage de ces méthodes réside dans le fait que toutes les macromolécules formées sont dotées de sites actifs terminaux. Ces sites sont susceptibles de servir d'amorceur dans une étape ultérieure. Une nouvelle addition de monomère conduit à l'allongement des chaînes existantes. Deux stratégies sont fréquemment utilisées pour synthétiser des copolymères à blocs linéaires et greffés, présentés en figure 1 :

– l'addition séquentielle de monomères (macromonomère) sur les sites actifs vivants ;

– l'utilisation ou la transformation des sites actifs terminaux d'un polymère en vue de la polymérisation d'un autre monomère approprié.

Ces deux voies sont illustrées sur la figure 3 dans le cas d'un copolymère dibloc **AB**.

4.1 Électrolytes copolymères à blocs greffés

Les premiers électrolytes copolymères à blocs greffés étudiés dans la littérature sont composés de blocs conducteurs avec des unités oxyde d'éthylène (OE) pendantes, principalement des poly(méthacrylate de polyéthylène glycol) (PMAPEG) [26] [27] [28]. Dans ce type d'architecture, quand le copolymère est constitué de deux blocs amorphes de basse température de transition vitreuse, T_g , le matériau présente des propriétés mécaniques semblables aux élastomères sans pour autant que la mobilité locale des chaînes requise à la conduction du Li^+ soit sacrifiée. Cela a été illustré dans une série de copolymères diblocs greffés, constitués d'un bloc conducteur en PMAPEG portant neuf unités OE par chaîne pendante ($T_g \cong -60^\circ\text{C}$) et d'un bloc de renfort mécanique de poly(méthacrylate d'alkyle). Une baisse de conductivité a été observée avec l'augmentation de la T_g du bloc polyméthacrylate, comme montrée dans le tableau 3.

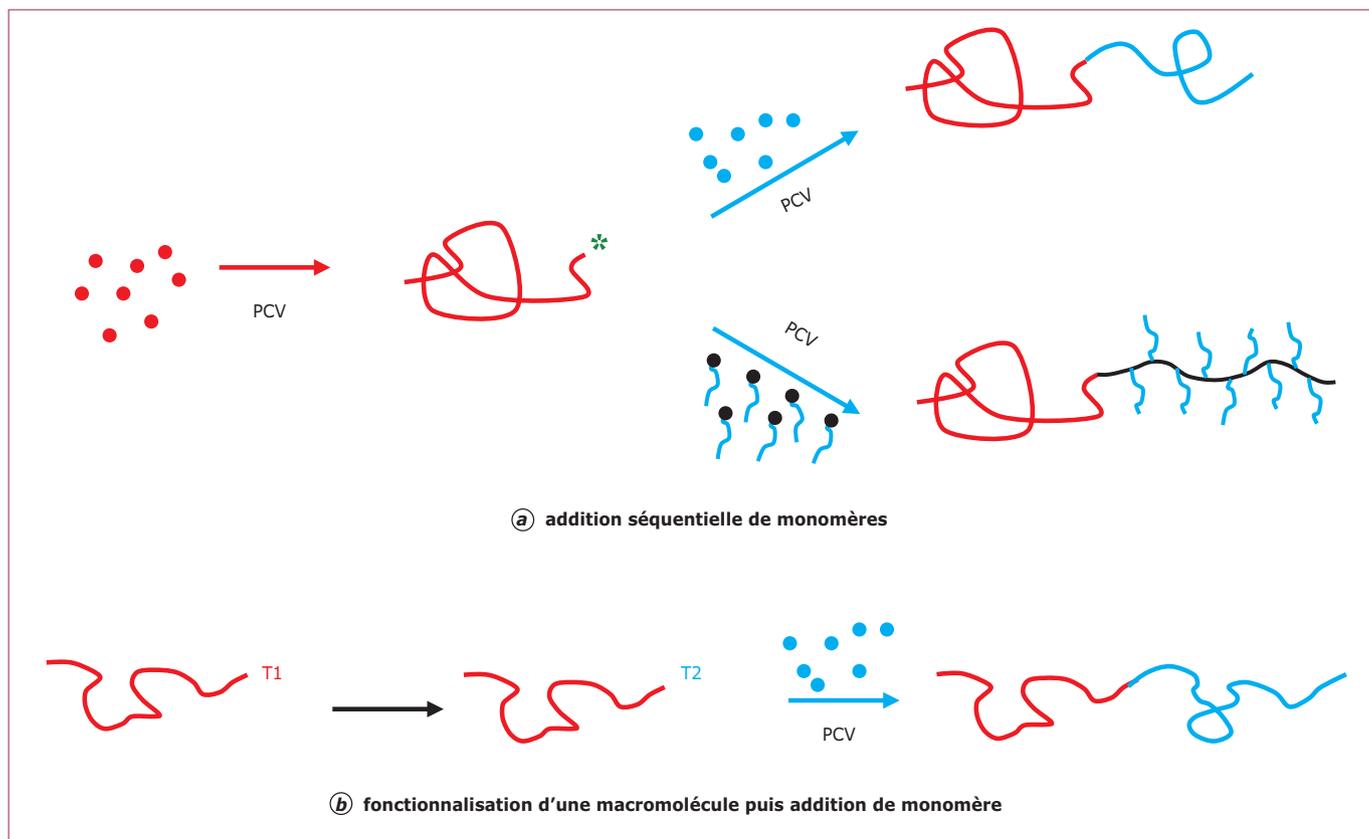
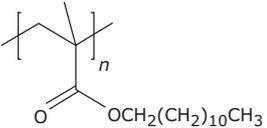
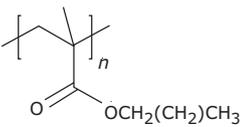
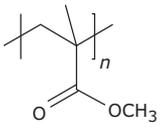


Figure 3 – Illustration des différentes voies de synthèse de copolymères diblocs (PCV pour polymérisation contrôlée/vivante)

Tableau 3 – Influence de la T_g du bloc de renfort mécanique sur la conductivité de matériau électrolyte

Nature du bloc de renfort mécanique	Structure chimique du polymère de renfort mécanique	Température de transition vitreuse T_g (°C)	Conductivité ionique à 30 °C (S/m)
Poly(méthacrylate de lauryle) – PLMA		- 35	$3,5 \times 10^{-4}$
Poly(méthacrylate de <i>n</i> -butyle) – PBMA		40	$2,0 \times 10^{-4}$
Poly(méthacrylate de méthyle) – PMMA		100	$1,5 \times 10^{-4}$

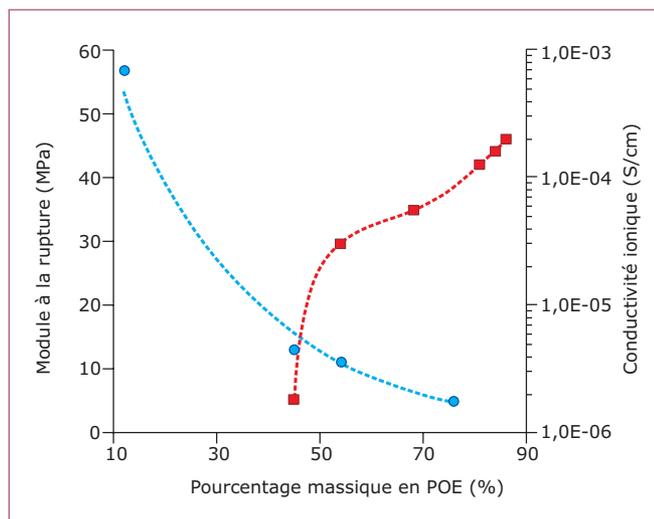


Figure 4 – Module à la rupture et conductivité ionique à température ambiante selon la proportion de POE dans le complexe PS-*b*-PMAPEG-*b*-PS/LiClO₄ (OE/Li = 20) (d'après [29])

L'architecture tribloc est également reportée dans le cas du copolymère polystyrène-*b*-poly(méthacrylate de PEG)-*b*-polystyrène dopé au LiClO₄ (OE/Li = 20) [29] [30]. Deux propriétés antagonistes de l'électrolyte, à savoir la conductivité ionique et le module mécanique, ont été étudiées en fonction de la proportion massique de POE (figure 4). La conductivité ionique maximale (10⁻² S/m) est atteinte quand la proportion de POE est d'au moins 80 % ; cependant, à cette proportion de POE, le matériau présente une faible tenue mécanique. Le module à la rupture, quant à lui, décroît fortement avec l'augmentation de la proportion de bloc conducteur : de 58 MPa à 12 % en POE à 5 MPa à 70 % en POE.

4.2 Électrolytes copolymères à blocs linéaires

L'architecture des électrolytes copolymères à blocs linéaires la plus étudiée est le dibloc dont le bloc conducteur est principalement constitué d'un POE linéaire. Le groupe NP Balsara [31] [32] [33] [34] de Berkeley a étudié de façon extensive les copolymères diblocs PS-*b*-POE et notamment l'influence de la masse molaire du bloc POE sur la conductivité ionique. Contrairement à toute attente, la conductivité des diblocs augmente avec l'augmentation de la masse molaire du POE jusqu'à une valeur plateau à 60 000 g/mol. Ce comportement est en opposition avec celui des homopolymères de POE pour lesquels la conductivité décroît avec la masse molaire jusqu'à un plateau au-delà de la masse d'enchevêtrement critique (5 000 g/mol). Cette augmentation est due à la présence d'une zone de POE inactive à l'interface entre les domaines PS/POE [35]. L'extension de cette zone morte ne dépend pas de la masse molaire du POE et sa proportion volumique est donc élevée pour un POE de faible masse. Ainsi, lorsque la masse molaire augmente, la proportion de phase conductrice de POE augmente, permettant d'obtenir une conductivité plus élevée. Les complexes de copolymères diblocs PS-*b*-POE de composition symétrique avec le sel LiN(SO₂CF₃)₂ (LiTFSI) (OE/Li = 5) présentent une nanostructuration de morphologie lamellaire et une

conductivité ionique à 100 °C allant de 9 × 10⁻³ S/m pour un bloc de POE de masse molaire de 20 000 g/mol à 2 × 10⁻² S/m pour un bloc de POE de masse molaire de 98 000 g/mol. Cette technologie est utilisée dans les batteries LMP de SEEO (États-Unis). Grâce à de bonnes propriétés mécaniques, la croissance dendritique du lithium est limitée, permettant d'améliorer la cyclabilité des batteries. Cependant, leur fonctionnement n'est optimal qu'au-delà de 80 °C.

Tout comme les diblocs, les copolymères triblocs sont également étudiés. Une grande variété du bloc de renfort mécanique est décrite dans la littérature, notamment les triblocs PMMA-*b*-POE-*b*-PMMA et PtBMA-*b*-POE-*b*-PtBMA [PtBMA : poly(méthacrylate de *tert*-butyle)] complexés avec l'iodure de lithium [36] ou le tribloc PFS-*b*-P(EG-*co*-PG)-*b*-PFS [PFS : poly(pentafluorostyrène) ; P(EG-*co*-PG) : poly(éthylène glycol-*co*-propylène glycol)] dopé avec LiTFSI en moyenne à OE/Li = 20 [37]. La conductivité ionique des premiers est de l'ordre de 10⁻⁴ S/m à 30 °C et celle du deuxième de 1,25 × 10⁻³ S/m. Dans ces mêmes conditions, avec un bloc de renfort mécanique en poly(styrène) (PS), la conductivité ionique peut atteindre 2 × 10⁻³ S/m dans un tribloc PS-*b*-POE-*b*-PS avec un bloc POE de masse molaire de 9 000 g/mol et une proportion massique de 74 % en POE dans le copolymère [35].

Les copolymères triblocs BAB adoptent des morphologies très similaires à celles des diblocs AB. Il existe tout de même une différence entre les deux types de copolymère : c'est celle de la configuration moléculaire des blocs lors de la micro-séparation de phases. En effet, les copolymères triblocs ont un bloc central A qui peut aussi bien former une boucle (si les deux blocs terminaux B se trouvent dans le même domaine) qu'un pont reliant différents domaines de B. Ces différences d'architecture moléculaire ont une influence significative sur la viscoélasticité et la résistance mécanique du matériau. Cette dernière est particulièrement recherchée dans l'application des électrolytes polymères solides.

4.3 Électrolytes copolymères à blocs autodopés (single-ion polymer electrolytes)

Quels que soient la structure (dibloc ou tribloc) et le type d'architecture (greffés ou linéaires), les électrolytes des copolymères à blocs présentés dans les paragraphes 4.1 et 4.2 ont des valeurs de conductivité comprises entre 10⁻² et 10⁻³ S/m à 40 °C, avec une tenue mécanique plus ou moins grande selon la composition du copolymère. Cependant, ces systèmes présentent une forte limitation en puissance due au faible nombre de transport des ions lithium Li⁺ appelé *t*⁺ (*t*⁺ < 0,3). Durant la décharge de la batterie, les cations lithium sont consommés à l'électrode positive (réaction d'intercalation) et produits à l'électrode négative, créant ainsi aux interfaces des excès de charges (positive à l'électrode négative et négative à l'électrode positive). Pour compenser ce phénomène, les anions mobiles diffusent de l'électrode positive vers l'électrode négative, ce qui entraîne la formation d'un gradient de concentration de sel au sein de l'électrolyte. Ce gradient de concentration conduit à une polarisation de concentration et à un courant limite de diffusion. Ainsi la puissance des batteries est limitée par ce courant de diffusion. De plus, au cours de la charge, ces gradients de concentration hétérogènes dans l'électrolyte sont à l'origine de la nucléation des dendrites de lithium [38]. La charge doit donc être faite à des courants faibles, ce qui est une autre limite de cette technologie résolue en attachant les anions sur les chaînes du polymère hôte afin de les immobiliser et de tendre ainsi idéalement vers un *t*⁺ de

1 ; dans ces conditions, le transport des ions ne se fait plus par diffusion-migration, mais uniquement par migration, pour lequel il n'y a plus de courant limite de diffusion.

Le groupe de Sadoway et Mayes de MIT [39] [40] est le premier à avoir étudié cette approche. Les anions de type carboxylate, sulfonate ou phosphate ont été immobilisés, soit dans le bloc conducteur ionique, soit dans le bloc de renfort mécanique. Une valeur de $t^+ = 0,88$ a été obtenue sur un électrolyte copolymère dibloc poly(méthacrylate de lauryle-co-méthacrylate de lithium)-*b*-poly(méthacrylate de polyéthylène glycol) de composition 3:1:2 correspondant à un rapport de OE/Li = 27. Cependant, ce matériau présente une conductivité très faible de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-5} S/m à 60 °C.

Très récemment, une nouvelle famille de copolymères triblocs **BAB**, avec un bloc **A** composé de POE linéaire de 35 000 g/mol comme matrice conductrice ionique et un bloc **B** constitué d'un monomère anion vinylique basé sur le TFSILi (styrène TFSILi, acrylate/méthacrylate de TFSILi...), a été développée [11]. Dans ces matériaux, le sel de lithium usuellement utilisé TFSILi (qui apporte la conductivité en se dissociant dans la matrice de POE) est directement attaché aux extrémités de la chaîne de POE, ce qui lui confère des propriétés remarquables. Ces matériaux présentent en effet un nombre de transport cationique t^+ supérieur à 0,85 et des conductivités ioniques intrinsèques supérieures à 10^{-3} S/m à 60 °C, ce qui n'a pas d'équivalent dans les polymères polyanioniques usuels. Ces copolymères sont des composites moléculaires qui s'autoassemblent en des domaines de taille nanométrique (figure 5). Ces matériaux présentent des propriétés mécaniques d'élasticité et de plasticité très supérieures à leur homologue copolymère à bloc neutre PS-*b*-POE-*b*-PS (figure 6). Au bilan, ces matériaux présentent donc de bonnes propriétés en tant que séparateur (aspects mécaniques et adhésion interfaciale) ainsi qu'en tant qu'électrolyte (conductivité et nombre de transport).

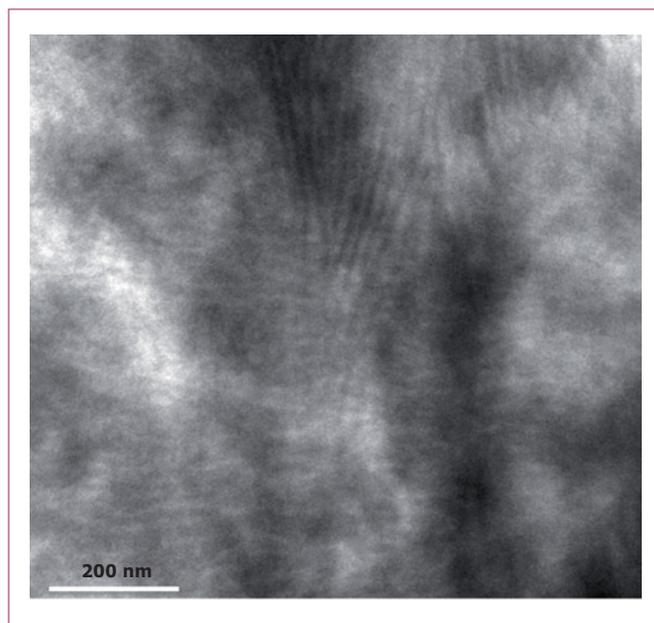


Figure 5 – Image TEM du copolymère PSTFSILi-*b*-POE-*b*-PSTFSILi avec une proportion massique de PSTFSILi de 31 %

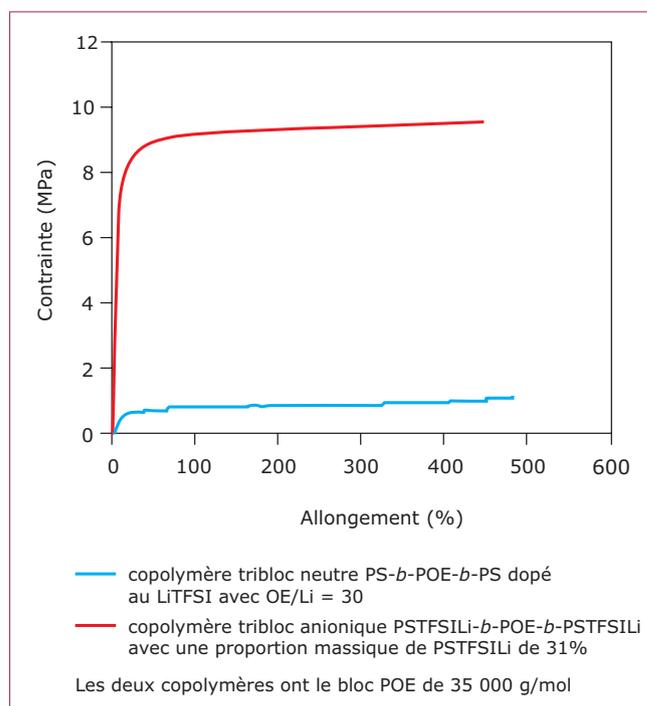


Figure 6 – Comparaison des propriétés mécaniques à 40 °C d'un copolymère tribloc neutre et d'un copolymère tribloc anionique

Grâce à leur nombre de transport proche de 1, ces matériaux assemblés dans des batteries LMP ont présenté des performances à 60 °C supérieures à celle de l'état de l'art à 80 °C, ce qui représente un gain de 20 °C. Ce gain est très important pour les applications puisqu'une partie de l'énergie de la batterie sert à la maintenir à la température optimale de fonctionnement.

5. Fabrication de la batterie lithium métal polymère

5.1 Éléments constitutifs des batteries LMP

Les batteries LMP sont constituées de films de trois principaux composants : un feuillard de lithium, un film mince d'électrolyte polymère et une électrode positive composite contenant le matériau électrochimiquement actif (figure 7). Les électrodes composites sont des électrodes volumiques pour lesquelles la réaction électrochimique est distribuée dans le volume de l'électrode à la surface des particules de matériaux actifs. Ce sont des matériaux composites complexes qui doivent présenter plusieurs fonctionnalités : une proportion maximale du matériau actif qui est le réservoir d'énergie, un adjuvant conducteur électronique (principalement du carbone nanométrique) pour distribuer les électrons en tout point de l'électrode et un liant polymère (l'électrolyte polymère en général) qui, dans le cas spécifique des batteries LMP, assure à la fois la cohésion mécanique de l'électrode et la distribution des ions en tout point de l'électrode. Les formulations standard sont de 70 à 80 % en poids de matériaux actifs, de 15 à 25 % en poids d'électrolyte polymère et de 3 à 8 % en poids de carbone.

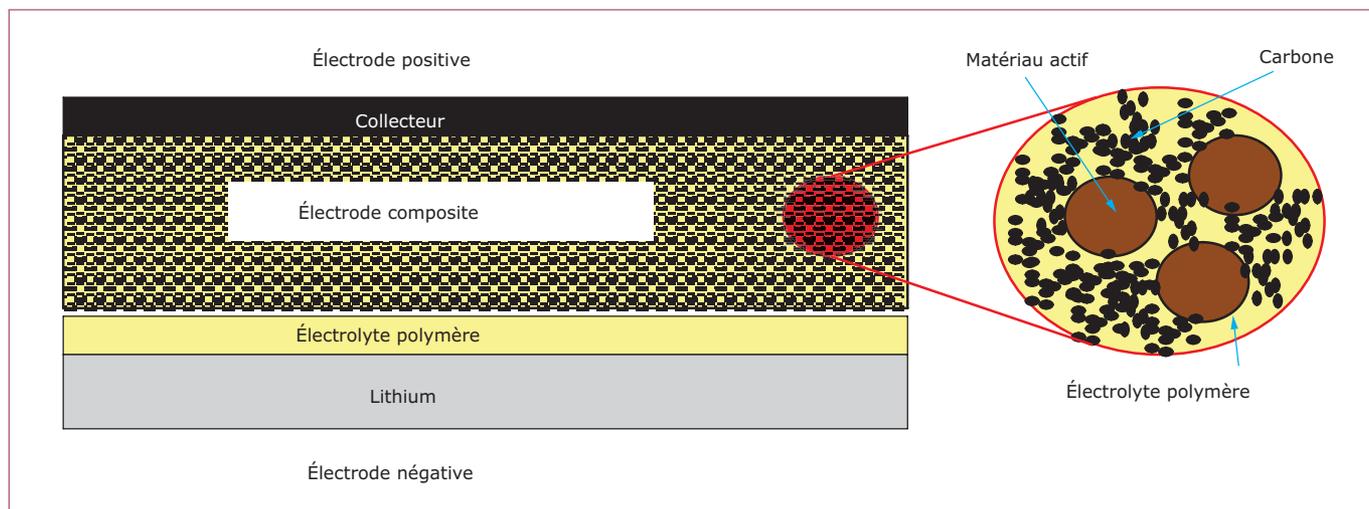


Figure 7 – Représentation schématique d'une section de batterie LMP avec un zoom sur l'électrode composite

Les matériaux actifs de l'électrode positive sont potentiellement les mêmes que ceux des batteries lithium-ion ([AF 6 612], § 1), cependant leur choix est généralement limité par la stabilité électrochimique de l'électrolyte polymère. En effet, les électrolytes à base de POE ne sont stables que jusqu'à 3,8 à 4 V par rapport au couple Li^+/Li , ce qui élimine les oxydes lamellaires du type oxyde de cobalt LiCoO_2 . Le choix des industriels se porte aujourd'hui sur la phase olivine phosphate de fer LiFePO_4 qui présente un plateau en potentiel à 3,43 V vs Li^+/Li et une capacité théorique raisonnable de 170 mAh/g. Ce matériau est particulièrement intéressant car il est non toxique, le fer est abondant et il est très stable chimiquement et thermiquement, ce qui en fait un bon candidat pour des applications de grandes tailles.

5.2 Préparation de films électrolytes polymères et des cathodes composites

Ces films sont généralement préparés par la méthode d'enduction ou par la technique d'extrusion à chaud.

■ Méthode d'enduction

C'est la méthode la plus classique pour préparer aussi bien les films d'électrolytes polymères secs que les gels. Cette méthode consiste à dissoudre les quantités appropriées de polymère et de sel séparément dans leur solvant commun, puis à les mélanger sous agitation magnétique durant une période de temps suffisamment longue pour assurer la complexation totale entre le polymère et le sel. La concentration massique du polymère est comprise entre 5 et 15 %. La solution d'électrolyte polymère est ensuite enduite sur une surface plane au moyen d'une réglette dont la hauteur libre permet de définir l'épaisseur du film de solution. Le solvant est évaporé lentement sous faible ventilation. Le film d'électrolyte polymère ainsi obtenu est ensuite séché sous vide et stocké en boîte à gants jusqu'à son assemblage pour les cellules de mesure électrochimique. Dans le cas des polymères gélifiés, les solvants organiques sont généralement ajoutés à l'issue de cette étape.

Dans le cas des électrodes composites, les étapes de formulation et de mélange sont très importantes pour bien disperser la matière solide dans la solution, ce qui va ensuite piloter

l'homogénéité de l'électrode composite et donc son fonctionnement. La hauteur de la réglette définit le grammage de l'électrode, c'est-à-dire la quantité de matière active par unité de surface ou, autrement dit, la capacité en mAh/cm^2 . Les dépôts sont réalisés sur le collecteur de courant, classiquement un feuillard mince d'aluminium. Dans le cas des batteries LMP, qui sont des batteries « tout solide », la difficulté est d'évacuer la porosité résiduelle des électrodes composites ainsi produites. Des étapes de pressage à chaud sont en général nécessaires.

■ Méthode d'extrusion à chaud [AM 3 707]

Cette méthode présente plusieurs avantages par rapport à la précédente, à savoir la rapidité, le coût et l'absence de solvants organiques. Dans cette méthode, les poudres de polymère et de sel sont mélangées dans les proportions appropriées. Le mélange de poudres obtenu est chauffé au-delà de la température de fusion du polymère tout en mélangeant avec un fort cisaillement (extrudeuse mono ou bi-vis) pour assurer la complète complexation entre le polymère et le sel. En bout d'extrudeuse, la matière fondue est introduite entre deux cylindres rotatifs chauffés et thermostatés, type calandre, produisant un film électrolyte polymère uniforme d'une vingtaine de micromètres d'épaisseur.

Dans le cas des électrodes composites, la difficulté vient de l'extrusion d'une matière principalement composée de grains solides. L'ajustement des conditions d'extrusion (température, profil de vis) est très délicat. Une solution consiste, en respectant les règles d'hygiène et de sécurité, à ajouter un solvant pour fluidifier le mélange. Celui-ci est évaporé pendant l'extrusion.

5.3 Assemblage de la batterie

Les films (collecteur de courant, cathode, composite, électrolyte, lithium) sont ensuite assemblés par laminage sous pression à chaud (figure 8). L'assemblage est ensuite bobiné ou encore découpé et empilé : un film polymère isolant est alors nécessaire pour éviter les courts-circuits.

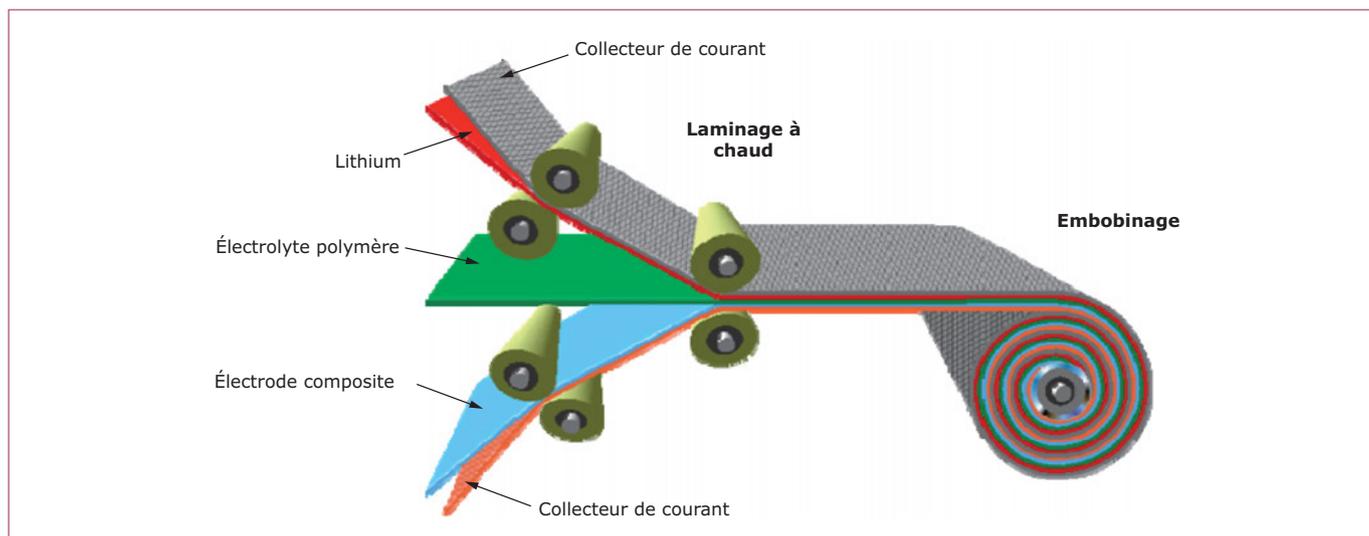


Figure 8 – Illustration schématique des procédures d'assemblage automatisées d'une batterie LMP bobinée

6. Conclusion et perspectives

Cette technologie émergente présente des atouts indéniables en termes de sécurité d'utilisation, de densité d'énergie, de coût de production par rapport aux technologies lithium-ion ; cependant, l'abaissement de la température de fonctionnement optimale à 40 °C reste un objectif important pour permettre une mise en œuvre à grande échelle. Le développement de nouvelles familles d'électrolytes polymères et notamment les copolymères à blocs polyanioniques ouvrent des perspectives importantes en permettant de cumuler différentes propriétés (mécanique, conductivité, nombre de transport, stabilité électrochimique...) en jouant sur la nature chimique des blocs. Il est néanmoins probable que l'utilisation de plastifiant soit nécessaire pour permettre un fonctionnement à 40 °C.

7. Glossaire – Définition

Solid Electrolyte Interphase (SEI)

Couche passive (organique et inorganique) se formant à la surface du lithium métal par réaction avec l'électrolyte (sel de lithium et solvant). Cette couche très fine, quelques dizaines de nanomètres, est conductrice par les ions lithium et isolant électronique.

Single ion Polymer

C'est un polymère pour lequel la conductivité ionique est rendue possible par le déplacement d'un seul type d'ion. Dans le cas des batteries lithium, l'ion mobile est le Li^+ . Cette propriété peut être obtenue en greffant sur le squelette macromoléculaire l'anion qui est ainsi immobilisé sur la chaîne polymère.

Électrolytes polymères pour les batteries au lithium métal

par **Renaud BOUCHET**

Professeur
Grenoble INP, CNRS, LEPMI – UMR 5279, Saint-Martin d'Hères, France

et **Trang N.T. PHAN**

Maître de conférences
Aix-Marseille Université, CNRS, ICR – UMR 7273
Équipe CROPS, Marseille, France

Sources bibliographiques

- [1] ARMAND (M.), CHABAGNO (J.M.) et DU-CLOT (M.J.). – *In* Fast ion transport in solids electrodes and electrolytes, (V.P.), MUNDY (J.-N.) et SHENOY (G.K.), Ed., North-Holland, Amsterdam, p. 131-136 (1979).
- [2] WONG (S.) et ZAX (D.B.). – *Electrochimica Acta*, 42, p. 3513-3518 (1997).
- [3] CROCE (F.), APPETECHI (G.B.), PERSI (L.) et SCROSATI (B.). – *Nature*, 394, p. 456-458 (1998).
- [4] KUMAR (B.) et SCANLON (L.G.). – *Solid State Ionics*, 124, p. 239-254 (1999).
- [5] CROCE (F.), CURINI (R.), MARTINELLI (A.), PERSI (L.), RONCI (F.), SCROSATI (B.) et CAMINATI (R.). – *The Journal of Physical Chemistry B*, 103, p. 10632-10638 (1999).
- [6] LIU (C.), IMANISHI (N.), ZHANG (T.), HIRANO (A.), TAKEDA (Y.), YAMAMOTO (O.) et YANG (J.). – *Journal of Power Sources*, 195, p. 6847-6853 (2010).
- [7] BENRABAH (D.), BARIL (D.), SANCHEZ (J.Y.), ARMAND (M.), GARD (M.G.). – *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 89, p. 355-359 (1993).
- [8] HOLCOMB (N.R.), NIXON (P.G.), GARD (G.L.), NAFSHUN (R.L.) et LERNER (M.M.). – *Journal of the Electrochemical Society*, 143, p. 1297-1300 (1996).
- [9] NAFSHUN (R.L.), LERNER (M.M.), HAMEL (N.N.), NIXON (P.G.) et GARD (G.L.). – *Journal of the Electrochemical Society*, 142, p. L153-L155 (1995).
- [10] STEPHAN (M.A.). – *European Polymer Journal*, 42, p. 21-42 (2006).
- [11] BOUCHET (R.), MARIA (S.), MEZIANE (R.), ABOULAICH (A.), LIENAFI (L.), BONNET (J.-P.), PHAN (T.N.T.), BERTIN (D.), GIGMES (D.), DEVAUX (D.) et ARMAND (M.). – *Nature Materials*, 12, p. 452-457 (2013).
- [12] ITO (Y.), KANEHORI (K.), MIYAUCHI (K.) et KUDO (T.). – *Journal of Material Science*, 22, p. 1845-1849 (1987).
- [13] NAGASUBRAMANIAN (G.) et STEFANO (S.D.). – *Journal of the Electrochemical Society*, 137, p. 3830-3835 (1990).
- [14] BENEDICT (T.J.), BANUMATHI (S.), VELUCHAMY (A.), AHAMAD (A.Z.) et RAJENDRAN (S.). – *Journal of Power Sources*, 75, p. 171-174 (1998).
- [15] SONG (J.Y.), WANG (Y.Y.) et WAN (C.C.). – *Journal of Power Sources*, 77, p. 183-197 (1999).
- [16] CHINTAPALLI (S.) et FRECH (R.). – *Solid State Ionics*, 86-88, p. 341-346 (1996).
- [17] PERIASAMY (P.), TATSUMI (K.), SHIKANO (M.), FUJIEDA (T.), SAITO (Y.), SAKAI (T.), MIZUHATA (M.), KAJINAMI (A.) et DEKI (S.). – *Journal of Power Sources*, 88, p. 269-273 (2000).
- [18] SAITO (Y.), CAPIGLIA (C.), KATAOKA (H.), YAMAMOTO (H.), ISHIKAWA (H.) et MUSTARELLI (P.). – *Solid State Ionics*, 136-137, p. 1161-1166 (2000).
- [19] WATANABE (M.), TOGO (M.), SANUI (K.), OGATA (N.), KATO (H.), KOBAYASHI (T.) et OHTAKI (Z.). – *Macromolecules*, 17, p. 2908-2912 (1984).
- [20] QUARTARONE (E.), TOMASI (C.), MUSTARELLI (P.), APPETECCHI (G.B.) et CROCE (F.). – *Electrochimica Acta*, 43, p. 1435-1439 (1998).
- [21] BALLARD (D.G.H.), CHESHIRE (P.), MANN (T.S.) et PRZEWORKSI (J.E.). – *Macromolecules*, 23, p. 1256-1264 (1990).
- [22] XIA (D.W.), SOLTZ (D.) et SMID (J.). – *Solid State Ionics*, 14, p. 221-224 (1984).
- [23] KOVARSKY (R.), GOLODNITSKY (D.), PELED (E.), KHATUN (S.), STALLWORTH (P.E.), GREENBAUM (S.) et GREENBAUM (A.). – *Electrochimica Acta*, 57, p. 27-35 (2011).
- [24] ANGELL (C.A.), LIU (C.) et SANCHEZ (E.). – *Nature*, 362, p. 137-139 (1993).
- [25] BATES (F.S.) et FREDRICKSON (G.H.). – *Physics today*, 52, p. 32-38 (1999).
- [26] SOO (P.P.), HUANG (B.Y.), JANG (Y.I.), CHIANG (Y.M.), SADOWAY (D.R.) et MAYES (A.M.). – *Journal of the Electrochemical Society*, 146, p. 32-37 (1999).
- [27] RUZETTE (A.-V.G.), SOO (P.P.), SADOWAY (D.R.) et MAYES (A.M.). – *Journal of the Electrochemical Society*, 148, p. A537-A543 (2001).
- [28] TRAPA (P.E.), HUANG (B.Y.), WON (Y.Y.), SADOWAY (D.R.) et MAYES (A.M.). – *Electrochemical and Solid State Letters*, 5, p. A85-A88 (2002).
- [29] NIITANI (T.), SHIMADA (M.), KAWAMURA (K.) et KANAMURA (K.). – *Journal of Power Sources*, 146, p. 386-390 (2005).
- [30] NIITANI (T.), SHIMADA (M.), KAWAMURA (K.), DOKKO (K.), RHO (Y.H.) et KANAMURA (K.). – *Electrochemical and Solid State Letters*, 8, p. A385-A388 (2005).
- [31] ODUSANYA (M.O.), WILMES (G.M.), EITOUNI (H.B.), GOMEZ (E.D.), PATEL (A.J.), CHEN (V.L.), PARK (M.J.), FRAGOULI (P.), IATROU (H.), HADJICHRISTIDIS (N.), COOKSON (D.) et BALSARA (N.P.). – *Macromolecules*, 40, p. 4578-4585 (2007).
- [32] MULLIN (S.A.), STONE (G.M.), PANDAY (A.) et BALSARA (N.P.). – *Journal of the Electrochemical Society*, 158, p. A619-A627 (2011).
- [33] PANDAY (A.), MULLIN (S.), GOMEZ (E.D.), WANAKULE (N.), CHEN (V.L.), HEXEMER (A.), POPLE (J.) et BALSARA (N.P.). – *Macromolecules*, 42, p. 4632-4637 (2009).
- [34] GOMEZ (E.D.), PANDAY (A.), FENG (E.H.), CHEN (V.), STONE (G.M.), MINOR (A.M.), KISIELOWSKI (C.), DOWNING (K.H.), BORODIN (O.), SMITH (G.D.) et BALSARA (N.P.). – *Nano Letters*, 9, p. 1212-1216 (2009).
- [35] BOUCHET (R.), PHAN (T.N.T.), BEAUDOIN (B.), DEVAUX (D.), BERTIN (D.) et DENOYEL (R.). – *Macromolecules*, 47, p. 2659-2665 (2014).
- [36] LOBITZ (P.), FULLBIER (H.), REICHE (A.), ILLNER (J.C.), REUTER (H.) et HORING (S.). – *Solid State Ionics*, 58, p. 41-48 (1992).

- [37] JANKOVA (K.), JANNASCH (P.) et HVLSTED (S.). – *Journal of Materials Chemistry*, 14, p. 2902-2908 (2004).
- [38] BRISSOT (C.), ROSSO (M.), CHAZALVIEL (J.-N.) et LASCAUD (S.). – *Journal of Power Sources*, 87, p. 925-929 (1999).
- [39] SADOWAY (D.R.), HUANG (B.Y.), TRAPA (P.E.), SOO (P.P.), BANNERJEE (P.) et MAYES (A.M.). – *Journal of Power Sources*, 97-98, p. 621-623 (2001).
- [40] RYU (S.W.), TRAPA (P.E.), OLUGEBEFOLA (S.C.), GONZALEZ-LEON (J.A.), SADOWAY (D.R.) et MAYES (A.M.). – *Journal of the Electrochemical Society*, 152, p. A158-A163 (2005).

À lire également dans nos bases

- ROBERT (J.) et ALZIEU (J.). – *Accumulateurs – Accumulateurs au lithium*. [D 3 354] Convertisseurs et machines électriques (2005).
- BIRON (M.). – *Propriétés des thermoplastiques – Tableaux comparatifs*. [AM 3 306] Plastiques et composites (1998).
- SOLDERA (A.). – *Modélisation mésoscopique des polymères*. [AF 6 045] Physique Chimie (2008).
- FONTANILLE (M.) et VAIRON (J.-P.). – *Polymérisation*. [AM 3 040] Plastiques et composites (2009).
- DOUBLET (M.-L.). – *Batteries Li-ion – Conception théorique*. [AF 6 612] Physique Chimie (2009).
- SILAGY (D.). – *Extrusion de film à plat : cast film*. [AM 3 707] Plastiques et composites (2005).