



HAL
open science

Membranes électrolytes à porteurs de charge Li +

Mathieu Meyer

► **To cite this version:**

Mathieu Meyer. Membranes électrolytes à porteurs de charge Li + . Matériaux. Université Montpellier II, 2014. Français. NNT: . tel-01285380

HAL Id: tel-01285380

<https://hal.science/tel-01285380v1>

Submitted on 9 Mar 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de
Docteur

Délivrée par l'Université Montpellier II

Préparée au sein de l'école doctorale Sciences Chimiques
Balard

Et de l'unité de recherche UMR 5253 - ICGM - Institut
Charles Gerhardt de Montpellier

Spécialité : **Chimie et Physico-chimie des matériaux**

Présentée par **Mathieu MEYER**

Membranes électrolytes à porteurs de charge Li⁺

Soutenue le 07/11/2014 devant le jury composé de

M. Olivier Fontaine, Maître de conférences, Université Montpellier II	Examineur
Mme Christel Laberty-Robert, Professeur, Université Paris 6	Rapporteur
M Jean Le Bideau, Professeur, Université de Nantes	Rapporteur
M Ahmad Mehdi, Professeur, Université Montpellier II	Examineur
M Gérald Pourcelly, Professeur, Université Montpellier II	Examineur
M Jean-Yves Sanchez, Professeur, Grenoble INP	Examineur
Mme Lydie Viau, Chargée de Recherche, Université de Franche-Comté	Examineur
M. André Vioux, Professeur, Université Montpellier II	Directeur de thèse

Merci tout simplement...

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit ont été effectués au sein de l'équipe Chimie Moléculaire et Organisation du Solide (CMOS) de l'Institut Charles Gerhardt (UMR 5253) à l'Université Montpellier II et ont été financés par l'Agence National de la Recherche. Je souhaite tout d'abord, remercier le directeur d'équipe, Monsieur Hubert Mutin, Directeur de Recherche, pour m'avoir accueilli dans ce laboratoire. Merci aussi pour ta présence, ta disponibilité et toutes ses anecdotes croustillantes!

J'adresse mes sincères remerciements à Madame Christel Laberty-Robert, Professeur à l'Université Paris 6 et Monsieur Jean Le Bideau, Professeur à l'Université de Nantes, qui m'ont fait l'honneur tous deux d'accepter d'être les rapporteurs et de juger de mon travail de thèse.

Je remercie aussi Monsieur Gérard Pourcelly, Professeur à l'Université Montpellier II et Monsieur Jean-Yves Sanchez, Professeur à l'Université de Grenoble, pour avoir accepté de participer ce jury.

Je remercie sincèrement Monsieur André Vioux, Professeur à l'Université Montpellier II et directeur de cette thèse, pour m'avoir accepté au sein de son équipe de recherche. Cette thèse a été très compliquée, faisant rentrer de nombreuses compétences de divers domaines de la chimie et vos multiples connaissances ont été très bénéfiques. Je n'oublierai particulièrement pas votre soutien au cours de la dernière année et surtout lors des tous derniers mois. De même, un grand merci pour votre patience et votre disponibilité tout au long de la période de rédaction (désolé pour vos dernières « vacances » studieuses, les prochaines seront plus sympathiques !).

Un grand merci aussi à Monsieur Ahmad Mehdi, Professeur à l'Université Montpellier II pour votre disponibilité tout au long de cette thèse, pour votre patience dans vos explications et votre présence. Vous avez toujours pris le temps de répondre à toutes mes questions, quelque soit votre emploi du temps ! Et on en aura couru des kilomètres ensemble pendant ces trois ans, toujours avec plaisir... Rendez-vous au marathon de Montpellier l'année prochaine ?!

Je n'oublierai bien évidemment pas Madame Lydie Viau, Chargée de recherche à l'UTINAM de Besançon !! Je n'oublierai pas ta présence, ton soutien, ton écoute, ta (très grande...) patience dans tes explications pendant ces trois ans. De très bons souvenirs aussi hors du labo! Malgré ton départ, même à plus de 500km, tu auras toujours été présente et je t'en remercie sincèrement ! Une très belle rencontre ! Bon courage dans le froid polaire de la sibérie française...

Je remercie aussi Madame Sophie Monge, Maître de Conférences à l'Université Montpellier 2, pour son expertise apportée au projet dans le domaine des polymères, et en particulier, pour l'aide indispensable qu'elle a bien voulu m'accorder dans l'interprétation des résultats de SEC malgré un emploi du temps surchargé !!

Je tiens aussi à remercier Monsieur Olivier Fontaine, Maître de Conférences à l'Université Montpellier II. Merci pour ton apport décisif dans ce projet suite à ton arrivée au sein de l'équipe. Merci pour m'avoir apporté de nouvelles compétences, pour m'avoir formé au niveau de caractérisations électrochimiques et pour m'avoir supervisé lors de la compréhension de celles-ci. Merci aussi pour le travail effectué sur les simulations qui apportent une valeur ajoutée à ce projet.

Je vous souhaite à tous bien évidemment le meilleur pour la suite de vos carrières respectives.

Un grand merci aussi à tous les partenaires de ce projet, qu'ils soient de Grenoble, comme Monsieur Jean-Yves Sanchez et Madame Cristina Iojoiu, respectivement Professeur et Maître de conférences l'Université de Grenoble, de Lyon, Messieurs Laurent Chazeau et Jean-Marc Chenal, Professeurs à l'INSA ou de Paris Monsieur Patrick Judeinstein, Directeur de Recherches au CEA pour les RMN à Gradient de Champs pulsé. Vous avez tous été confrontés à ce projet compliqué et vos aides, vos idées ainsi vos points de vue ont fait grandement avancer ce projet de recherche. Vous m'avez à chaque fois très bien accueilli lors de mes séjours chez vous, merci ! Mention spéciale bien évidemment à Cyril Vechambre pour son aide, sa disponibilité et son apport décisif dans la compréhension structurale des matériaux formés.

Je n'oublierai pas tous ceux qui ont participé de près ou de loin à ce projet, que ce soit le plateau technique de Montpellier, Monsieur Philippe Gaveau, Docteur et Madame Christine Biolley pour leurs apports en terme de RMN solide mais aussi Eléonore Mourad, thésarde et Guillaume Chabaud et Danielle Mariotti stagiaires IUT.

Je remercie bien évidemment tout le personnel du CMOS et de Sikemia avec qui j'ai pu échanger tout au long de ces trois années, aussi bien sur des domaines scientifiques qu'extérieurs aux sciences tels les futsals, le rendez-vous annuels du marathon de Montpellier en relais, le canoë, l'escalade... Je tiens à plus spécialement à remercier les étudiants et notamment Guillaume G., Adeline, Joris, Claire, Charlène pour les excellents moments passés avec vous. Une spéciale dédicace à Saad (que de bons moments passés à tes cotés, que ce soit au labo, mais aussi au sport, à la console (désolé pour les défaites 3-0 !), au ciné... une très belle rencontre ! bonne continuation...) et Céline (une autre très belle rencontre, toujours présente dans les bons et les moments plus difficiles, aussi bien hors qu'au labo ! courage pour la fin...).

Je tiens aussi à remercier mes proches ! Cette thèse m'a permis de faire la connaissance de personnes aux personnalités incroyables. Je pense notamment à Coralie « coco » ; on en aura fait du chemin ensemble depuis notre arrivée commune au CMOS. Les hauts, les bas du quotidien, on les aura vécus ensemble avec une complicité incroyable. Une (vraiment) très belle connaissance, un « génie » tout simplement et j'espère que cette amitié durera longtemps... Cette thèse m'aura aussi permis de me rapprocher d'une connaissance lyonnaise d'une dizaine d'année Charlotte (aie aie les cours de maths en term' !). Une véritable amitié s'est créée, un vécu commun, des fou-rires à la pelle... Deux très belles années à tes cotés ! Bon courage pour la suite... Et je citerai aussi Adeline, Arnaud et Coralie F. ... d'excellents moments vécus à vos cotés pendant cette dernière année! Pourvu que ça dure... ! Et ces remerciements n'auraient pas le même sens, sans quelques un de mes lyonnais comme Jérôme, Oualid, Maxence (aaah les we sur Montpel', sur Lyon, sur Paris, la finale de la Coupe de la Ligue, le ski, l'Asul Tennis et nos années de matchs par équipe, Gerland, le foot, les tournois de play... je ne vous remercierai jamais assez pour tout ce que vous avez fait pour moi depuis toutes ces années !) mais aussi Romy' (ta gentillesse, ta compréhension et cette complicité restent unique... courage à toi et à très vite en Irlande !)

Et bien évidemment, je tiens à remercier ma famille et en particulier mes parents et mon frère... sans vous je n'en serai pas là... nous n'en serions pas là... une liste des points sur lesquels je souhaite vous remercier serait plus longue que ce manuscrit, donc tout simplement MERCI pour tout ! Tout simplement...

*A mes
parents...*

Table des matières

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	19
1. Les différents types de batteries ; Rôle de l'électrolyte.....	21
2. Qualités requises d'un électrolyte	24
A. Conductivité ionique	26
B. Nombre de transport	26
C. Stabilité thermique.....	28
D. Stabilité électrochimique.....	28
E. Tests batterie	28
3. Electrolytes liquides.....	29
4. L'alternative des électrolytes solides	34
A. Pourquoi une matrice type PEO comme électrolyte ?	35
B. Facteurs influençant la conductivité	37
5. La formation de dendrites dans les PEO.....	41
6. Vers des systèmes plus complexes.....	43
A. Des électrolytes composites	43
B. Des électrolytes plastifiés	45
C. Des électrolytes type « single-ion ».....	47
7. Positionnement de la thèse	52
CHAPITRE II : SELS DE LITHIUM DE TYPE POLYSILSESQUIOXANE ; SYNTHÈSE ET POTENTIELLE APPLICATION DANS UNE BATTERIE LITHIUM	55
1. Introduction.....	56
2. Retour sur le problème des dendrites.....	58
3. Influence du nombre de transport du lithium sur la formation des dendrites.....	62
4. Synthèse de sels de lithium de type polysilsesquioxane	66
A. Synthèse du PSS-Eras	66
B. Caractérisations structurales	69
C. Les 2 PSS : deux mobilités ioniques différentes	73
D. Le PSS perfluorosulfonate de lithium : une possible utilisation dans les batteries lithium-ion	79
5. Conclusion	81
CHAPITRE III : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION STRUCTURALE DE MEMBRANES HYBRIDES DE TYPE « SINGLE-ION »	83
1. Introduction.....	84

2. Les résines di-uréthanosils.....	85
3. Fonctionnalisation des matériaux di-uréthanosils.....	86
4. Précurseurs sol-gel porteurs de fonctions sulfonate et perfluorosulfonate de lithium.....	87
A. Précurseur sulfonate de lithium.....	87
B. Précurseur perfluorosulfonate de lithium.....	88
5. Mise en œuvre des membranes.....	89
A. Membranes type « sulfonate de lithium »	89
B. Membranes de type perfluorosulfonate de lithium.....	93
C. Détermination des rapports EO/Li après lavage	94
6. Analyses thermiques (ATG/DSC).....	99
7. Analyses thermo-mécaniques et structurales	102
A. Analyses mécaniques (DMA)	102
B. Analyses structurales (WAXS/SAXS).....	107
8. Conclusions.....	111
CHAPITRE IV : CARACTERISATIONS ELECTROCHIMIQUES	114
1. Introduction.....	115
2. Mesures de conductivités	115
A. Généralités sur la mesure d'une conductivité	115
B. Rappel sur les notions de base de la spectroscopie d'impédance électrochimique : application à l'étude de la conductivité ionique.....	116
3. Mesures de conductivités des électrolytes.....	121
A. Spectrométrie d'impédance à différentes températures.....	121
B. Effets du taux de sel de lithium et de la nature du sel	122
C. Corrélations entre l'état caoutchoutique des matériaux et le modèle Vogel-Tamman-Fulcher.....	125
D. Modèle VTF ou modèle Arrhenius ?.....	127
4. Effet de l'ajout de carbonate de propylène sur les propriétés conductrices des électrolytes formés ...	134
A. Méthode de gonflement utilisée.....	134
B. Effet du gonflement sur les conductivités en température : impact du taux de lithium et de la dissociation du sel de lithium.....	135
C. Le carbonate de propylène: gélifiant ou plastifiant ?.....	139
5. Essais de charge - décharge.....	142
A. Méthode classique de fabrication d'une batterie	142
B. Autre méthode de fabrication utilisée	144
6. Conclusions.....	149
CHAPITRE V : PARTIE EXPERIMENTALE.....	152

1. Chapitre 2 : Sels de lithium de type polysilsesquioxane : synthèse et potentiel d'application dans une batterie lithium	157
2. Chapitre 3: Synthèses et caractérisations structurales de membranes hybrides de type « single-ion » 160	
A. Synthèse du PEG bi-silylé ¹⁰⁹	160
B. Mise en œuvre des membranes.....	161
C. Vérification de la lithiation des membranes sulfonate de lithium	163
D. Détermination des taux finaux EO/Li des électrolytes	163
3. Chapitre 4 Caractérisations électrochimiques	164
A. Mesures de conductivité	164
B. Gonflements des membranes dans le carbonate de propylène	164
C. Mise en œuvre du mélange cathodique pour la mesure de charges - décharges pour l'électrolyte liquide carbonate de propylène - LiClO ₄ (0,5M)	165
D. Vaporisation du mélange cathodique sur la membrane PEO -OSS - carbonate de propylène - LiClO ₄ (0,5M)	165
E. Mesures de charge - décharge.....	165
ANNEXES	167
1. Le sol-gel	168
A. Synthèse de matériaux hybrides organiques-inorganiques par procédé sol-gel	168
B. Matériaux hybrides organiques-inorganiques	173
C. Matériaux de type polysilsesquioxane ou nanostructurés : cas des PEG-silylé ¹⁰⁹	177
D. Application du sol-gel dans les électrolytes de batteries lithium.....	179
2. Essais de lithiation de POSS-T_g	180
A. Premier essai par réaction nucléophile	180
B. Second essai par réaction « click »	181
3. Autres voies de synthèses étudiées de précurseur silylé lithié	182
A. Essais de fonctionnalisation du sel d'ERAS	182
B. Fonctionnalisation de sels de sulfonimide de lithium	183
4. Membranes sulfonate de lithium : Une étape vs deux étapes	185
5. Pourcentages de T_i obtenues par déconvolution RMN	188
6. Explication d'une courbe de charge-décharge en mode galvanostatique	189
CONCLUSION GENERALE	190
REFERENCES	190

Listes des figures

Figure 1 : Enjeux et problématiques portant sur les différents éléments d'une batterie lithium.	20
Figure 2: Schémas des différentes batteries lithium ²	22
Figure 3: Principe de fonctionnement d'une batterie lithium-ion	23
Figure 4: Natures des différents solvants	25
Figure 5: structure cationique de différents liquides ioniques	31
Figure 6: En vert les avantages et en rouge les inconvénients des électrolytes liquides	32
Figure 7: Modèle de Chazalviel sur l'apparition des dendrites ²⁷	32
Figure 8: Représentation schématique de l'apparition de dendrites	33
Figure 9: A) Représentation schématique du microscope utilisés pour les clichés B et C, B état initial PC / LiBF ₄ entre 2 plaques de lithium et C) même système après 100 cycles avec l'apparition de dendrites ²⁸	34
Figure 10: Structure de PEO	35
Figure 11: Structure d'électrolytes polymères	36
Figure 12: Complexation de l'ion lithium par les chaînes PEO ³¹	36
Figure 13: Facteurs influençant la conductivité dans un polymère	37
Figure 14: Impact de la cristallinité du polymère sur la conductivité avec PhS(CF ₂) ₂ SO ₃ Li (points noirs) et (CF ₃) ₂ SO ₃ Li (points vides) à différents taux ³⁴	37
Figure 15: Influence du taux de lithium sur la conductivité PEO M _w 30 000 g/mol LiCF ₃ SO ₃ / 16,7 w% LiAlO ₂ ³⁸	39
Figure 16: Sulfonimidure de lithium.....	40
Figure 17: Sulfonate de lithium	40
Figure 18: Clichés de croissance de dendrites	42
Figure 19: Cliché MEB d'une dendrite ⁴⁸	42
Figure 20: Photographie d'une batterie lithium-ion polymère ayant subi un incendie.....	42
Figure 21: Evolution de la conductivité en fonction de la quantité de silice introduite (silice brute (a) ; silice + agent compatibilisant (b) ⁴³)	44
Figure 22: Paramètres à optimiser pour la formation d'un électrolyte composite	44
Figure 23: Impact de la quantité de EC sur la conductivité ⁶⁵	47
Figure 24: Batteries lithium-ion vs batteries lithium-ion single-ion	47
Figure 25 : Exemple de copolymères BAB ⁶⁷	49
Figure 26: Exemple de greffage de silices incorporées dans un PEO ^{70, 71}	50
Figure 27: Structure de POSS.....	51
Figure 28: POSS-PEG ₈ / POSS-benzyl ₇ (BF ₃ Li) ₃	51
Figure 29: Schéma de membranes mise en œuvre dans ce travail.....	52
Figure 30: Différentes structures des polysilsesquioxanes (a) structure aléatoire, (b) structure « échelle », (c, d et e) structure en « cage » ⁷⁹	56
Figure 31: Profil de concentration anionique au cours du temps pendant la croissance dendritique ²⁷ ..	58
Figure 32: Clichés de dendrites formées au cours de phénomènes de polarisation ⁴⁹	59
Figure 33: (a) Evolution du potentiel au court du temps, (b) coupe de la même cellule après la variation inattendue du potentiel ⁹³	60
Figure 34 : « Effet fusible » d'une dendrite : effet sur la valeur du potentiel ⁹⁴	60
Figure 35: Micrographies optiques de lithium déposé à 2,0 mA.cm ⁻² sur une électrode de nickel à différentes densités de courant depuis un électrolyte de type: (I) PC, (II) PEO, (III) PEO + PC ⁹⁵	61

Figure 36 : Effet de la présence de carbonate dans une matrice solide sur la formation de dendrites ⁹⁰	61
Figure 37: Maillage de l'espace occupé par l'électrolyte entre les deux électrodes	64
Figure 38: Evolution de la concentration anionique à t=30 ms entre deux électrodes après polarisation. Dans le cas présent, Z=1, R=1.....	64
Figure 39: Evolution de la distance de déplétion en fonction du nombre de transport pour différentes charges anioniques : $\Delta \Rightarrow Z = 100$; $O \Rightarrow Z = 50$; carré $\Rightarrow Z = 8$	65
Figure 40: Evolution de la longueur de déplétion pour différents R et différentes charges anioniques Z	66
Figure 41: Sel perfluorosulfonate de lithium.....	66
Figure 42: Exemple de sel perfluorosulfonate de lithium ³⁵	67
Figure 43: « Sel Eras ».....	67
Figure 44: Equilibre phénol / phénolate de lithium du sel Eras.....	68
Figure 45 : Formation du précurseur silylé perfluorosulfonate de lithium.....	68
Figure 46: Formation du PSS-Eras	68
Figure 47: RMN ²⁹ Si solide du PSS-Eras.....	69
Figure 48: Effet de l'environnement sur le déplacement chimique des signaux RMN ²⁹ Si ⁹⁶	70
Figure 49: Motif de répétition du PSS-Eras	73
Figure 50: Illustration des PSS-Eras formés PSS-Eras T ₂₄	73
Figure 51: Sel témoin pour les études de coefficients de diffusion : Propargyle-Eras.....	74
Figure 52: Fonctions de diffusion des espèces Propargyle-Eras et PSS-Eras	75
Figure 53: Fenêtre de stabilité du PSS-Eras	80
Figure 54: Synthèse du PEO di-silylé	85
Figure 55: Elaboration par sol-gel d'un matériau hybride type uréthanosil (appelé par la suite membrane sans lithium)	86
Figure 56: Fonctionnalisation de membranes di-uréthanosils	87
Figure 57: Précurseur de type sulfonate de lithium	87
Figure 58: Précurseur type perfluorosulfonate de lithium.....	87
Figure 59: Précurseur commercial initial	88
Figure 60: Schéma réactionnel de la formation du sulfonate de lithium.....	88
Figure 61: Sel "Eras-Labo"	88
Figure 62: Schéma de la réaction du précurseur Eras-silylé	88
Figure 63: voies de synthèses des membranes sulfonate de lithium	89
Figure 64: Elaboration des membranes SO ₃ H par sol-gel.....	90
Figure 65: Etude de la stabilité des membranes à 100°C	91
Figure 66: Echange cationique proton acide / lithium	91
Figure 67: Membranes sulfonate de lithium EO/Li-10	92
Figure 68: Mise en œuvre de membranes sulfonate de lithium en une étape	93
Figure 69: Schéma général de mise en œuvre des membranes de type perfluorosulfonate de lithium..	93
Figure 70: Membrane perfluorosulfonate de lithium sur support téflon (EO/Li-11).....	94
Figure 71: Evolution du taux de condensation des membranes de type sulfonate de lithium	95
Figure 72: Correspondance déplacement chimique / condensation des silanols pour un silicium en α d'un carbone aliphatique	95
Figure 73: Répartition des atomes d'azote et de soufre dans les composants de l'extrait.....	96
Figure 74: Evolution des taux de condensation dans les membranes perfluorosulfonate de lithium	98

Figure 75: Correspondance déplacement chimique / condensation des silanols pour un silicium en α d'un carbone aromatique.....	98
Figure 76: Profils d'analyses thermogravimétriques des membranes sulfonate de lithium	99
Figure 77: Influence de la lithiation des membranes en ATG (EO / Li-11).....	100
Figure 78: Analyses thermogravimétriques des membranes perfluorosulfonate de lithium	100
Figure 79: Principe du déphasage en DMA	102
Figure 80: Schéma de montage d'une analyse DMA	103
Figure 81: Analyse DMA de la membrane sans lithium	104
Figure 82: Impact de l'insertion du lithium sur une membrane sulfonate (EO/Li-33) (symboles pleins : module (GPa); symbole vide : $T\alpha$ (K)).....	105
Figure 83: Influence de la quantité de précurseur sur les propriétés mécaniques des matériaux (M-SO ₃ Li) (symboles pleins : Module ; symboles vides : $T\alpha$ (K))	106
Figure 84: Influence de la quantité de précurseur perfluorosulfonate de lithium sur les propriétés mécaniques des matériaux.....	107
Figure 85: Principe de fonctionnement du WAXS / SAXS	107
Figure 86: Diffractogramme de structures cristalline du PEO et amorphe de la membrane sans lithium	108
Figure 87: Diffractogrammes WAXS des membranes sulfonate de lithium et perfluorosulfonate de lithium.....	109
Figure 88: Diffractogrammes SAXS et WAXS couplé	109
Figure 89 : Diffractogramme WAXS de membranes de type sulfonate avant et après remplacement des protons acides par des cations lithium (EO/Li-33)	110
Figure 90: Montage en swagelock®	115
Figure 91: Montage pour la réalisation de spectre d'impédance.....	116
Figure 92: Réponse linéaire en courant à une excitation sinusoïdale en potentiel de faible amplitude autour d'une valeur stationnaire E_c	117
Figure 93: Schéma de circuit équivalent pour un matériau conducteur	119
Figure 94: Exemple de diagramme de Nyquist	120
Figure 95: Exemple de diagramme de Bode pour déterminer l'impédance réelle.....	120
Figure 96: Evolution des valeurs de résistance en températures	122
Figure 97: Rappels des précurseurs immobilisés.....	122
Figure 98: Mesures de conductivité de membranes modifiées avec du <i>sulfonate de lithium</i> en fonction de la température	123
Figure 99: Influence de la dissociation des sels de lithium sur les mesures de conductivité en température.....	124
Figure 100: Rappels des études WAXS des électrolytes étudiés en conductivité	126
Figure 101: Rappels des études DMA des électrolytes étudiés en conductivité.....	126
Figure 102: Principe du volume libre appliqué à des chaînes PEO pour le déplacement des ions lithium (figure inspirée de la référence ³¹)	128
Figure 103: Interprétation schématique du volume libre ¹²⁴	129
Figure 104: Ajustements des valeurs expérimentales des électrolytes sulfonate de lithium selon le modèle Arrhenius	130
Figure 105: Ajustements des valeurs expérimentales des électrolytes sulfonate de lithium selon le modèle VTF.....	130
Figure 106: Ajustements des valeurs expérimentales des électrolytes perfluorosulfonate de lithium selon le modèle Arrhenius.....	132

Figure 107: Ajustements des valeurs expérimentales des électrolytes perfluorosulfonate de lithium selon le modèle VTF.....	133
Figure 108: Influence de la présence du carbonate de propylène sur les conductivités des électrolytes sulfonate de lithium	136
Figure 109: Influence de la présence de carbonate de propylène sur les conductivités des membranes perfluorosulfonate de lithium	137
Figure 110: Influence de la dissociation du sel de lithium sur les électrolytes gonflés en carbonate de propylène.....	138
Figure 111: Etude mécanique de l'effet du propylène carbonate sur l'électrolyte sulfonate de lithium EO/Li-33	138
Figure 112: Effet gélifiant vs effet plastifiant.....	139
Figure 113 Schéma du montage d'une batterie pour les essais de charge / décharge	142
Figure 114: Courbe charge - décharge pour un électrolyte séparateur cellulose - PC- LiClO ₄ (0,5M)	143
Figure 115: Dépôt du mélange cathodique sur la membrane PEO - OSS	144
Figure 116: Clichés MEB de l'ensemble "Electrolyte / Cathode"	145
Figure 117: Courbes de charge - décharge obtenue pour l'électrolyte PEO – oligosilésquioxanes gonflé au carbonate de propylène et LiClO ₄	146
Figure 118: courbe de la capacité en fonction du temps de fonctionnement.....	147
Figure 119: Comparaison des conductivités des électrolytes single-ion obtenues précédemment et de l'électrolyte gonflé avec une solution PC- LiClO ₄ testée ici	148
Figure 120: Hydrolyse du TEOS	169
Figure 121: Hydrolyse par catalyse acide	169
Figure 122: Hydrolyse par catalyse basique.....	169
Figure 123: Hydrolyse par catalyse nucléophile.....	169
Figure 124: Formation d'un pont siloxane par réaction d'olation	170
Figure 125: Formation d'un pont siloxane par réaction d'oxolation.....	170
Figure 126: Vitesses d'hydrolyse et de condensation en fonction du pH	171
Figure 127: Formation d'oligomères	171
Figure 128: Schéma de la transition sol-gel	171
Figure 129: Etape du procédé Sol-Gel.....	172
Figure 130: Représentation schématique d'un matériau hybride organique-inorganique de Classe I..	174
Figure 131: Exemples de structures de matériaux hybrides organiques-inorganiques	175
Figure 132: Structures de POSS	175
Figure 133: Représentation schématique d'un matériau hybride organique-inorganique de type Co-gel	176
Figure 134: Représentation schématique des différents types de matériaux mésostructurés	177
Figure 135: Représentation schématique d'un matériau hybride organique-inorganique de classe II, type polysilésquioxane	178
Figure 136: Matériaux hybrides porteur de fonction uréthane	178
Figure 137: Structure du POSS	180
Figure 138: Essai de substitution nucléophile sur le POSS.....	180
Figure 139: Mésonérie du "Sel-Eras"	181
Figure 140: Essai de click-chemistry	181
Figure 141: Voie de synthèse dite de "thiol-ène"	182
Figure 142: voie dite click-chemistry	183

Figure 143 : Fonctionnalisation directe d'une molécule silylée en sulfonimide de lithium.....	183
Figure 144: réaction de thiolène pour la voie de sulfonimide	184
Figure 145: Rappel des voies de synthèses	185
Figure 146: Comparaison des DMA pour les membranes sulfonate de lithium "une étape" vs "deux étapes"	186
Figure 147: Diffractogrammes SAXS / WAXS pour les différentes voies de mise en œuvre des électrolytes sulfonate de lithium.....	186
Figure 148: Conductivités des sulfonate de lithium en fonction de leur mise en œuvre.....	187
Figure 149: Courbes montrant la différence de potentiel de la batterie en fonction du temps, selon les courants appliqués (boules rouges : lithium, boules grises : anions, hexagones marrons : anode carbonée, carrés verts : matériaux d'insertion (cathode).....	189
Figure 150: PEG méthyl éther	193
Figure 151: Sel de lithium de type liquide ionique (LEPMI)	193

Développée dans les années 1970-80 et commercialisée par la marque *Sony* dès 1990, la batterie lithium-ion est actuellement le système de stockage électrochimique qui répond le mieux à la demande actuelle en termes d'applications mobiles (batteries pour les véhicules, téléphones, ordinateurs...). Au cours des deux dernières décennies, de nombreux développements y ont été effectués et il existe actuellement une forte demande du marché pour des batteries au lithium « tout solide » et plus précisément sur des électrolytes solides et flexibles, qui présentent des avantages déterminants en termes de sécurité et pour des applications mobiles. Ces demandes ont conduit au développement des membranes électrolytes polymères, qui sont particulièrement intéressantes en termes de flexibilité et de mise en forme sous différentes géométries. Cependant, il existe d'importantes limitations à leur développement industriel, telles que la conductivité ionique à l'état solide qui reste très inférieure à celle observée dans un électrolyte liquide, surtout à basse température. D'autre part, le recours aux membranes électrolytes polymères n'a pas vraiment résolu le problème inhérent à la formation de dendrites de lithium au cours des cycles de charge-décharge.

La présente thèse a été préparée au sein de l'équipe de Chimie Moléculaire et Organisation du Solide, en collaboration avec l'équipe d'Ingénierie et Architectures Macromoléculaires, à l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier (ICGM) à l'Université Montpellier 2. Elle a été financée par l'ANR dans le cadre du projet « Solid Li⁺-carrying Membranes » (SLiM), projet sur quatre ans retenu dans l'appel à projet « programme blanc », édition 2011. Ce projet est porté par un consortium de laboratoires français, où chaque partenaire apporte une expérience complémentaire : dans les domaines de la synthèse et de la caractérisation des matériaux (sol-gel et chimie macromoléculaire) à l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier, des membranes électrolytes polymères au Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces à Grenoble, des batteries au lithium à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel à Nantes, de l'étude des propriétés mécaniques et de la nanostructure des systèmes nanocomposites au laboratoire Matériaux ; Ingénierie et Science (MATEIS) à Lyon.

Le projet SLiM vise aussi bien à développer de nouvelles approches dans la conception de membranes électrolytes, qu'à approfondir la compréhension de la dynamique du cation Li⁺ à travers les réseaux nanostructurés. Le travail de la thèse a été centré sur l'étude des membranes polymères nanocomposites résultant de la réticulation par procédé sol-gel de chaînes polu (oxyde d'éthylène) (PEO) fonctionnalisées en bouts de chaîne par des groupements alkoxy silane. Les nano-domaines silsesquioxanes ainsi formés génèrent un haut

degré de réticulation et jouent le rôle de nanocharges, apportant une résistance mécanique permettant d'incorporer des quantités élevées de plastifiant. En outre, le procédé sol-gel permet de fonctionnaliser ces nano-domaines avec des groupements de type sel de lithium, qui fournissent des porteurs de charge Li^+ de façon uniforme au sein de la membrane, tout en supprimant la contribution des anions (immobilisés par liaison covalente) à la conductivité, privilégiant ainsi une conduction unipolaire cationique (électrolyte dit single-ion).

Le présent mémoire est divisé en quatre chapitres. Le premier chapitre est une étude bibliographique visant à situer les limites des électrolytes liquides et le contexte des électrolytes single-ion au sein du développement des membranes électrolytes polymères.

Le chapitre 2 met en évidence, par des modélisations des transferts de masse par diffusion-migration et l'étude de macro polyanions siliciés, la pertinence de la stratégie choisie d'immobiliser les anions par liaisons covalentes pour limiter la formation de dendrites.

Le chapitre 3 présente la mise en œuvre par sol-gel de membranes polymères nanocomposites single-ion où sont immobilisées des sels de lithium de natures différentes, ainsi que leurs caractérisations mécaniques, physico-chimiques et thermiques.

Le chapitre 4 consiste en l'étude électrochimique de la conductivité de ces membranes électrolytes et la compréhension de la dynamique de transfert de masse de l'ion lithium au sein de ces systèmes nanocomposites. Une première ébauche d'essais de cyclage est aussi décrite.

Enfin, l'ensemble des détails expérimentaux seront rassemblés dans le dernier chapitre. Les annexes suivantes, numérotées de 1 à 6, complètent le mémoire :

- Annexe 1 : Principe du sol-gel
- Annexe 2 : Essais de lithiation du POSS-T₈
- Annexe 3 : Autres voies de synthèses étudiées de précurseur silylé lithié
- Annexe 4 : Membranes sulfonate de lithium : une étape vs deux étapes
- Annexe 5 : Pourcentages de T_i pour les déconvolutions RMN
- Annexe 6 : Explication d'une courbe de charge – décharge en mode galvanostatique

Chapitre I : Etude bibliographique

Le besoin de développer des systèmes de transports plus écologiques comme des voitures électriques ou hybrides, de diminuer notre dépendance vis à vis des énergies fossiles et le souhait d'optimiser l'autonomie, le poids et l'encombrement des objets électriques mobiles (téléphone portable, ordinateur...), motivent le développement de systèmes de stockage électrochimique de l'énergie de plus en plus performants tels que les batteries lithium, les batteries au plomb, les batteries nickel cadmium et les supercapacités.

Ce développement technologique est également rendu d'autant plus nécessaire par l'utilisation croissante des énergies renouvelables (panneaux solaires, éoliennes, énergie hydraulique...), dont la production est, par nature, intermittente. Il s'agit aussi de tenir compte de nouveaux points de vue sociétaux comme la réduction des coûts, le respect de l'environnement (recyclage) mais aussi la demande des clients.

Le développement d'un système de stockage d'énergie mobile se place à la frontière de nombreux domaines comme la synthèse organique, la physico-chimie des polymères, l'électrochimie mais aussi des caractérisations mécaniques¹ et de nombreuses compétences et met en jeu de nombreux défis. L'optimisation du fonctionnement d'une batterie passe par un contrôle du cahier des charges de chacun de ses composants (électrode et électrolyte) mais également une maîtrise de l'interface électrode / électrolyte (Figure 1).

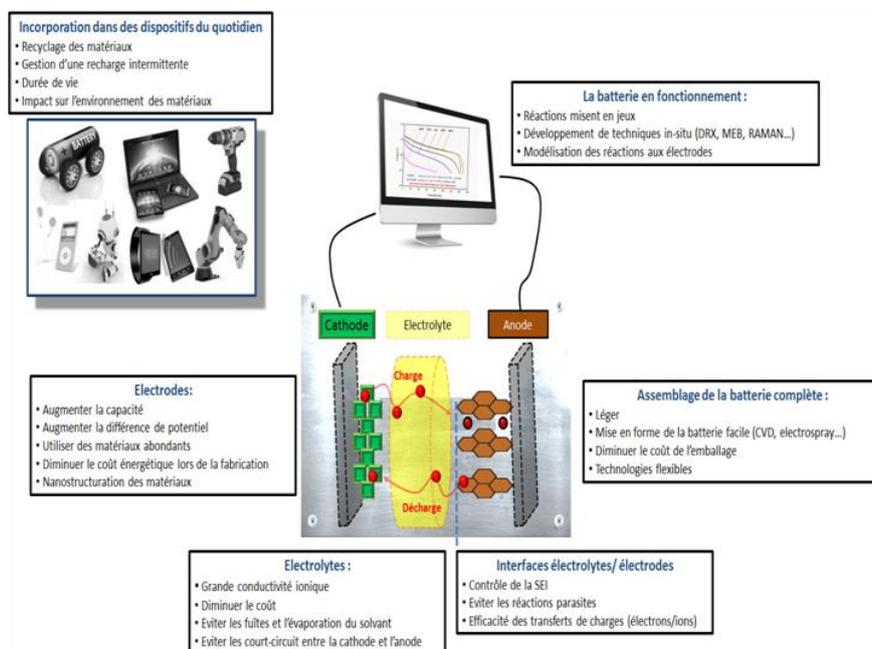


Figure 1 : Enjeux et problématiques portant sur les différents éléments d'une batterie lithium.

L'état de l'art décrit dans les pages qui suivent, est principalement centré sur les batteries lithium-ion. En particulier, seront présentés les différents types d'électrolytes utilisés dans ces batteries, ainsi que les différents enjeux technologiques qui y sont attachés. Ce préambule servira à éclairer les stratégies adoptées dans cette thèse.

1. Les différents types de batteries ; Rôle de l'électrolyte

Les batteries sont des systèmes électrochimiques qui stockent de l'énergie sous forme chimique et la restituent sous forme électrique. Elles sont basées sur un système électrochimique réversible : elles se caractérisent donc tout d'abord par un couple «oxydant-réducteur» échangeant des électrons.

Une batterie lithium est constituée d'une électrode négative (siège de l'oxydation durant la décharge), d'une électrode positive (siège de la réduction lors de la décharge) et d'un électrolyte et ce indépendamment, du type de batterie lithium.

Le lithium est le métal le plus électropositif ($E_0 = -3,04$ V par rapport à l'électrode standard d'hydrogène), et le plus léger (masse volumique de $0,53$ g/cm³). Ces caractéristiques en font un candidat de choix comme dispositif de stockage d'énergie mobile³.

Les différents types de batteries lithium sont les suivants (figure 2²):

- La *Batterie Lithium* est le nom commun donné à tous les dispositifs ayant pour anode du lithium métal ou un matériau d'insertion à base de lithium.
- La *Batterie Lithium-Ion* correspond aux batteries où le dispositif a pour électrode des matériaux d'insertion (et/ou de conversion) et comme électrolyte un sel de lithium dissous dans des solvants organiques.
- La *Batterie Lithium-Métal* est, quant à elle, une variante du dispositif lithium-ion. Dans ce cas présent, l'anode n'est plus un composé d'insertion mais du lithium métal.
- La *Batterie Lithium-Polymère* (ou *Batterie Lithium-Ion Polymère*) est un dispositif où le sel de lithium est piégé dans une membrane polymère (ou composite).
- La *Batterie Lithium-air* (cathode à base de matériau carboné) est une batterie dont le stockage de lithium est effectué sous forme de Li_2O_2 , dont l'oxygène provient de l'air.

- La Batterie Lithium-soufre (cathode à base de matériau soufré) où le lithium est stocké sous forme de Li_2S , dont le soufre provient de l'électrode positive.

Les deux dernières technologies font l'objet de beaucoup d'études, car elles possèdent une capacité théorique très élevée (~3000 Wh/kg pour une batterie lithium-air⁴, ~500 Wh/kg pour une batterie lithium-soufre⁵ alors que la capacité d'une batterie lithium-ion est de 160 Wh/kg).

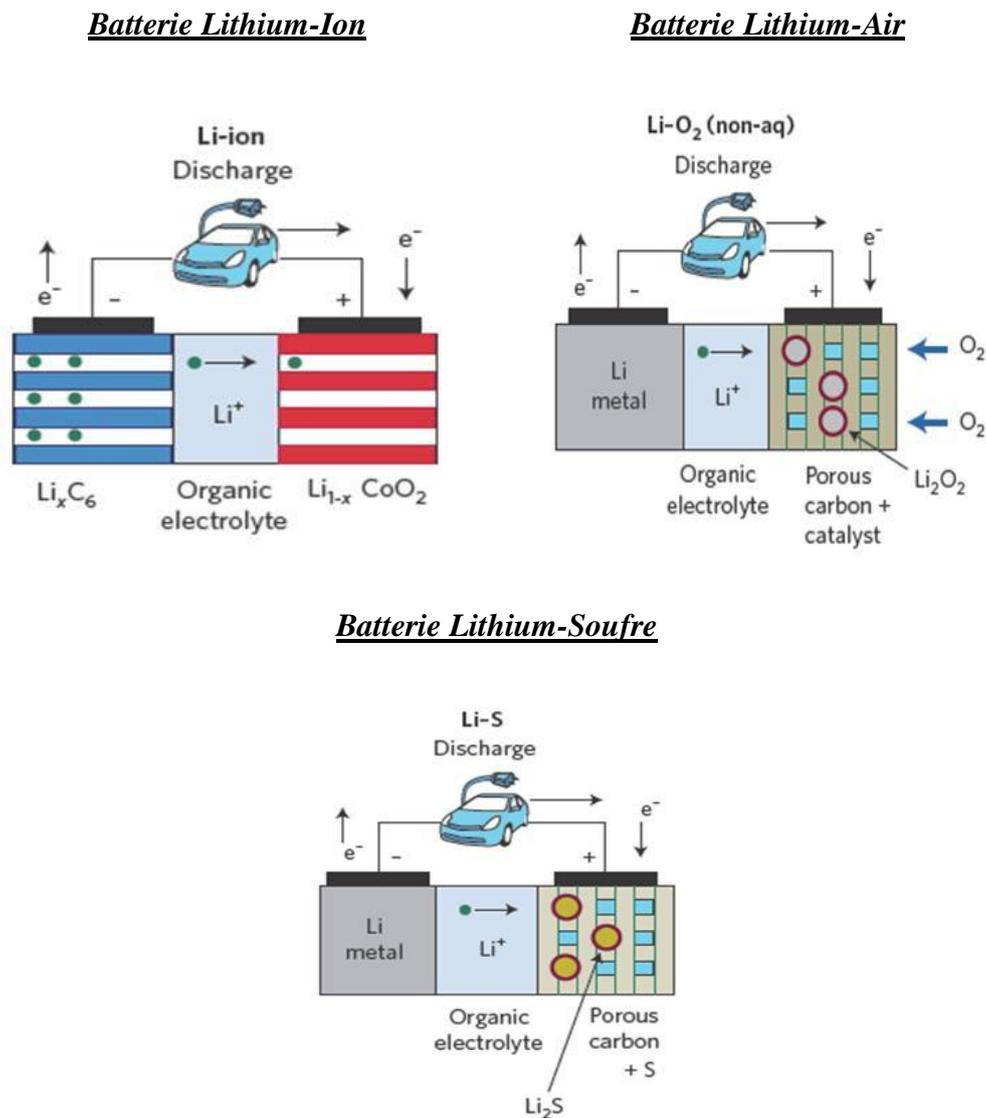


Figure 2: Schémas des différentes batteries lithium²

Dans tous ces dispositifs, l'électrolyte joue le même rôle : transporter le lithium d'une électrode à l'autre. La vitesse de transport du lithium d'une électrode vers l'autre à travers l'électrolyte conditionne les performances de la batterie, en charge comme en décharge. Basée sur l'exemple des réactions intervenant dans une batterie lithium-ion, l'importance de

l'électrolyte est illustrée dans la figure suivante (figure 3). Lors de la charge, les ions lithium Li^+ migrent de l'électrode positive vers l'électrode négative alors que lors de la décharge, la situation est inversée : les ions Li^+ vont de l'électrode négative à l'électrode positive.

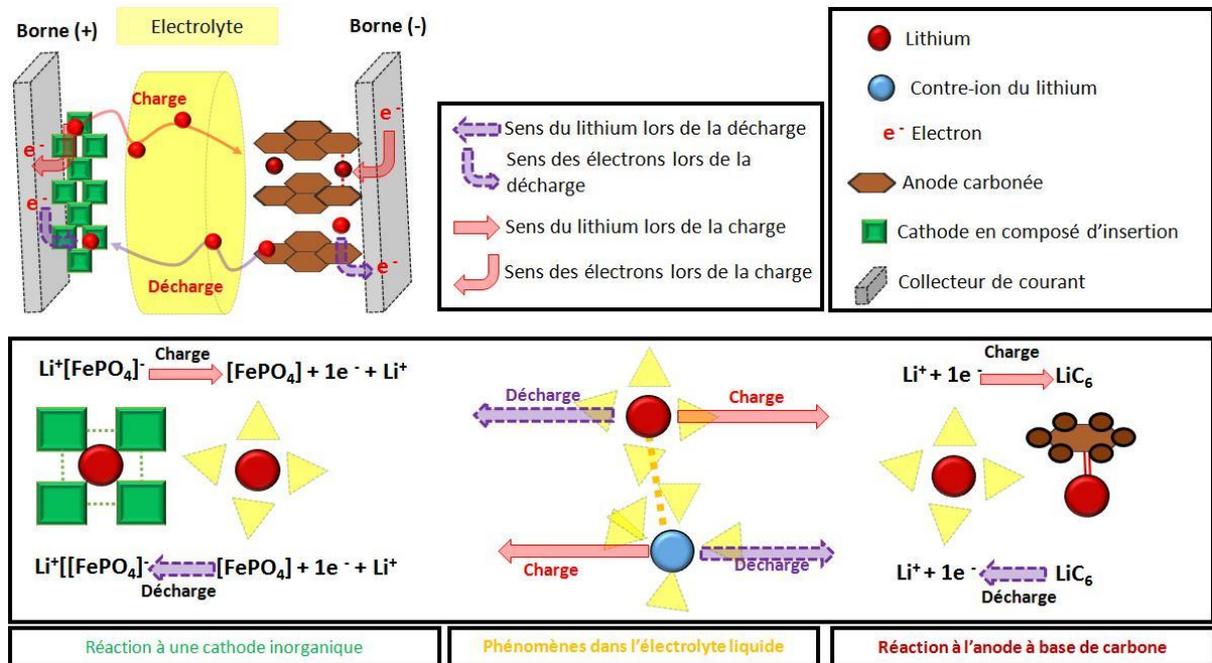


Figure 3: Principe de fonctionnement d'une batterie lithium-ion

Lors de la décharge (c'est-à-dire lorsque la batterie libère de l'énergie électrique pour le fonctionnement d'un appareil), l'anode est le lieu de l'oxydation d'un lithium métal (Li^0) en Li^+ . Au niveau de la cathode a lieu une réaction de réduction de l'ion Li^+ .

Une analyse plus détaillée des électrolytes utilisés dans les différentes batteries fait apparaître des problématiques de natures différentes. Par exemple, dans les batteries lithium-air, la réactivité du superoxyde (formé durant la décharge de la batterie) en fait un composé particulièrement agressif vis-à-vis de l'électrolyte. Les recherches actuelles s'efforcent de développer des électrolytes plus stables⁶. Alors que pour les batteries lithium ion et lithium polymère les problématiques sont devenues plus pointues (augmentation de la conductivité), la recherche dans les électrolytes des batteries lithium air n'est encore qu'à ses débuts.

Au sein de l'électrolyte, les ions lithium sont associés à leurs contre-ions (Cl^- , ClO_4^- , TFSI ...), qui se déplacent dans le sens inverse de l'ion lithium. Leur vitesse dépend de leur taille et de leur interaction avec le lithium. Ainsi, il est essentiel de préciser qu'un électrolyte est régi

par la loi de l'électro-neutralité du système, c'est-à-dire qu'il y a en tout instant autant de cations lithium que d'anions monochargés.

2. Qualités requises d'un électrolyte

Dans les années 1960-70, la quasi-totalité des développements sur les batteries lithium était centrée sur les électrodes puisqu'elles déterminent la densité énergétique. Cependant, l'électrolyte reste une « pièce maîtresse » des batteries puisqu'il affecte les conductivités de la batterie (donc sa puissance) mais aussi l'interface « électrode-électrolyte ».

Dans sa signification première, le terme d'électrolyte renvoie à un sel plus ou moins dissocié dans un solvant plus ou moins polaire. Ethymologiquement, « electrolyte » est un mot anglais pouvant être décomposé en deux termes « electro » et « lyte » qui lui provient du grec et qui signifie « qui peut être délié ». Ce terme fût inventé par le physicien anglais M. Faraday en 1834: *“many bodies are decomposed directly by the electric current ... these I propose to call electrolytes”*.

Le terme « électrolyte » fut alors repris par Arrhenius pour définir toute substance pouvant être plus ou moins dissociée sous forme d'espèces chargées conductrices appelées ions. Plus tard, le terme « électrolyte » fut généralisé à tout matériau liquide ou solide démontrant une conductivité ionique, comme les céramiques conduisant du lithium⁷ alors que la définition historique les considère comme de simples conducteurs ioniques. Aujourd'hui, l'électrolyte utilisé dans les batteries lithium est généralement constitué d'un sel de lithium et d'un solvant non aqueux (carbonate, liquide ionique, polymère).

Ces électrolytes non aqueux présentent quelques désavantages par rapport aux électrolytes aqueux que l'on trouve dans certains types de batterie puisqu'ils ont une plus faible conductivité, un prix plus élevé, ils peuvent servir de comburants et ne sont pas sans impact sur l'environnement. Cependant, ils présentent de nombreux avantages, comme une plus large gamme de température de fonctionnement (on peut les utiliser à une température inférieure à 0°C et supérieure à 100°C), une plus grande fenêtre de potentiel électrochimique (supérieure à 5V vs Li/Li⁺) et ils présentent une bien meilleure compatibilité avec les électrodes des batteries lithium. En effet, les solvants aqueux réagissent violemment avec le lithium métal pour former du LiOH et du dihydrogène⁸⁻¹⁰.

Pour être utilisés dans les batteries lithium-ions, ces électrolytes non aqueux doivent répondre à un cahier des charges bien défini. Le premier impératif est la valeur de conductivité ionique, qui doit être la plus élevée possible sur la gamme de température étudiée (-20 à 80°C). Il est aussi nécessaire sur cette gamme de température d'avoir une stabilité chimique ou thermique de l'électrolyte¹¹. La « bonne compatibilité » électrolyte/électrodes est un point important pour que les réactions d'oxydoréduction puissent avoir lieu. La présence de défauts (tels que la présence de vide ou d'air) empêchent ces réactions. La sécurité est aussi un point majeur. Un électrolyte doit être ininflammable et non explosif. Cette nécessité peut donc entraîner un important système de protection de l'électrolyte si celui-ci présente le moindre risque.

Lors du développement des batteries lithium, les électrolytes ont pu avoir différents états physiques, de différentes natures chimiques (figure 4). Nous parlerons par la suite des différents avantages et inconvénients de ces différents solvants.

<p>Poly Ethylène Oxyde Polymère</p> <p>Poly Propylène Oxyde</p>	<p>Copolymère à blocs BAB</p> <p>Single-Ion</p> <p>Particules greffées</p>	Solide
<div style="border: 1px solid black; border-radius: 50%; padding: 5px; display: inline-block;">Electrolytes</div>		
<p>Propylène Carbonate</p> <p>Carbonate</p> <p>Diméthyle Carbonate</p>	<p>Alkylpyrrolydinium</p> <p>Liquide ionique</p> <p>Alkylimidazolium</p>	Liquide
Solvant « classique »	Solvant « original »	

Figure 4: Natures des différents solvants

Différents paramètres caractérisent un électrolyte :

- Conductivité ionique
- Nombre de transport
- Stabilité chimique et thermique
- Stabilité électrochimique
- Tests batterie

A. Conductivité ionique

L'objectif principal est d'améliorer au maximum les valeurs de conductivité afin d'avoir la meilleure puissance dégagée par la batterie. La conductivité (σ) d'un matériau correspond à sa capacité à conduire plus ou moins bien le courant électrique. Dans le cas d'une conductivité ionique, celle-ci est égale à la somme des contributions du cation et de l'anion. Sa valeur va dépendre de la nature du matériau, de la capacité de ce dernier à dissocier et solvater les ions, mais aussi des volumes hydrodynamiques de l'anion et du cation. Cette conductivité est mesurée soit par spectrométrie d'impédance, soit par RMN à gradient de champ pulsé à partir de coefficients de diffusion.

La spectrométrie d'impédance va mesurer la conductivité des espèces chargées au sein de l'électrolyte alors que la RMN à gradient de champs pulsés va permettre d'obtenir la conductivité de toutes les espèces de l'électrolyte sans distinguer les espèces chargées des éventuelles paires d'ions.

Ces deux conductivités permettent d'introduire la notion d'ionicité. L'ionicité est le rapport entre la conductivité mesurée en spectroscopie d'impédance ($\sigma_{\text{impédance}}$) et la conductivité mesurée en RMN (σ_{RMN}) (équation 1). Sa valeur est comprise entre 0 et 1, et plus sa valeur tend vers 1, plus le sel est dissocié (uniquement des espèces chargées).

$$\text{Ionicité} = \frac{\sigma_{\text{impédance}}}{\sigma_{\text{RMN}}}$$

Équation 1

B. Nombre de transport

Le nombre de transport d'un ion est aussi une caractéristique importante dans un électrolyte. Il correspond à la fraction de courant transporté par un type d'ion par rapport à la conductivité totale. Dans notre cas, on s'intéresse au taux de transport du lithium, qui peut-être calculé selon la formule suivante (équation 2) :

$$t_{\text{Li}^+} = \frac{\sigma_{\text{Li}^+}}{\sum \sigma_i}$$

Équation 2: Détermination du taux de transport

avec : σ_{Li^+} la conductivité du lithium et $\sum \sigma_i$ la conductivité de tous les ions présents dans l'électrolyte.

Il existe trois moyens de mesurer cette valeur :

- La méthode proposée par Bruce et al. (ac/dc method) permet de mesurer le nombre de transport dans un électrolyte solide et est basée sur la polarisation d'un courant combinée à la spectroscopie d'impédance^{12,13}. Cette méthode de polarisation où l'application d'un potentiel constant à une cellule de type Lithium/POE-LiX/Lithium donne formation à un équilibre migration-diffusion caractérisé par un courant stationnaire I_s . Cet équilibre résulte de la formation d'un gradient de concentration entre la cathode et l'anode. Cette méthode permet de déterminer t^+ et t^- .

- La seconde voie consiste à mesurer les coefficients de diffusion du cation lithium et de son contre-ion par spectrométrie RMN à gradient de champ pulsé afin d'en déduire le nombre de transport du lithium selon l'équation 3¹⁴. Cette méthode est couramment utilisée pour mesurer les coefficients de diffusion d'atomes tels que le fluor, le lithium ou le proton puisqu'ils sont faciles à observer de par leur sensibilité (abondance naturelle, rapport gyromagnétique) et leur fréquence de relaxation nucléaire. De plus, le fluor présente l'avantage d'être présent dans la structure anionique de nombreux sel de lithium ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, LiTFSI) ainsi que dans quelques liquides ioniques.

$$t_{\text{Li}^+} = \frac{Z_{\text{Li}^+}^2 \cdot D_{\text{Li}^+} \cdot C_{\text{Li}^+}}{\sum Z_k^2 \cdot D_k \cdot C_k}$$

Équation 3: Détermination du nombre de transport du lithium par mesures des coefficients de transports

avec : Z: la charge de l'ion, D: le coefficient de diffusion de l'ion ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), C: la concentration de l'ion (mol/L).

- La troisième méthode est celle dite de Jacobsen, dans laquelle une cellule Lithium métal/électrolyte/ lithium métal est construite. A cette cellule est appliquée une mesure d'impédance. Selon la fenêtre de temps étudiée, trois mesures de résistance peuvent être déterminées, correspondant à la résistance de l'électrolyte, à la résistance de l'interface électrolyte/électrode et enfin à la résistance de Warburg (attribué aux mouvements diffusifs du lithium).

C. Stabilité thermique

Afin d'assurer un fonctionnement et une sécurité optimale de la batterie, celle-ci fonctionne dans une gamme de température pouvant aller de -50°C à une centaine de degrés. L'électrolyte doit donc avoir des températures de décomposition supérieures à 100°C . Cette information peut être obtenue par analyse thermogravimétrique (ATG).

D'autres paramètres sont aussi déterminants, comme la température de transition vitreuse (T_g), la température de fusion (T_f) pour les polymères ou les températures d'ébullition (T_{eb}) pour les électrolytes liquides. Ces paramètres, obtenus souvent par calorimétrie différentielle à balayage, déterminent la structure interne du matériau (comme sa cristallinité) et peuvent influencer sur les valeurs de conductivité.

D. Stabilité électrochimique

La fenêtre de stabilité électrochimique de l'électrolyte est bornée par les potentiels d'oxydation et de réduction de ce dernier. La voltamétrie cyclique (ou voltampérométrie cyclique) permet d'obtenir ces valeurs en étudiant les potentiels des réactions électrochimiques se déroulant aux électrodes. Cette méthode consiste à balayer une plage de potentiel à une vitesse constante. La tension est appliquée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, alors que la réponse du courant est mesurée entre l'électrode de travail et la contre-électrode. L'évolution du courant est enregistrée et est représentée en fonction du potentiel.

Dans les électrolytes solides, cette vitesse de balayage est de l'ordre de $0,1 \text{ mV/s}$, ce qui est une vitesse plus faible que celle utilisée dans les électrolytes liquides, qui ont une conductivité plus élevée.

E. Tests batterie

Un essai de cyclage est basé sur la simulation du comportement de l'électrolyte dans le cadre d'un accumulateur en fonctionnement. Les mesures de charge - décharge sont basées sur une méthode galvanostatique du système comportant l'électrolyte compris entre deux électrodes. Cet essai permet de suivre l'évolution de plusieurs paramètres. Le premier est l'évolution de sa capacité qui correspond à la quantité d'énergie électrique qu'une batterie est capable de restituer après avoir reçu une charge complète. Elle s'exprime usuellement en ampères-heures par gramme (Ah.g^{-1}). Cette capacité diminue au cours des cycles selon différents facteurs qui font la limite de cette batterie. Toutes ces caractérisations seront plus

amplement expliquées et discutées dans les prochains chapitres. Nous allons maintenant passer en revue les différents types d'électrolytes, leurs avantages et inconvénients.

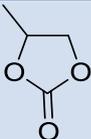
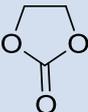
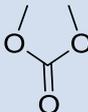
3. *Electrolytes liquides*

Dans le cas des électrolytes liquides, la plupart des solvants utilisés est de nature organique type « carbonate », comme l'éthylène carbonate (EC), le diméthyle carbonate (DMC) et le propylène carbonate (PC).

En effet, ces solvants étant très polaires et ayant une permittivité très élevée, le lithium est alors bien solvato (meilleure dissociation du sel de lithium) et voit sa mobilité augmentée. Cependant, ayant de faibles pressions de vapeur saturante, ces solvants ont des viscosités plus importantes que l'eau, ce qui conduit à de faibles conductivités, comparées à un électrolyte aqueux (tableau 1).

On peut aussi noter que l'EC est solide à température ambiante, ce qui nécessite de le mélanger avec d'autres solvants.

Tableau 1: Caractéristiques de différents solvants organiques de batteries lithium

<i>Nom</i>	<i>Propylène Carbonate</i>	<i>Ethylène Carbonate</i>	<i>Diméthyle Carbonate</i>
<i>Formule chimique</i>			
$T_f(^{\circ}C)$	-49	35	-40
$T_{eb}(^{\circ}C)$	240	91	248
<i>Constante diélectrique</i>	64,4 à 25°C	3,12 à 25°C	89,6 à 40°C
<i>Viscosité (cP)</i>	2,5 à 25°C	0,59 à 25°C	1,86 à 40°C

Si la conductivité dépend du nombre de porteurs de charges, elle dépend aussi de la viscosité de l'électrolyte. Plus la concentration en sel de lithium augmente, plus le lithium va être

complexé par le solvant, ce qui augmente sa viscosité. La mobilité ionique, et par voie de conséquence, la conductivité, diminuent. Il existe donc une concentration où la conductivité ionique est optimale. Cette concentration en sel de lithium dans un solvant type carbonate est de 1 mol/L¹⁵. Voici quelques conductivités mesurées à 20°C avec ces électrolytes liquides à une concentration de 1 mol/L (tableau 2) :

Tableau 2: Conductivités du LiPF₆ pour différents solvants

<i>Solvant (proportion volumique)</i>	<i>Sel de lithium</i>	<i>Conductivité mesurée (mS/cm)</i>	<i>Référence</i>
<i>PC</i>	LiPF ₆	5,2	15
<i>DMC</i>	LiPF ₆	6,5	15
<i>EC/DMC (1/1)</i>	LiPF ₆	11	15
<i>EC/DMC (1/2)</i>	LiPF ₆	4,9	16
<i>EC/DMC/PC (1/1/1)</i>	LiPF ₆	10,6	15

Pour conclure sur les électrolytes liquides de type “carbonate”, leur polarité permet de bien solvater le cation lithium ce qui, malgré une viscosité généralement supérieure à celle de l’eau, est favorable à la conductivité ionique. Leur stabilité sur une large gamme de température les rend d’autant plus attractifs. Ils présentent cependant des inconvénients majeurs. La faible viscosité, qui rend ces solvants attrayants d’un point de vue conductivité, implique un emballage étanche de l’électrolyte afin d’éviter tout risque de fuite. De plus, la formation de dendrites intervient facilement. Enfin, ce sont des comburants avec des points d’éclair assez faibles (123°C pour le propylène carbonate).

Suite à ces observations, de nombreux électrolytes ont été mis au point à partir de liquides ioniques (LI). Les LI sont des sels ayant une température de fusion inférieure à 100°C. Il en existe un grand nombre peu ou pas toxiques, stables thermiquement jusqu’à haute température, non inflammables et ayant une très faible tension de vapeur saturante¹⁷. Ils sont considérés comme d’excellents candidats pour remplacer les solvants organiques, type carbonates¹⁸⁻²⁰. Les liquides ioniques (figure 5) comportent généralement un cation ammonium qui peut-être un ammonium quaternaire terminal [R₄N]⁺ ou cyclique (pyrrolidinium ou imidazolium).

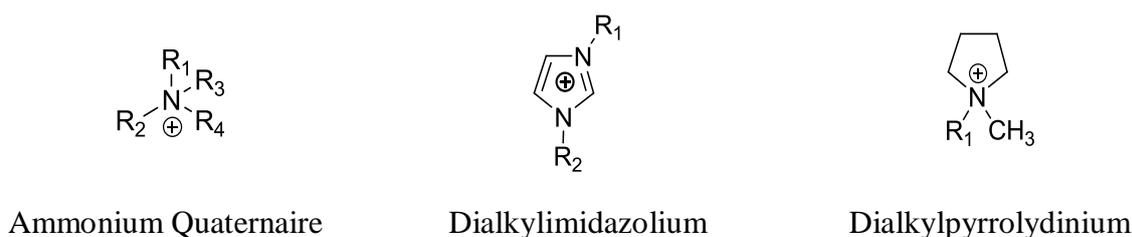


Figure 5: structure cationique de différents liquides ioniques

L'anion, quant à lui, peut être inorganique comme PF_6^- , BF_4^- , ou plus fréquemment organique comme un sulfonate ou unimide (par exemple un perfluoro(alkyl-sulfonyl)imide comme le TFSI⁻, l'effet électro-attracteur des groupements fluorés favorisant la dissociation du sel) ou un borate (un perfluoroalkyltrifluoroborates [R_FBF_3]).

Un des autres avantages des liquides ioniques est la possibilité de moduler leurs propriétés physicochimiques par modification chimique de leurs ions constitutifs. Par exemple, la fonctionnalisation du cation (rajout de chaîne aliphatique) permet de modifier des propriétés telles que la viscosité, le point de fusion, la température de transition vitreuse et le coefficient de diffusion. La complexation du cation Li^+ peut être améliorée par l'introduction des fonctions éthers dans les chaînes alkyles sur le cation²¹⁻²³. La nature du cation va lui permettre d'influer sur la fenêtre électrochimique comme le montre le tableau 3 suivant.

Tableau 3: Caractéristiques physicochimiques de différents liquides ioniques

LI	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_f/^\circ\text{C}$	$\sigma/\text{mS.cm}^{-1}$ (20°C)	Fenêtre électrochimique/V	Référence
IM _{1,2} -TFSI	-78	-21	8,8	4,3	24, 25
PYR _{1,4} -TFSI	-87	-6	2,6	5,7	24, 25

Les liquides ioniques sont généralement très stables au niveau de l'électrode positive grâce à leur importante stabilité anodique. A contrario, l'interface avec l'anode doit être généralement améliorée afin de former une couche de passivation plus stable par l'ajout d'additifs comme le propylène carbonate.

Le nombre de transport du lithium est assez faible et reste proche de 0,2²⁶. Les liquides ioniques sont donc une excellente alternative aux électrolytes traditionnels de par leur excellente conductivité, leur stabilité chimique et thermique et leur modulabilité quasi-infinie. Leur forte viscosité peut cependant poser problème, puisqu'elle peut limiter la conductivité.

On peut donc conclure que les électrolytes liquides, bien que possédant des conductivités ioniques intéressantes, présentent de nombreuses limites (Figure 6).



Figure 6: En vert les avantages et en rouge les inconvénients des électrolytes liquides

Par ailleurs, il existe un autre problème déjà évoqué précédemment, la formation de dendrites. Cette réduction du Li^+ en Li^0 peut être expliquée par un phénomène de polarisation ionique dans le compartiment électrolytique. Lors de différentes charges, on assiste à la formation de gradient de concentration ionique, comme l'ont expliqué les travaux de Chazalviel (figure 7)²⁷.

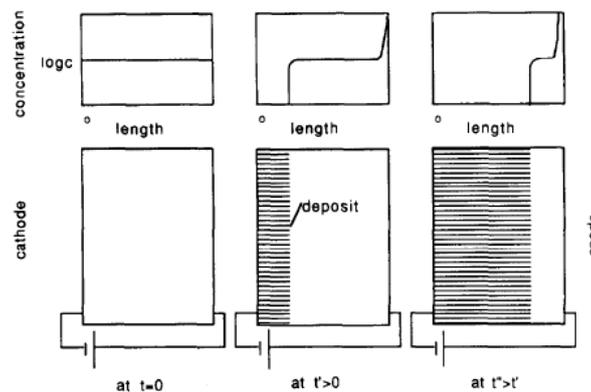


Figure 7: Modèle de Chazalviel sur l'apparition des dendrites²⁷

Les ions lithium se déplaçant dans un sens et les anions dans l'autre, on assiste à une surconcentration anionique et une déplétion du lithium à une des électrodes et au phénomène inverse à l'autre électrode.

Ces phénomènes de déplétion et de surconcentration ionique créent une instabilité en termes d'électroneutralité au niveau des électrodes, notamment du côté où se trouve la surconcentration du lithium. En effet, les ions lithium se réduisent afin de gagner en stabilité mais de manière inhomogène au niveau de l'électrode ce qui crée des excroissances de

lithium-métal qu'on appelle dendrite. Plus le gradient de concentration est important, plus le dépôt métallique sera important. Si cette excroissance relie les deux électrodes, il y a formation d'un court-circuit (Figure 8). Le court-circuitage d'une batterie entraîne son échauffement pouvant aller jusqu'à l'incendie de la batterie surtout en présence de solvants organiques inflammables tels que les carbonates.

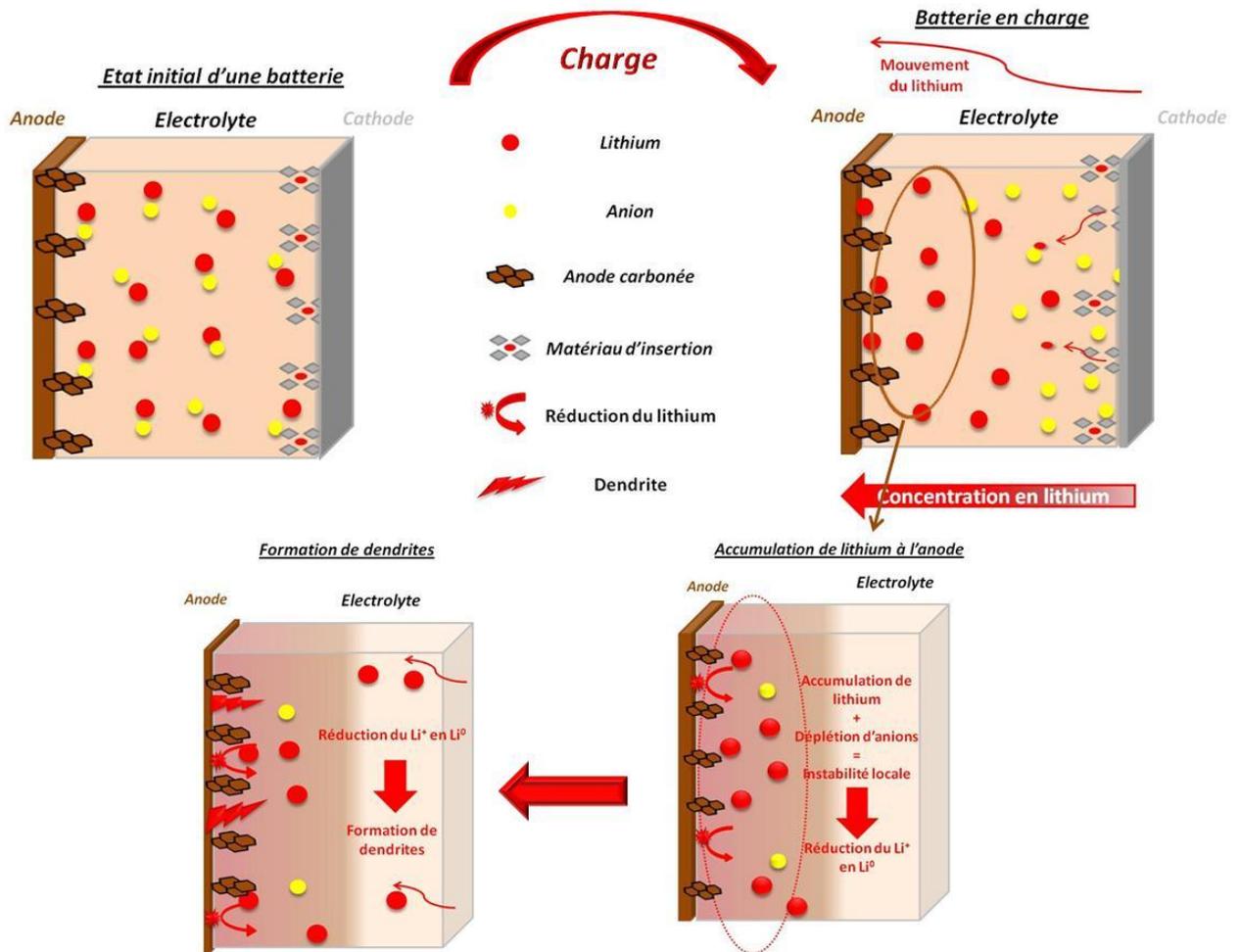


Figure 8: Représentation schématique de l'apparition de dendrites

Cette formation de dendrites a été mise en évidence par microscopie (Figure 9). Les clichés obtenus montrent clairement la croissance de ces dendrites au sein d'électrolyte liquide entre deux plaques de lithium sous l'effet de polarisation. La photographie B) faite à $t=0$ met en évidence l'absence totale d'excroissance. La photographie C) au bout de 100 cycles montre des excroissances sur les électrodes des deux cotés²⁸.

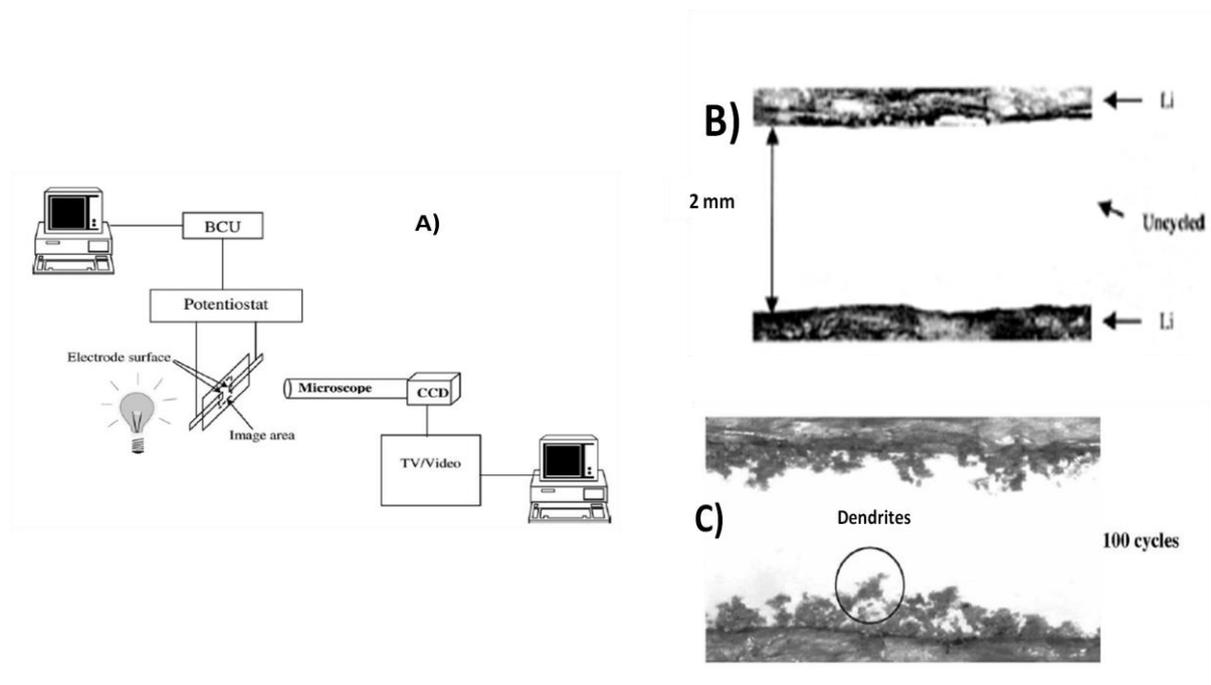


Figure 9: A) Représentation schématique du microscope utilisés pour les clichés B et C, B état initial PC / LiBF₄ entre 2 plaques de lithium et C) même système après 100 cycles avec l'apparition de dendrites²⁸

Cette rapide étude bibliographique des batteries lithium-ion composées avec des électrolytes liquides, permet de mieux comprendre leur développement rapide et leur utilisation généralisée dès les années 90 dus à leurs propriétés électrochimiques intéressantes. Cependant, leurs limites ont été rapidement mises en évidence en termes de sécurité et la problématique des dendrites a joué un grand rôle dans l'essor des électrolytes solides.

4. L'alternative des électrolytes solides

Comme nous venons de le voir, les électrolytes liquides présentent donc de nombreuses limites. Suite à cette observation, chimistes et électrochimistes se sont tournés vers les électrolytes solides à base de polymères et un sel de lithium. Ces électrolytes solides présentent un gain de sécurité avec une mise en œuvre bien plus aisée que les électrolytes liquides comme nous le verrons par la suite.

Il existe trois types d'électrolytes à base de polymère :

- Les « dry systems » : dans ce cas, seul le polymère est utilisé comme « solvant » solide.
- Les « polymer gels » : ici le polymère est plastifié par un solvant organique.
- Les « polymer composites » : il s'agit d'un des deux systèmes précédents dans lequel ont été ajoutées des nanocharges inorganiques.

Au sein du premier type, celui des systèmes tout solide, sans ajout de solvant organique, les polymères type polyoxydes d'éthylène (PEO) ou polyéthylène glycols (PEG) figurent parmi les plus utilisés. Nous allons essayer d'en présenter les principales raisons.

A. Pourquoi une matrice type PEO comme électrolyte ?

Des premiers essais sur des PEO (figure 10) ont rapidement montré que leur conductivité ionique était très limitée à température ambiante, de l'ordre de 10^{-7} S.cm⁻¹ ²⁹. Néanmoins la viscosité de ces milieux, responsable de leurs faibles performances de conductivité, peut en contrepartie potentiellement empêcher le développement de dendrites³⁰.

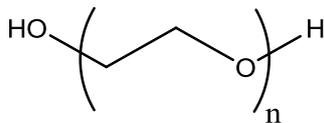


Figure 10: Structure de PEO

Le PEO est un polymère semi-cristallin avec une température de transition vitreuse de l'ordre de -60 °C et une température de fusion proche de 65 °C. Ce polymère, du fait de son importante constante diélectrique pour un polymère ($\epsilon = 8$ dans sa phase amorphe), dissocie très bien le lithium, il joue donc le rôle de solvant. De plus, l'oxygène de la chaîne polymère chélate, par ses doublets non liants, l'ion lithium. Des comportements similaires sont observés avec des polymères comportant des atomes d'azote ou des atomes de soufre.

La solvation du lithium par le polymère dépend des interactions ion-solvant et en particulier des interactions électroniques entre un atome donneur (tel que l'oxygène, l'azote ou le soufre) et l'ion lithium. Ainsi d'autres électrolytes polymères, tels que le poly(oxyde de propylène), le poly(éthylène imide), le poly(acrylonitrile) et des poly (sulfures d'alkylène) ont été également utilisés (figure 11).

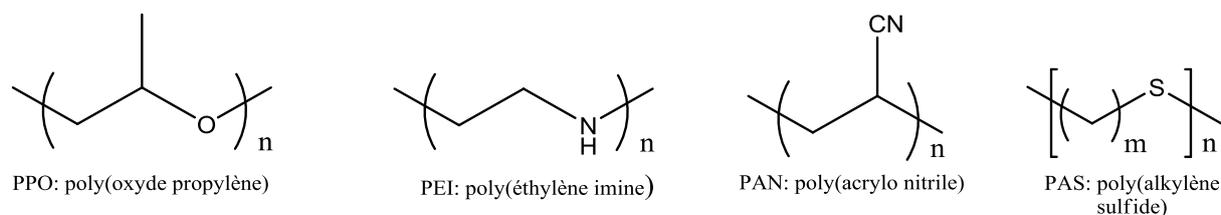


Figure 11: Structures d'électrolytes polymères

Contrairement à un électrolyte liquide (type propylène carbonate), où la solvation va dépendre du nombre de molécules à proximité du lithium, la solvation dans un électrolyte type polymère va aussi dépendre de la conformation des chaînes. L'ion lithium peut être coordonné aussi bien par les hétéroatomes d'une même chaîne que ceux de plusieurs chaînes voisines. Des simulations ont d'ailleurs montré que dans le cas d'une chaîne PEO, un ion lithium est complexé par environ cinq oxygène^{31, 32}. La mobilité est donc due à la fois à un mouvement inter-chaîne et à un mouvement intra-chaîne (figure 12).

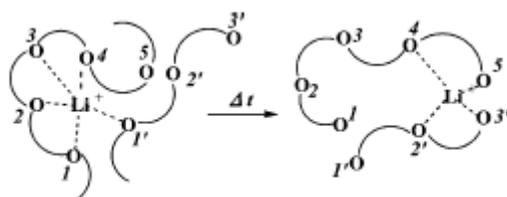


Figure 12: Complexation de l'ion lithium par les chaînes PEO³¹

Il a aussi été démontré l'importance de l'espacement entre deux hétéroatomes d'une même chaîne. En effet, un groupement $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-$ fournit l'espace nécessaire pour un maximum de solvation alors que les groupements $-(\text{CH}_2\text{O})_n-$ et $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-$ sont de moins bon solvants.

Enfin, d'un point de vue potentiel d'oxydation, dans le cas des électrolytes solides de type PEO/LiTFSI (EO/Li = 30), le potentiel d'oxydation est de l'ordre de 4,4 V vs Li/Li⁺ pour une vitesse de balayage de 0,1 mV/s. Le PEO est connu pour présenter une faible stabilité en oxydation, le mur d'oxydation observé est imputable au solvant et non à TFSI. Le potentiel de réduction est lui de -0,1 V vs Li/Li⁺³³.

B. Facteurs influençant la conductivité

Plusieurs paramètres peuvent influencer sur la conductivité d'un électrolyte à base de PEO comme le montre la figure 13.

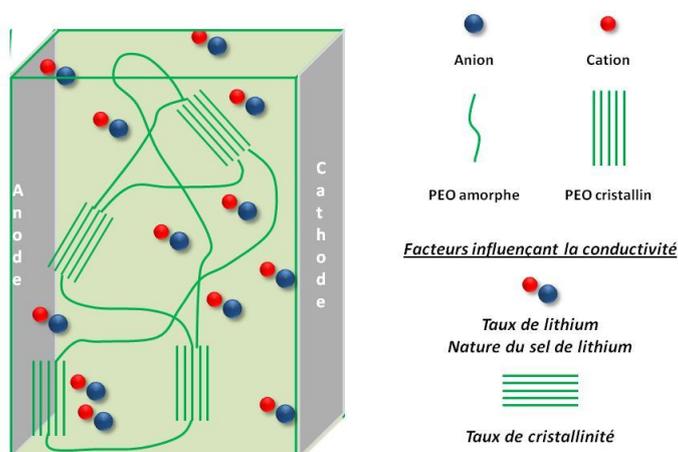


Figure 13: Facteurs influençant la conductivité dans un polymère

i. Cristallinité du polymère

Le premier paramètre influençant la valeur de la conductivité d'un sel est la nature de la matrice polymère et sa capacité à solvater l'ion. Dans notre étude, il s'agit du PEO, polymère auquel nous allons nous intéresser pendant toute la suite de cette étude. Celui-ci étant semi-cristallin, on peut observer une conductivité élevée à une température supérieure à la température de fusion. En effet, la mobilité de la chaîne régissant en partie la conductivité du lithium est sensiblement supérieure à l'état fondu qu'à l'état cristallin comme le montre la figure 14.

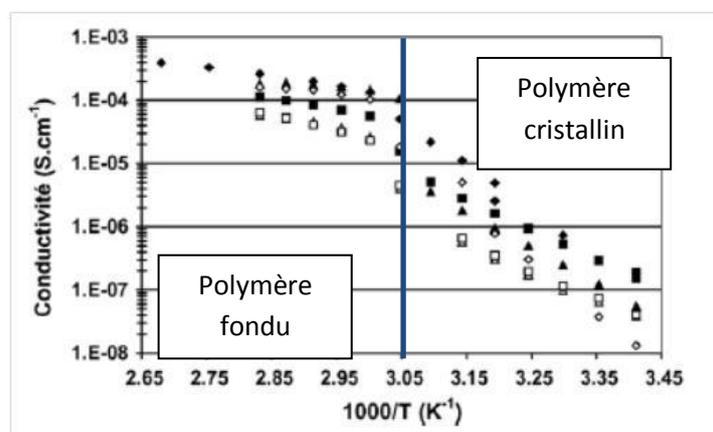


Figure 14: Impact de la cristallinité du polymère sur la conductivité avec $\text{PhS}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_3\text{Li}$ (points noirs) et $(\text{CF}_3)_2\text{SO}_3\text{Li}$ (points vides) à différents taux en sel de lithium³⁴

Au sein de la phase cristalline du polymère (environ $T < 60\text{ °C}$), le déplacement du lithium se fait dans une enveloppe hélicoïdale constituée par la chaîne du polymère. Cette enveloppe est la conformation d'énergie minimale dans laquelle les doublets libres des atomes d'oxygène sont à l'intérieur du tunnel. Le déplacement du lithium se fait par un mouvement de solvataion-désolvataion du cation par les atomes d'oxygène. Dans ce cas, il s'agit d'un processus thermiquement activé selon la loi d'Arrhenius.

A $T > 60\text{ °C}$ quand le polymère est fondu, il n'y a pas d'arrangement à longue distance des chaînes polymères. La configuration des chaînes polymères autour du lithium change à chaque instant tout en formant en permanence une coquille de solvataion autour du cation. La conduction se fait donc par un mouvement d'association-dissociation dû aux mouvements locaux de plusieurs chaînes polymères. Il ne s'agit plus d'un mouvement activé mais d'un mouvement assisté.

ii. Taux de lithium introduit

Afin de pouvoir comparer les conductivités dans différents électrolytes solides pour batterie au lithium, il est nécessaire de connaître précisément le taux de lithium contenu dans la membrane. L'usage est d'exprimer ce taux par le rapport EO/Li (ou O/Li), qui correspond au nombre de motifs monomère (fonction éther) par cation lithium.

Il faut noter que la conductivité d'un électrolyte n'évolue pas linéairement avec la quantité de lithium introduite dans l'électrolyte. Il a été observé qu'il existe un rapport EO/Li optimum pour avoir une conductivité maximum. Celui-ci peut varier entre $12^{35,36}$ et 16^{37} . Cet optimum est issu d'une compétition entre deux facteurs :

- La conductivité dépend premièrement de la quantité de lithium présente dans la matrice polymère.
- La conductivité dépend aussi de la mobilité des chaînes PEO.

Or au delà d'un certain taux de sel, les ions lithium complexés par les fonctions éthers jouent le rôle d'agent réticulant dans la matrice polymère et diminuent de ce fait la mobilité des chaînes et la conductivité (figure 15).

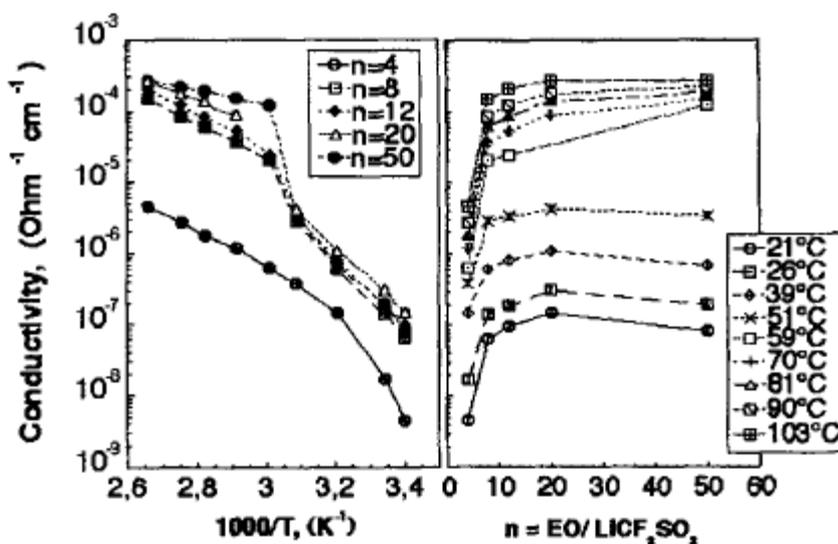


Figure 15: Influence du taux de lithium sur la conductivité PEO M_w 30 000 g/mol LiCF_3SO_3 / 16,7 w% LiAlO_2 ³⁸

Il est donc nécessaire de trouver un compromis afin d'avoir suffisamment de sel de lithium conducteur sans pour autant que celui-ci joue le rôle de réticulant de la matrice PEO.

iii. Nature du sel de lithium

De nombreux sels de lithium utilisés (LiCl , LiCF_3SO_3 , LiTFSI , LiPF_6 ...) ont été décrits dans la littérature.

Actuellement, le sel de lithium fournissant les meilleures performances en conductivité est le LiPF_6 . Cependant, il a été rapporté dernièrement que sa stabilité thermique est assez limitée (80 °C en solution)³⁹ et sa dégradation peut conduire à la formation de sous-produits dangereux de type HF ^{40, 41}.

Parmi les autres sels intéressants, on peut citer le triflate de lithium (LiCF_3SO_3) et le bis(trifluorométhanesulfonyl)imidure de lithium (LiTFSI). Ce dernier donne de meilleurs résultats de conductivité dans les électrolytes à base de PEO. En effet, la charge négative de l'anion est particulièrement délocalisée, ce qui assure une meilleure dissociation cation/anion. De plus, l'anion est de taille plus importante, ce qui diminue l'énergie réticulaire du sel.

Voici une liste non exhaustive de conductivités obtenues en fonction de la nature du sel de lithium de la littérature (tableau 4):

Tableau 4 Conductivités de différents sels de lithium dans une matrice PEO

Sel de lithium	Masse molaire du PEO (g/mol)	Ratio EO/Li	σ (S/cm) à 90°C	Référence
Sans sel	600 000		$8,1 \cdot 10^{-7}$	42
LiClO ₄	600 000	8	$1,0 \cdot 10^{-4}$	43
LiTFSI	4 000 000	10	$4,0 \cdot 10^{-3}$	44
LiTFSI	4 000 000	30	$1,0 \cdot 10^{-3}$	44
LiCF ₃ SO ₃	500 000	9	$4,0 \cdot 10^{-4}$	45
LiN(SO ₂ CF ₂ CF ₃) ₂	400 000	16	$2,0 \cdot 10^{-3}$	46

Dans la majorité des cas, ces sels conduisent à des électrolytes où le nombre de transport du lithium s'avère très faible, de l'ordre de 0,1 à 0,3. Ce point a suscité des recherches visant à développer des sels plus performants. Sanchez et al.³⁶ ont synthétisé et étudié des sels plus élaborés (figure 16). Ces sulfonimidures de lithium présentent des conductivités de l'ordre de 3 à $6 \cdot 10^{-4}$ S/cm pour un taux EO/Li = 20, avec un nombre de transport de 0.26. La dissociation de la paire d'ion augmente grâce à la présence des groupements électro-attracteurs CF₂. De même, il semble dans le cas présent que la taille de l'anion influe directement sur la valeur de la conductivité. Un anion de taille importante a une mobilité plus faible.

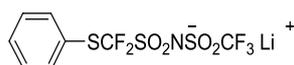


Figure 16: Sulfonimidure de lithium

En parallèle, des études similaires ont porté sur des sulfonates de lithium présentés en figure 17. La présence de CF₂ en α du sulfonate permet d'augmenter la dissociation de la paire d'ions, élevant la conductivité à environ $2 \cdot 10^{-4}$ S/cm à 70 °C pour une valeur EO/Li = 20, avec un taux de transport de 0.52³⁵.

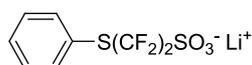
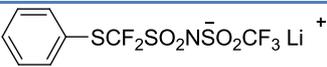


Figure 17: Sulfonate de lithium

Ces résultats permettent de mettre en évidence que pour un même taux de lithium et un PEO de même masse molaire (5 000 000 g/mol), la conductivité cationique d'un sulfonate de lithium est plus importante que celle d'un sulfonimide de lithium (Tableau 5).

Tableau 5: Influence de la nature de l'anion sur les propriétés conductrices du sel

EO / Li = 20		
Conductivité à 70°C (S/cm)	$5,8 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$
Nombre de transport Li ⁺	0.26	0.52

En conclusion, ces systèmes permettent d'obtenir des conductivités très appréciables, mais nettement inférieures aux conductivités des électrolytes liquides. De même, on peut noter que le nombre de transport du lithium reste très inférieur à l'unité.

5. La formation de dendrites dans les PEO

Le choix de s'orienter vers des électrolytes polymères avait été développé dans l'espoir de limiter la formation de dendrites grâce à l'importante viscosité des polymères.

Bien que la nature du « solvant » soit différente, les phénomènes de gradient de concentration sous l'effet de la polarisation restent les mêmes. Les mouvements des ions ne sont pas influencés par la nature du solvant, on assiste ainsi à la formation de dendrites⁴⁷⁻⁴⁹.

Plusieurs études ont mis l'accent sur la présence de celles-ci ainsi que leur évolution comme le montre la figure 18. Il s'agit dans le cas présent de clichés obtenus selon le dispositif décrit en figure 19 de la formation de dendrites et leur évolution au cours du temps⁴⁹.

Cette formation a été mise en évidence par MEB dans un système PEO / LiTFSi⁴⁸ (figure 19), montrant clairement une dendrite reliant parfaitement deux couches de lithium et engendrant le court-circuit du système.

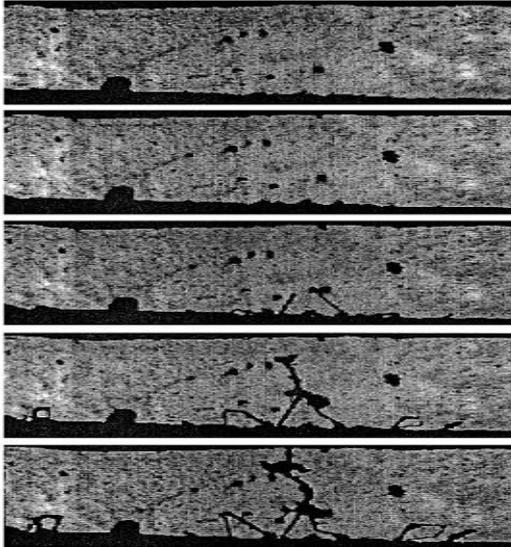


Figure 1: Clichés de croissance de dendrites

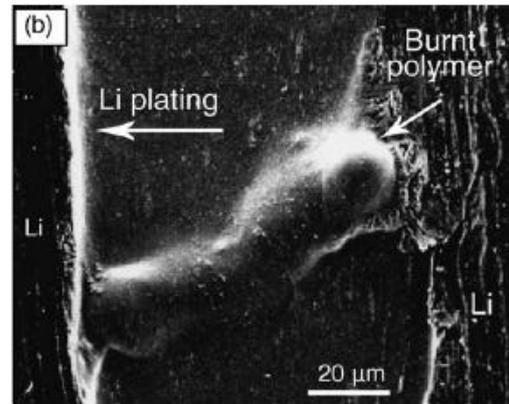


Figure 19: Cliché MEB d'une dendrite⁴⁸

Un des moyens pour vérifier la présence de dendrites est d'étudier la capacité de la batterie au cours du temps^{47, 49}. Lors de la formation de dendrites et de leurs croissances, la distance inter-électrode diminue, ce qui induit une baisse du potentiel. Le court-circuitage d'une batterie peut avoir des conséquences très graves. En 2012, une batterie lithium-ion polymère s'est enflammée dans un Boeing en plein vol (figure 20). L'étude de celle-ci a révélé que la source la plus probable de cet incident était la formation de dendrites, qui ayant court-circuité la batterie, avait provoqué son échauffement et son incendie.



Figure 20: Photographie d'une batterie lithium-ion polymère ayant subi un incendie

L'apparition d'électrolytes solides notamment à base de PEO a permis de grandement améliorer la sécurité au niveau du packaging des batteries sans pour autant obtenir des conductivités aussi importantes que dans les électrolytes liquides et éviter le problème lié aux dendrites.

Il est donc nécessaire de se tourner vers des systèmes de plus en plus complexes.

6. Vers des systèmes plus complexes

Ces systèmes complexes ont surtout pour but d'éviter la formation de dendrites tout en cherchant aussi à optimiser les valeurs de conductivités. Ce sont des systèmes multicomposants développés, soit en ajoutant des particules d'oxydes inorganiques, soit en plastifiant la matrice polymère par addition d'un solvant organique. La formation de ces systèmes composites (particules) ou plastifiés (solvants) permet de diminuer la cristallinité du polymère et d'améliorer ainsi la conductivité comme nous le verrons par la suite.

Parallèlement à ces systèmes, les scientifiques se sont intéressés aux électrolytes single-ion, c'est-à-dire dans lesquels la conductivité est uniquement due au cation lithium. Cette approche permet d'éviter les phénomènes de déplétion ou de surconcentration ionique et donc la formation de dendrites.

A. Des électrolytes composites

Il est évident, d'après la partie précédente, que les valeurs de conductivités sont plus faibles pour un solvant solide que pour un solvant liquide. L'un des verrous pour l'optimisation des conductivités est le taux de cristallinité des polymères.

L'utilisation d'un plastifiant organique (carbonate organique, liquide ionique etc.) permet de diminuer cette cristallinité. Un autre moyen est d'incorporer au sein du polymère des particules d'oxydes inorganiques (ZrO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2)^{50,51}. L'addition de charges inorganiques présente en outre l'avantage d'améliorer sensiblement les propriétés mécaniques du matériau⁵⁰. L'ajout de charges nanométriques permet encore d'améliorer la conductivité ionique, comme montré par exemple dans le système ternaire PEO/LiTFSI/Pyr_{1,4}TFSI (*N*-butyl-*N*-méthyl-pyrrolidinium bis(-trifluoromethanesulfonyl)imide). L'insertion dans ce système (PEO = 600 000 g/mol ; EO/Li = 20, 12,5% massique de Pyr_{1,4}TFSI) de 5% massique de silice augmente la conductivité de l'ordre d'un facteur 10 jusqu'à avoir une conductivité de $1 \cdot 10^{-3} S/cm$ à 90 °C⁵².

Une autre étude montre aussi l'influence de la taille des particules (submicroniques), mais aussi de leur porosité. En effet, il a été montré que, dans une matrice PEO-LiClO₄, l'utilisation de nanoparticules de silice mésoporeuses telles que des SBA-15 et des MCM-41 augmentait la conductivité trois fois plus que des particules de silice de taille micrométrique⁵³.

Il est aussi important de noter qu'il existe une limite supérieure du taux de particules, au-delà de laquelle la conductivité diminue (figure 21). Les nanoparticules servent alors de points de réticulation dans la membrane et diminuent la mobilité des chaînes⁵⁴. Le taux optimum varie bien évidemment avec le type et la taille des nanoparticules⁴³ mais il reste généralement situé entre 5 et 15% massique.

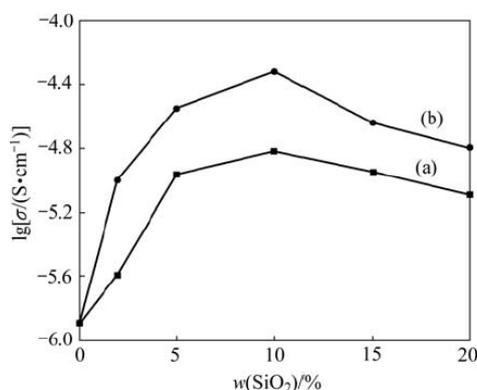


Figure 21: Evolutions de la conductivité en fonction de la quantité de silice introduite (silice brute (a) ; silice + agent compatibilisant (b)⁴³)

Néanmoins, la principale difficulté est d'obtenir une dispersion homogène des nanoparticules. En effet, elles ont tendance à s'agréger entre elles, ce qui peut impacter la conductivité⁵². Afin de limiter cette agrégation, il est possible d'utiliser des agents de modification de surface pour une meilleure compatibilité (Figure 21)⁴³. Les groupements de surface sur les nanoparticules, comme des acides ou bases de Lewis, interagissent avec l'ion lithium et les chaînes PEO pour créer de nouveaux chemins de conduction^{55,56}. Pour résumer, il existe de nombreux paramètres à maîtriser pour optimiser la conductivité en présence de nanoparticules (figure 22).

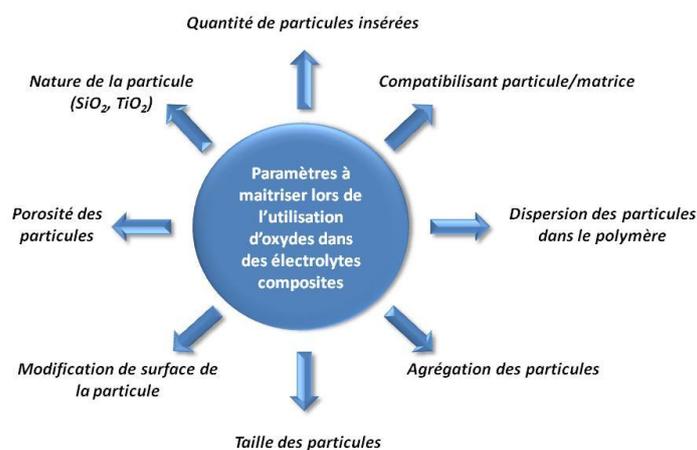


Figure 22: Paramètres à optimiser pour la formation d'un électrolyte composite

Il existe cependant une autre approche pour mettre en œuvre un composite « polymère/silice » avec une dispersion plus aisée de la silice. Il suffit d'incorporer dans le polymère un précurseur alcoxysilane qui sera transformé *in-situ* en nanocharge de silice par réaction sol-gel⁵⁰. Bien que la dispersion de nanocharges inorganiques soit plus évidente que lors d'un mélange polymère / nanoparticules préformées, la répartition des charges inorganiques n'est pas pour autant homogène.

Il est cependant nécessaire d'obtenir une nucléation homogène des domaines de silice au sein de la matrice polymère en y intégrant des groupements hydrolysables de type alcoxysilane liés de façon covalente. La mise en œuvre de chaînes PEO portant à chaque extrémité un groupement alcoxysilane relève de la même démarche. Ce polymère fonctionnalisé est alors mis en œuvre par sol-gel pour former un composite « PEO/Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) ». Ce POSS est un matériau hybride organique/inorganique composé de liaisons Si-O-Si et où le PEO est relié à la nanocharge par une liaison Si-C (voir le Chapitre sur les électrolytes « Single-ion »). Afin d'avoir un taux d'inorganique assez élevé, il est nécessaire dans ce cas d'utiliser un PEO à faible poids moléculaire. Ce taux de composants inorganiques peut être par ailleurs augmenté par l'ajout de TEOS, précurseur de silice. Cette méthode a permis dans le cas PEO 2000 / SiO₂ / LiClO₄ (EO/Li = 9, 35% massique de charges inorganiques) d'obtenir une conductivité proche de 1.10⁻⁵ S/cm à 35 °C⁵⁰.

L'utilisation de nanocharges permet donc d'améliorer les conductivités, mais celles-ci doivent être introduites de manière homogène au sein de l'électrolyte polymère.

B. Des électrolytes plastifiés

Un autre moyen pour améliorer la conductivité est l'ajout d'un plastifiant dans l'électrolyte. Le choix de ce plastifiant est déterminé par différents critères tels que sa constante diélectrique, son nombre donneur qui doit être aussi élevé afin de solvater le sel de lithium et sa viscosité. La valeur de la constante diélectrique ϵ_r est particulièrement importante et correspond à :

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon_{matériau}}{\epsilon_{vide}}$$

Équation 4: Détermination de la constante diélectrique

Elle joue un rôle primordial dans la séparation des charges du sel conducteur. Elle influe directement sur la dissociation des paires d'ions. Plus la constante diélectrique est élevée, plus la dissociation du sel de lithium est importante. En cas de faible dissociation, le nombre de paires d'ions est élevé, ne contribuant pas ainsi à la conductivité ionique⁵⁷.

Il est donc nécessaire que la constante diélectrique des plastifiants soit supérieure à celle de la matrice polymère (tableau 6). Le pouvoir de solvation d'un solvant est caractérisé par son « nombre donneur » (donor number en anglais, ou DN) selon l'approche de Gutman. La valeur de ce DN est utile pour déterminer l'environnement du lithium. Une molécule donneuse peut être caractérisée selon l'interaction acide / base de lewis⁵⁸. Une molécule avec un DN élevé agit comme un nucléophile, donneur d'électrons vis-à-vis du lithium. Ces molécules ont un pouvoir solvant des cations important, ce qui en fait d'excellents solvants pour des sels ioniques type sel de lithium.

Tableau 6: Caractéristiques du PEO et de différents carbonates

	Poly (éthylène glycol)	Propylène carbonate	Ethylène carbonate
ϵ_r	5 à 25 °C ⁵⁷	64 à 25 °C ⁵⁹	89 à 44 °C ⁵⁹
D.N. (kcal.mol ⁻¹)	22 ⁵⁷	16 ⁵⁹	15 ⁵⁹

Le plastifiant peut aussi créer des interactions avec le PEO, diminuer son taux de cristallinité^{60,61} et abaisser la température de transition vitreuse, ce qui facilite la mobilité des chaînes polymères. Un des plastifiants les plus utilisés est le propylène carbonate (PC), présenté auparavant⁶². Des études Infra-Rouge (IR) ont montré une interaction entre le propylène carbonate et la phase cristalline du PEO. Cette interaction diminue la cristallinité du polymère et crée donc de nouveaux chemins de conduction du lithium au sein du PEO⁶³. L'ajout de PC en grande quantité dans un système PEO / LiSO₃CF₃ (150% en masse) permet de gagner jusqu'à 4 ordres de grandeurs en conductivité⁶⁴. Un autre plastifiant de la famille des carbonates est utilisé dans la littérature, il s'agit de l'éthylène carbonate. Celui-ci étant solide à température ambiante, il doit être inséré avant la mise en forme de la membrane. L'ajout de 20% en poids d'éthylène carbonate à un système binaire PEO + 15% de LiCF₃SO₃, permet d'augmenter la conductivité d'un facteur 10⁶⁵ (figure 23).

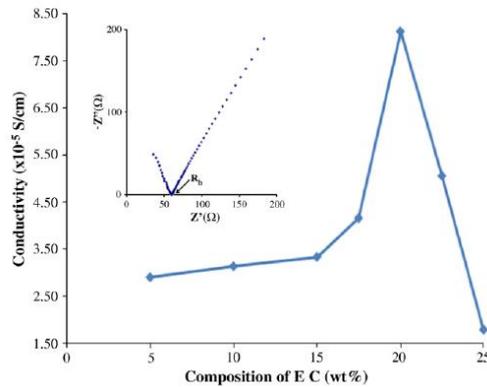


Figure 23: Impact de la quantité d'EC sur la conductivité⁶⁵

La quantité d'éthylène carbonate introduit dans le mélange influe peu sur la valeur de la conductivité (inférieur à un ordre de grandeur). Pour ce plastifiant, il semble donc exister une valeur seuil au-delà de laquelle le plastifiant n'augmente plus la conductivité⁶⁵.

C. Des électrolytes type « single-ion »

Les phénomènes de gradient de concentration ionique sont à l'origine de la formation très néfaste de dendrites de lithium, comme nous l'avons vu précédemment. C'est dans ce contexte que les électrolytes de type « single ion » se sont développés. Ce type d'électrolyte, où l'anion est immobilisé, est caractérisé par une conductivité uniquement due au cation lithium. Les anions étant immobilisés au sein de la matrice polymère de manière homogène, il n'y a pas d'accumulation d'anions ou de lithium au niveau des électrodes lors des réactions de cyclages, ce qui permet de garder l'électroneutralité au sein de la matrice. Il ne se forme plus de gradient de concentration, ce qui permet d'éviter une réduction inhomogène du lithium au niveau des électrodes comme le montre le schéma suivant.

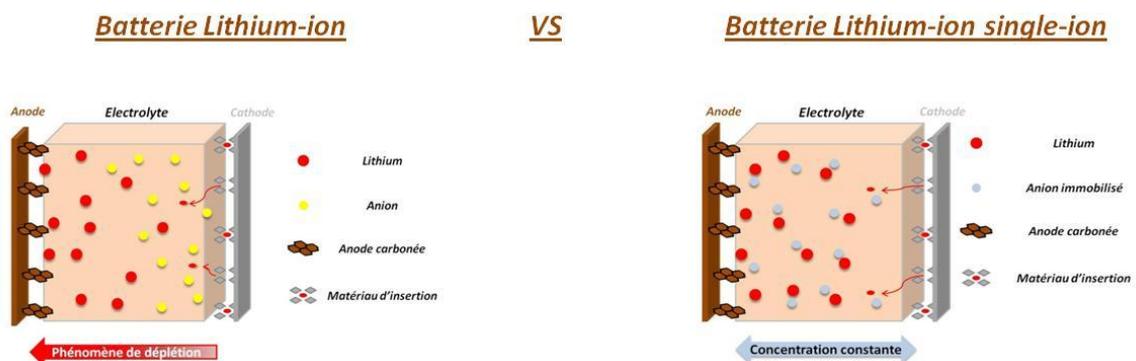


Figure 24: Batteries lithium-ion vs batteries lithium-ion single-ion

De ce fait, la conductivité ionique est plus faible que dans les électrolytes classiques, mais le taux de transport du lithium avoisine l'unité.

Afin d'immobiliser l'anion, il existe plusieurs voies:

- La formation de copolymère

Il s'agit de la voie la plus utilisée pour immobiliser les anions, notamment la mise en œuvre d'un copolymère type « BAB ». Le premier block A est un polymère non-ionique qui solvate bien le sel de lithium (type PEO) et le second block B peut être un polyélectrolyte anionique qui assure aussi les propriétés mécaniques de l'ensemble. Voici ci-dessous différents résultats de conductivités obtenues à 60 °C pour des copolymères BAB suivant la nature du bloc B (tableau 7) :

Tableau 7 : Conductivités de copolymères BAB à 60 °C

Bloc A	Bloc B	EO/Li	σ (S/cm)	Référence
PEO	$\begin{array}{c} \\ \text{O}=\text{C} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CHF} \\ \\ \text{CF}_2 \\ \\ \text{SO}_3^- \text{Li}^+ \end{array}$	15	$6,0 \cdot 10^{-5}$	66
PEO	$\begin{array}{c} \\ \text{O}=\text{C} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{SO}_3^- \text{Li}^+ \end{array}$	15	$1,0 \cdot 10^{-5}$	66
PEO	$\begin{array}{c} \\ \text{O}=\text{C} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CO}_2^- \text{Li}^+ \end{array}$	15	$1,0 \cdot 10^{-8}$	66
PEO	$\begin{array}{c} \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{O}_2\text{S} \\ \\ \text{N}^- \text{Li}^+ \\ \\ \text{O}_2\text{S} \\ \\ \text{CF}_3 \end{array}$	16	$1,3 \cdot 10^{-5}$	67

Dans le cas des copolymères, la meilleure conductivité obtenue est de l'ordre de 6.10^{-5} S/cm à 60°C , avec un ratio EO/Li de 15 avec un nombre de transport du lithium proche de 1 ($t_{\text{Li}^+}=0,85$).

Ces valeurs mettent aussi en avant la dissociation de l'anion. On peut voir que dans le cas du carboxylate du lithium, la conductivité est 1 000 fois plus petite que pour les autres. Il est aussi intéressant de voir que la présence de groupements fluorés permet d'améliorer la dissociation des ions et ainsi d'améliorer la conductivité.

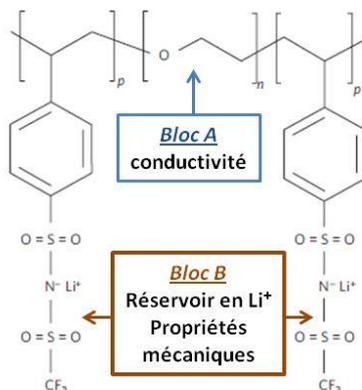


Figure 25 : Exemple de copolymère BAB⁶⁷

Cette voie est très utilisée car plutôt aisée à mettre en œuvre et la masse molaire des polymères est assez facile à contrôler.

- La fonctionnalisation de nanoparticules inorganiques⁶⁸

Archer et al ont proposé une méthode pour optimiser le nombre de transport du lithium, tout en conservant une conductivité élevée. Sur des nanoparticules de silice qui ont une mobilité quasi nulle, des groupements SO_3Li et $\text{SO}_3\text{BF}_3\text{Li}$ ainsi que des chaînes de type PEG ont été greffées. Les nanoparticules ainsi fonctionnalisées ont alors été dispersées dans du tétraglyme. Les conductivités obtenues sont de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-4} S/cm à 100°C , mais avec un nombre de transport très élevé de 0,96. Par ailleurs, la modification de l'anion sulfonate par complexation avec BF_3 (pour former des groupements $\text{SO}_3\text{BF}_3\text{Li}$) a permis d'améliorer la conductivité des groupements $\text{SO}_3\text{BF}_3\text{Li}$ d'un facteur 10 par rapport à celle obtenue avec les groupements SO_3Li .

Des travaux similaires pour des électrolytes dopés au sodium sont décrits dans la littérature. Armand et al. ont immobilisé un sulfonimide de sodium sur des nanoparticules de silice. Pour un taux EO/Na de 20, ils observent une conductivité proche à 1.10^{-4} S/cm à 90°C . Afin

d'améliorer encore cette valeur, ils ont greffé simultanément des chaînes PEG sur ces mêmes particules. Le résultat est que la présence de chaînes PEG diminue la quantité nécessaire de sodium pour obtenir une même conductivité⁶⁹.

D'autres systèmes ont été étudiés, notamment par Lee et al.⁷⁰. Des silices greffées par des sulfonate de lithium ont été obtenues par sol-gel puis polymérisation radicalaire avant d'être dispersées au sein de matrice polymère en présence de LiPF_6 . La formation de silices greffées lithium au sein du système permet d'assurer une présence d'ions sulfonate immobiles au sein de la matrice PEO (figure 26). Cependant la présence de LiPF_6 non greffé abaisse fortement le nombre de transport (de l'ordre de 0,5).

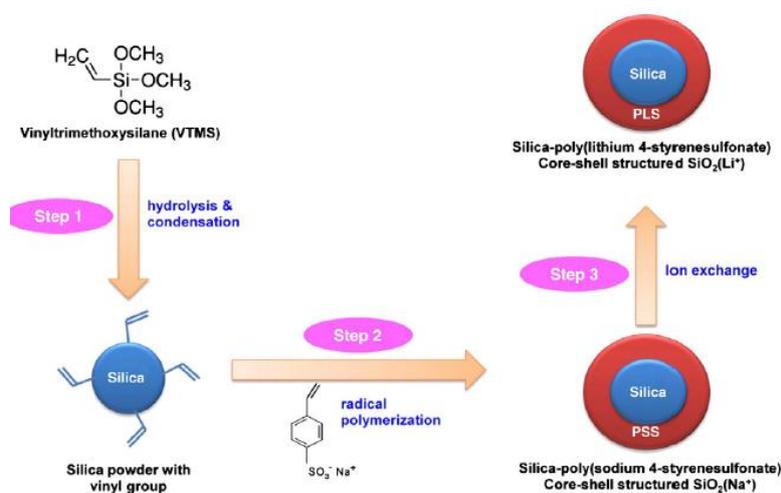


Figure 26: Exemple de nanocharges cœur-coquille silice/ $\text{SO}_3^- \text{Li}^+$ incorporées dans un PEO^{70, 71}

Cette approche présente donc l'avantage de parfaitement immobiliser un anion, mais les conductivités obtenues sont plutôt faibles. De plus, une dispersion homogène des nanoparticules greffées dans une matrice polymère reste difficile à obtenir.

- La fonctionnalisation de POSS

La troisième voie pour immobiliser le lithium repose sur l'utilisation des Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS). Les POSS, polyèdres composés de liaisons Si-O-Si, sont des matériaux hybrides organiques-inorganiques, qui peuvent être schématisés dans le cas idéal par un cube (figure 27). Ils sont constitués d'un cœur inorganique tridimensionnel (polyèdre à base de motifs $\text{SiO}_{1.5}$) portant des groupements organiques aux sommets de la « cage » polyédrique.

Les POSS peuvent être obtenus par hydrolyse incomplète de tétraalcoxysilanes⁷⁵ ou même à partir de mélanges de précurseurs (annexe 1).

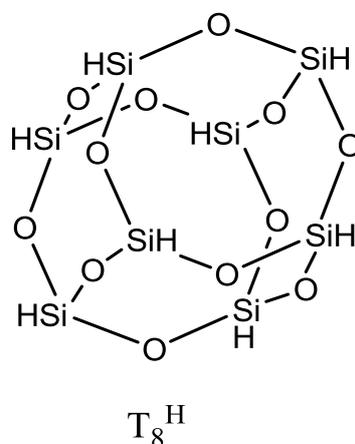


Figure 27: Structure de POSS

Avec une taille de l'ordre de 1 à 3 nm, ils sont considérés comme la charge inorganique la plus petite possible⁷³. Notons que l'obtention de POSS dépend fortement de la nature du groupement organique et des conditions opératoires (dilution, pH etc.) ; la formation de résine (et/ou de « ladder polymers ») est plus généralement obtenue⁷⁴.

Wunder et al.⁷⁵ ont fonctionnalisé des POSS avec des chaînes poly(éthylène glycol) et/ou des sels de lithium (de type $SiOBF_3Li$) afin de les utiliser dans des électrolytes composites. Ces systèmes POSS-PEG₈/POSS-benzyl₇(BF₃Li)₃ ont une conductivité de l'ordre de $2,5 \cdot 10^{-4}$ S/cm à 30°C pour EO/Li=16, soit 17 fois plus que le système POSS-PEG₈/LiBF₄ dans les mêmes conditions : le taux de transport y est supérieur à 0.5 (figure 28).

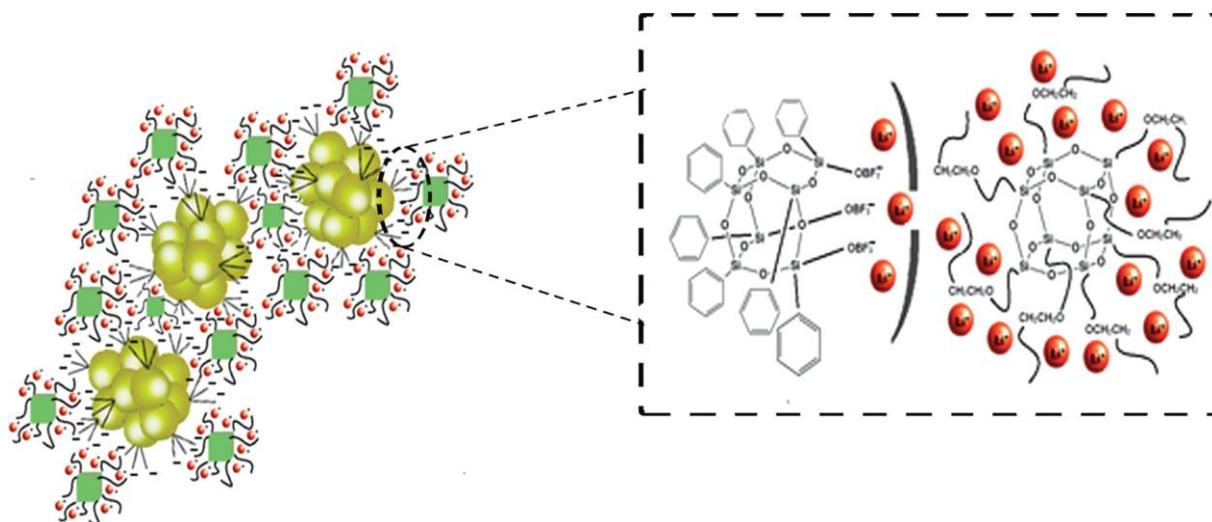


Figure 28: POSS-PEG₈ / POSS-benzyl₇(BF₃Li)₃

Ces particules hybrides POSS-PEO₈ ont aussi été comparées avec une matrice PEO (600 000 g/mol) en présence de LiClO₄. Pour un rapport EO/Li de 16, à 30 °C, le POSS-PEO₈ en présence de LiClO₄ a une conductivité de $3,2 \cdot 10^{-5}$ S/cm soit 155 fois plus que le système PEO (600 000 g/mol) / LiClO₄. A haute température, la différence est atténuée, le polymère étant fondu³⁷.

7. Positionnement de la thèse

C'est dans ces différents contextes que se positionne mon travail de thèse. L'idée est de combiner le modèle single-ion avec celui des électrolytes composites en mettant en œuvre un électrolyte solide dans lequel auront nucléé de manière homogène des POSS portant l'anion d'un sel de lithium.

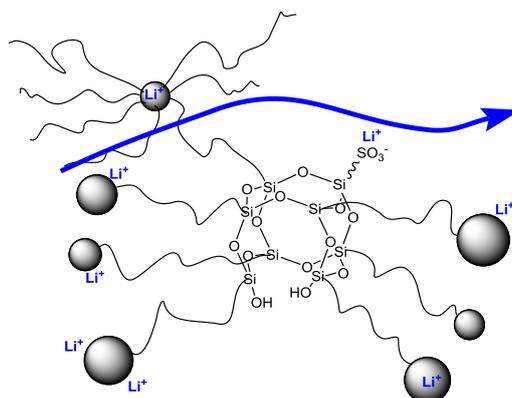


Figure 29: Illustration structurale d'une membrane mise en œuvre dans ce travail

Ce modèle sera basé sur une matrice polymère, faite à partir de PEO à faible poids moléculaire (1000 g/mol). Ce choix s'est effectué dans le but d'avoir tout d'abord un taux de cristallinité initial assez faible. Ce polymère sera fonctionnalisé à chaque bout de chaîne par des groupements alcoxy-silanes suivant des protocoles de silylation connus dans la littérature^{50, 76}.

L'utilisation de ce type de polymère silylé permettra par sol-gel d'obtenir d'une membrane composite avec des OSS dispersés de manière parfaitement homogène au sein de la matrice. Cette dispersion homogène permet d'améliorer les propriétés mécaniques, tout en permettant aux chaînes PEO d'avoir un minimum de mobilité afin d'assurer la conductivité du lithium^{50,}

L'autre avantage d'utiliser un polymère de faible poids moléculaire est d'avoir un taux de composés inorganiques suffisamment important pour influencer sur la conductivité. Dans le cas d'un PEO à 1000 g/mol, ce taux serait proche des 10% massiques, taux que l'on retrouve dans la littérature^{52, 54, 68}.

En parallèle, l'objectif est de fonctionnaliser un sel de lithium par un groupement alcoxysilane. Celui-ci sera alors immobilisé sur les OSS lors de la mise en œuvre des électrolytes composites. Cette immobilisation permettra d'avoir une conductivité uniquement due au lithium et de limiter les phénomènes de déplétion à l'origine des dendrites.

**Chapitre II : Sels de lithium de type
polysilsesquioxane ; synthèse et potentielle
application dans une batterie lithium**

1. Introduction

Un des challenges actuels dans le domaine des batteries lithium est d'améliorer la sécurité des systèmes tout en améliorant leur capacité⁶⁷. La mise au point d'électrolytes composés de solvants organiques et de sels de lithium a mis en évidence la formation d'excroissances métalliques appelées dendrites, pouvant entraîner le court-circuit de la batterie. Un temps espéré, l'utilisation de solvant polymère type poly(oxyde d'éthylène) (ou PEO)⁷⁷ n'a pu répondre à ce problème de manière complète, malgré une viscosité plus importante. La formation des dendrites trouve son origine dans l'apparition d'un gradient de concentration ionique au sein de l'électrolyte²⁷ entraînant l'apparition d'un domaine de déplétion anionique, comme nous le détaillerons par la suite. Pour empêcher l'apparition de ce domaine de déplétion, des électrolytes single-ion, où l'anion est immobilisé au sein de la membrane polymère, ont été développés. L'utilisation de polymères à blocs BAB a été décrite dans le chapitre 1^{66, 67}. Une autre voie étudiée est la fonctionnalisation de charges inorganiques telles que des nanoparticules de silice par des sels sulfonate de lithium⁷⁰. Ces nanocharges jouent alors un double rôle, de renfort mécanique, mais aussi de réservoir de lithium. Une limite de cette voie reste malheureusement la difficulté d'obtenir une dispersion homogène des nanoparticules au sein du polymère. L'utilisation de nanocharges type polysilsesquioxane peut répondre à cette problématique. Pour rappel, les polysilsesquioxanes sont des matériaux hybrides organiques-inorganiques de formule théorique $RSiO_{1,5}$, où R est un proton ou un groupement organique. Leur structure (figure 30) peut être aléatoire (résines), en « échelle » (chaînes doubles polymères) ou en « cage » (oligomères désignés par l'acronyme POSS)^{74, 78}.

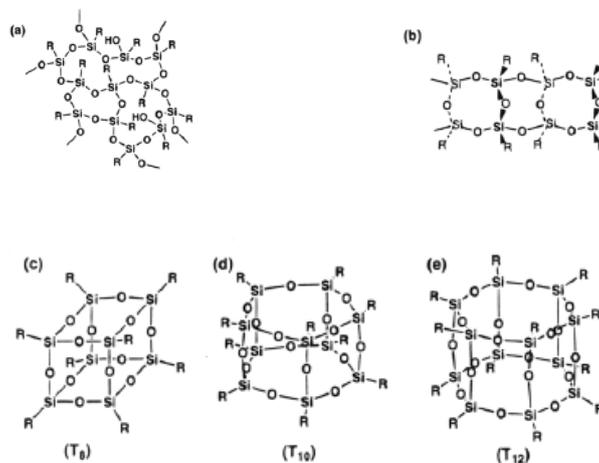


Figure 30: Différentes structures des polysilsesquioxanes (a) structure aléatoire, (b) structure « échelle », (c, d et e) structure en « cage »⁷⁹

Comme nous l'avons dit précédemment, ces matériaux peuvent être obtenus par des réactions d'hydrolyse incomplètes suivies de réactions de condensation de trialkoxysilanes⁷² ou même à partir de mélanges de précurseurs. Parmi ces matériaux, ceux à structures type cage ont été particulièrement étudiés et sont désignés sous le nom Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS)⁸⁰. La présence de substituants organiques en surface du cœur inorganique permet une large utilisation des molécules de type POSS comme la formation de nanocomposites POSS / polymère. La présence de POSS améliore les propriétés mécaniques des polymères, diminue leur cristallinité en abaissant la température de transition vitreuse (T_g) par formation de volume libre⁸¹. Un autre avantage de ces POSS est leur solubilité dans des solvants organiques malgré leur taille et leur cœur inorganique. Cette solubilité permet de les disperser facilement au sein de polymères, eux-mêmes solubles, afin de les utiliser comme renforts mécaniques.

Grâce à leurs propriétés de renforts mécaniques, leurs solubilités et leurs mises en œuvre assez aisées, les POSS présentent une grande diversité d'utilisation, dans des domaines comme l'optique⁸², l'électronique⁸³ et la catalyse⁸⁴.

On leur trouve aussi des utilisations dans les domaines de l'énergie. Des nanocharges de type POSS ont été fonctionnalisées par des chaînes poly (éthylène glycol) et/ou des sels de lithium (de type SiOBF₃Li) afin de les utiliser dans des électrolytes composites. Le greffage de chaînes polymères type PEO donne accès à des polymères en étoile à cœur inorganique^{85, 86}. Cette structure en étoile confère une viscosité plus faible et un volume libre plus grand qu'un PEO linéaire à poids moléculaire équivalent. Bien que la conductivité de ces systèmes POSS-PEG₈/POSS-benzyl₇(BF₃Li)₃ soit intéressante ($2,5 \cdot 10^{-4}$ S/cm à 30°C pour EO/Li = 16), la mobilité anionique n'est pas annihilée puisque le taux de transport du lithium y est supérieur à 0,5³⁷.

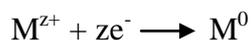
D'autres travaux ont mis en évidence la formation d'un liquide ionique par fonctionnalisation d'un POSS par huit fonctions iodure d'imidazolium. Ce liquide ionique a pu être utilisé comme électrolyte pour cellule solaire⁸⁷.

Dans ce chapitre, après une étude bibliographique plus complète sur l'origine de la formation des dendrites, nous chercherons à visualiser par une modélisation la corrélation entre l'étendue du domaine de déplétion anionique et le nombre de transport du cation lithium. Cette modélisation nous permettra également de voir l'influence de la taille et de la charge de l'anion d'un sel de lithium sur cette étendue du domaine de déplétion. Enfin, nous mettrons en

œuvre un sel de lithium de type macro polyanion PolySilSesquioxane (PSS) à haut poids moléculaire afin de vérifier s'il peut répondre à la problématique single-ion. Ce macro polyanion sera caractérisé en terme de masse molaire, de mobilité ionique et sa stabilité électrochimique sera vérifiée par voltamétrie cyclique.

2. Retour sur le problème des dendrites

L'étude de l'état de l'art, faite dans le précédent chapitre, a montré qu'un des enjeux principaux et actuels des batteries lithium était d'éviter la formation de « dendrites ». Pour rappel, la dendrite est une excroissance métallique formée par réduction d'un ion métallique. En effet, on peut déposer un métal par voie électrochimique en imposant une différence de potentiel et un courant dans une cellule électrochimique contenant une solution d'un sel métallique, selon l'équation suivante :



Équation 5

où M est le ion métallique, z^{+} sa charge, et e^{-} l'électron.

Bien que les premières simulations concernant la limite de l'agrégation des atomes métalliques par les phénomènes diffusifs datent du début des années 1980⁸⁸, le premier modèle décrivant les mécanismes à l'origine de la formation des dendrites par électrodéposition d'un métal à partir d'un électrolyte binaire dilué date des années 1990 et des travaux de Chazalviel²⁷. Ce modèle a été confirmé expérimentalement dans le cas de sulfate de cuivre, dont les résultats ont été schématisés en figure 31 :

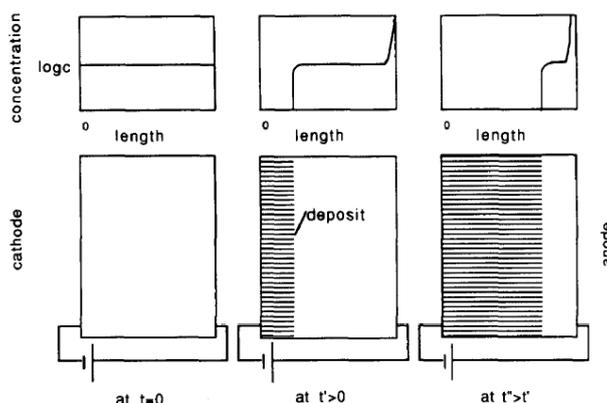


Figure 31: Profil de concentration anionique au cours du temps pendant la croissance dendritique²⁷

Ce modèle montre qu'au bout d'un certain temps, appelé temps de Sand, la concentration en anions devient nulle en certains points de l'électrolyte, alors que la concentration cationique,

elle, conserve une valeur non nulle. Cette différence de concentration entre anions et cations ($z_a C_a \ll z_c C_c$) crée une zone de charges positives aux alentours de la cathode, il s'agit de la **longueur de déplétion** anionique. Cette zone chargée positivement crée un champ électrique important, qui au delà d'une certaine densité de courant J^* se traduit par la réduction des ions métalliques en dendrite. Ce même modèle a permis d'affirmer que la croissance de la dendrite s'effectuait en suivant le front des anions à une vitesse donnée par l'équation suivante :

$$v = \mu_a E$$

Équation 6

avec μ_a la mobilité anionique et E le champ électrique

Ce modèle a fait depuis l'objet d'une généralisation aux électrolytes polymères pour les batteries lithium dont voici les conclusions :

- la croissance d'une dendrite lors d'un phénomène de polarisation n'apparaît qu'après un certain temps (modèle de Sand),
- lors de cyclage, une dendrite s'arrête de grandir à une certaine distance l_0 de la cathode. Au cours des cycles suivants, une dendrite déjà formée et de taille l_0 ne croît plus, de nouvelles dendrites se forment⁸⁹,
- l'avancement du front de la dendrite correspond à la vitesse de déplacement des anions pendant le phénomène de polarisation,
- de nombreux paramètres vont influencer sur la cinétique de formation et la morphologie des dendrites comme la nature de l'électrolyte⁹⁰, la concentration en sel de lithium^{90, 91}, la densité de courant^{89, 91} mais aussi la température⁹².

On trouve dans la littérature des clichés réalisés *in-situ* et montrant la cartographie des dendrites dans des électrolytes PEO / sel de lithium (figures 32)⁴⁹:

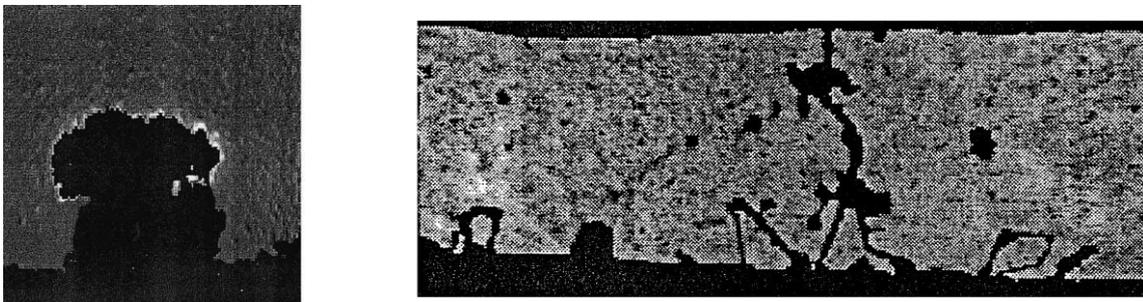


Figure 32: Clichés de dendrites formées au cours de phénomènes de polarisation⁴⁹

Le court-circuitage d'une cellule Li / POE / Li par la formation de dendrites a été mis en évidence⁹³. Des expériences MEB *in-situ*, qui consistent à faire cycliser à l'intérieur d'un MEB

une cellule Li / POE / Li sous polarisation galvanostatique, ont mis en évidence la formation d'une dendrite suffisamment près de la coupe pour qu'elle soit visible. En figures 33, on observe bien, après le court-circuit, la formation d'une dendrite reliant les deux plaques de lithium.

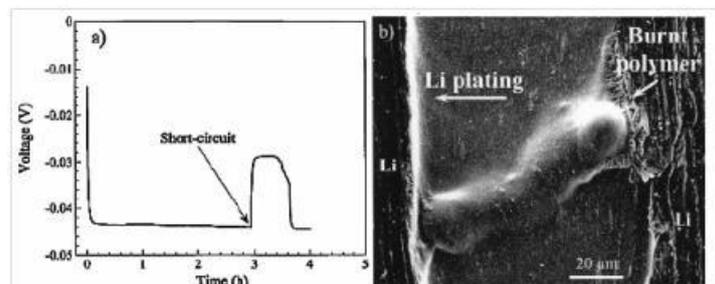


Figure 33: (a) Evolution du potentiel au court du temps, (b) coupe de la même cellule après la variation inattendue du potentiel⁹³

En cas de court-circuit d'une cellule Li / PEO / Li par une dendrite, on assiste à une chute de potentiel. En effet, le courant traverse alors préférentiellement la dendrite par rapport au PEO, la résistance d'un métal étant plus faible que celle d'un polymère. Il a cependant été montré qu'après court-circuitage, le potentiel peut revenir à sa valeur initiale par un phénomène appelé « effet fusible » comme le montre la figure 34⁹⁴.

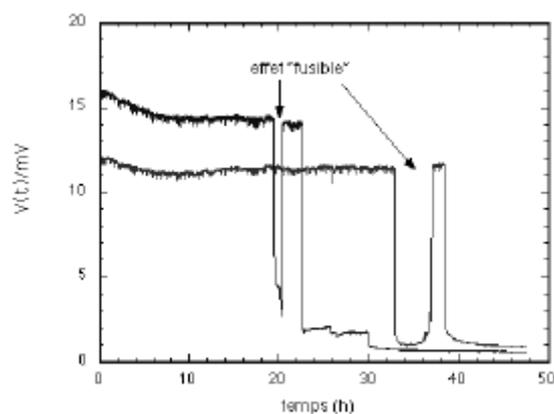


Figure 34 : « Effet fusible » d'une dendrite : effet sur la valeur du potentiel⁹⁴

Après le court-circuit, le passage du courant au sein de la dendrite provoque un échauffement de celle-ci qui peut conduire à sa fusion. Le retour au potentiel d'origine n'est pas systématique après un effet fusible comme le montre toujours la figure 34.

D'autres techniques *in-situ* ont permis d'étudier la croissance dendritique du lithium métallique dans différents solvants. Une approche (figure 35) consiste à déposer du lithium sur une surface de nickel à partir de LiClO_4 dissous dans différents solvants tels qu'un liquide

aprotique polaire (propylène carbonate, PC), un polymère (PEO) et un gel polymère (PEO + PC)⁹⁵.

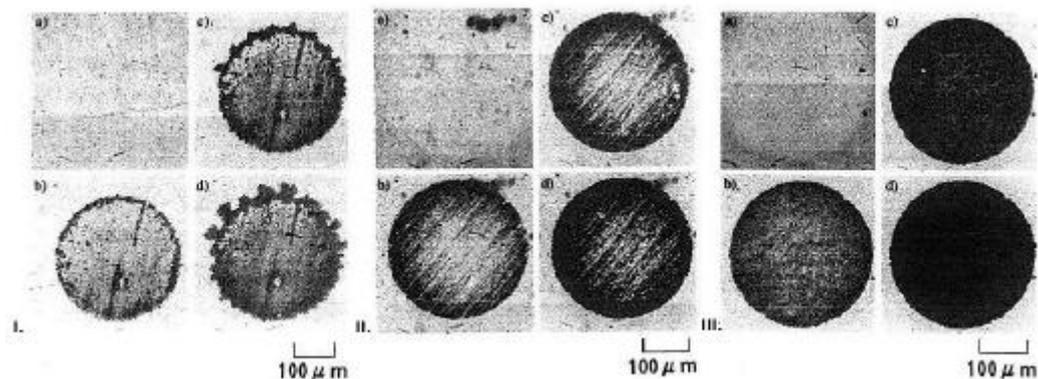


Figure 35: Micrographies optiques de lithium déposé à $2,0 \text{ mA.cm}^{-2}$ sur une électrode de nickel à différentes densités de courant depuis un électrolyte de type: (I) PC, (II) PEO, (III) PEO + PC.⁹⁵

Ces différents clichés montrent qu'un système PEO limite en partie la formation des dendrites, tout comme un gel PEO + PC. Cependant, la présence d'un polymère n'élimine pas complètement la formation de dendrites, comme le montre la figure 36 (mélange d'un polymère PEO/PPO (5/1) + X% de LiClO_4 EC/PC)⁹⁰.

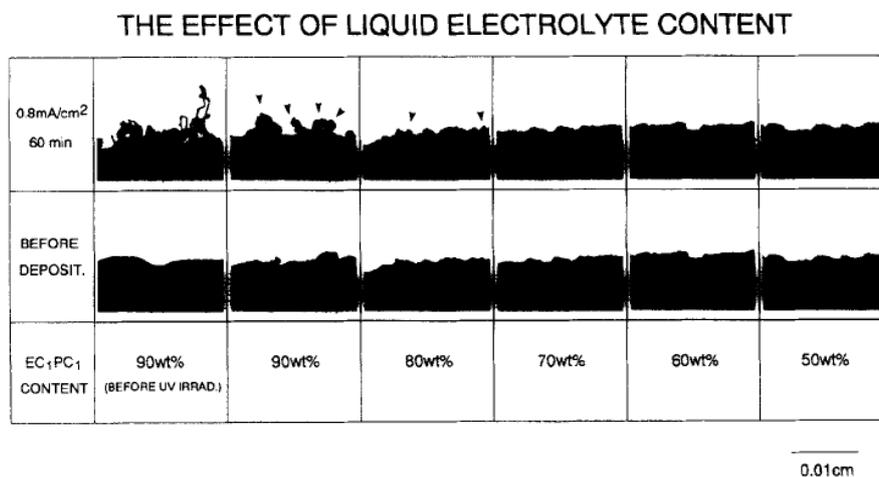


Figure 36 : Effet de la présence de carbonate dans une matrice solide sur la formation de dendrites.⁹⁰

A l'issue de cette étude bibliographique, il apparaît que la formation de dendrites est concomitante à la formation d'une zone de déplétion anionique due à la mobilité anionique. La voie usuelle pour éviter la formation de dendrites est l'immobilisation des anions sur une phase stationnaire, telle qu'une matrice polymère ou une particule. Mais serait-il néanmoins

possible de limiter la mobilité anionique par le choix approprié d'un macro-polyanion ? C'est ce que nous allons voir lors des paragraphes suivants.

3. Influence du nombre de transport du lithium sur la formation des dendrites

Les vitesses relatives de migration des espèces ioniques jouent un rôle clé dans les électrolytes, en conditionnant la capacité et la stabilité des batteries lithium. En plus de la valeur de la conductivité, un autre paramètre important est le nombre de transport. Ce dernier reflète la conductivité d'une seule espèce comparée à la conductivité globale. Le nombre de transport du lithium est donné par l'équation 7.

$$t_{Li^+} = \frac{\sigma_{Li^+}}{\sigma_{Li^+} + \sigma_{X^-}}$$

Équation 7

σ_i la conductivité d'une espèce donnée.

Pour un solvant donné, la migration ne dépend que de 3 paramètres:

- z : la charge ionique de l'espèce
- D : le coefficient de diffusion de l'espèce
- C : la concentration de l'espèce ionique

La conductivité λ d'une espèce i peut alors être déterminée à partir de ces trois paramètres selon l'équation 8.

$$\sigma_i = \frac{z_i^2 * D_i * C_i * F^2}{R * T}$$

Équation 8

Comme expliqué en introduction, un électrolyte single-ion correspond à un électrolyte où le nombre de transport d'une espèce est proche de 1. Dans le cas des batteries lithium, t_{Li^+} doit alors être proche de 1. Pour cela, il faut minimiser la conductivité propre à l'anion. Une possibilité est par exemple de minimiser le coefficient de diffusion de l'anion en choisissant, selon la loi de Stokes-Einstein, une espèce anionique de taille très grande à côté de celle du cation lithium.

A l'aide d'une modélisation simple du transfert de masse par diffusion-migration (simulation réalisée par O. Fontaine et D. Zigah), nous nous proposons de visualiser le phénomène de la déplétion anionique (zone où la concentration anionique est < 0.5 M) en fonction de différents facteurs, tels que le rapport des tailles anion sur cation noté R (ce qui revient à comparer les

coefficients de diffusions D_i) et la charge anionique (z_i), qui conditionnent le nombre de transport du lithium.

D'un point de vue mathématique, le flux de matière j_i est décrit par l'équation de Nernst-Planck (équation 9):

$$j_i = -\frac{z_i F}{RT} D_i C_i \frac{\partial \varphi}{\partial x} - D_i \frac{\partial C_i}{\partial x}$$

Équation 9

Avec R la constante des gaz parfaits $8,314 \text{ J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, T la température en K , $\frac{\partial \varphi}{\partial x}$ représente le gradient du potentiel électrique φ selon l'axe des x et $\frac{\partial C_i}{\partial x}$ représente le gradient de concentration en fonction des axes x .

Notons que l'équation de Nernst-Planck dépend à la fois du temps et de l'espace. Nous nous intéressons à la variation de la concentration anionique en fonction de la distance x . Pour ce faire, nous décidons d'observer le gradient de concentration à un temps fixé. Afin de visualiser le gradient de concentration pour une grande variation de R et Z , le temps optimum choisi est de 30 ms.

La résolution de l'équation de Nernst-Planck en fonction des différentes valeurs de D et de Z est réalisée à l'aide du logiciel Comsol Multiphysics. Dans la résolution numérique de l'équation, il faut fixer une géométrie (deux électrodes séparées de $50 \mu\text{m}$, distance caractéristique dans l'électrolyte de batterie lithium-ion) ainsi qu'un maillage.

La figure 37 donne la représentation en deux dimensions d'un système classique électrolyte/électrodes où la surface a été découpée suivant un maillage à base de triangles, au sein desquels sont effectuées les résolutions numériques de l'équation de Nernst-Planck.

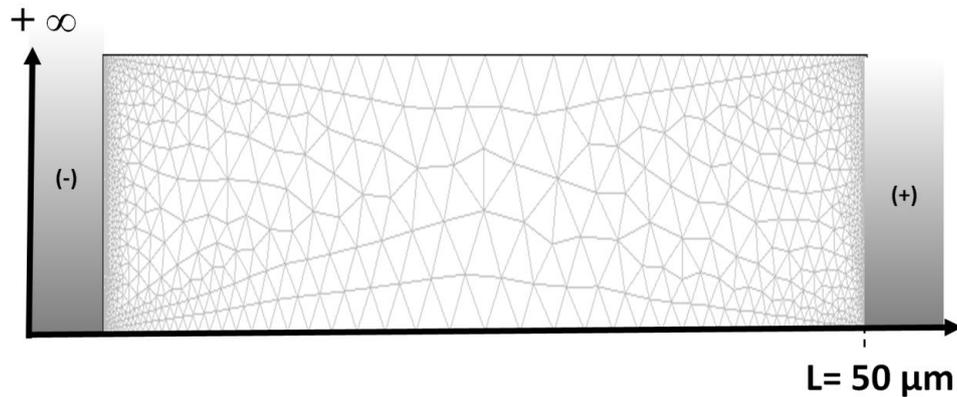


Figure 37: Maillage de l'espace occupé par l'électrolyte entre les deux électrodes

A partir, de ces conditions, le calcul du gradient de la concentration en fonction de la distance est réalisé. Le résultat typique du calcul est donné dans la figure 38, qui montre l'évolution de la concentration anionique (C_{anion} initiale : 0,5M) en fonction de la distance entre l'anode et la cathode pour un sel de lithium monochargé et de rapport R des ions solvatés égal à 1 :

$$R = \frac{r_{\text{anion solvaté}}}{r_{\text{cation solvaté}}}$$

Équation 10

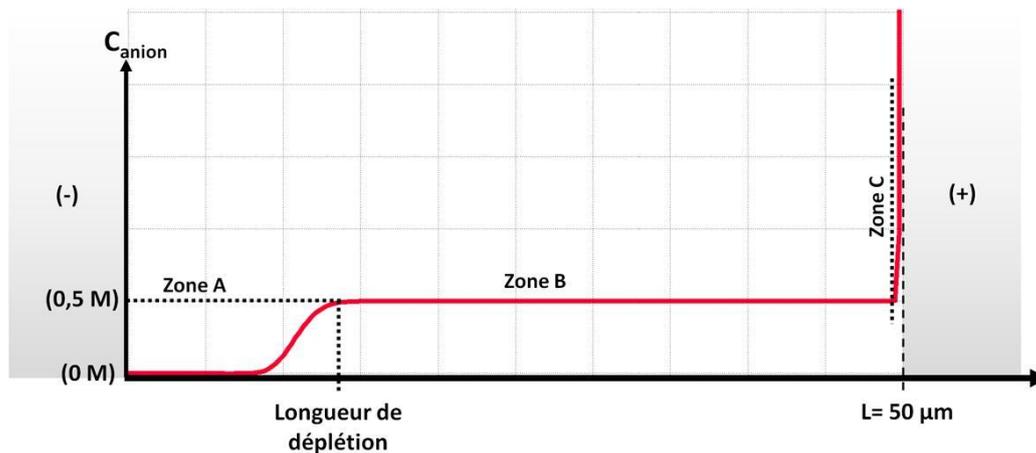


Figure 38: Evolution de la concentration anionique à $t=30$ ms entre deux électrodes après polarisation. Dans le cas présent, $Z=1$, $R=1$

La figure 38 met en évidence trois zones:

- la zone A : Zone de déplétion anionique, la concentration en anions à l'instant t , est plus faible que la concentration en anions initiale. Cette zone est caractérisée par la longueur

de déplétion anionique. Cette zone chargée positivement crée un champ électrique important, qui provoque la réduction de l'ion lithium en lithium-métal.

- la zone B : la concentration en anion à l'instant t est la même que la concentration initiale.

- la zone C : la concentration en anion à l'instant t est supérieure à la concentration initiale.

La longueur de déplétion anionique (L en μm) correspond à la longueur de la zone où la concentration anionique à l'instant t est inférieure à la concentration anionique initiale. Il est possible de représenter (figure 39) l'évolution de cette longueur de déplétion en fonction du taux de transport du lithium (ici pour des espèces chargées dont la charge anionique varie entre 1 et 50). Pour cela, nous changeons dans la simulation R (soit le rapport des coefficients de diffusion) ou Z (la charge de l'anion).

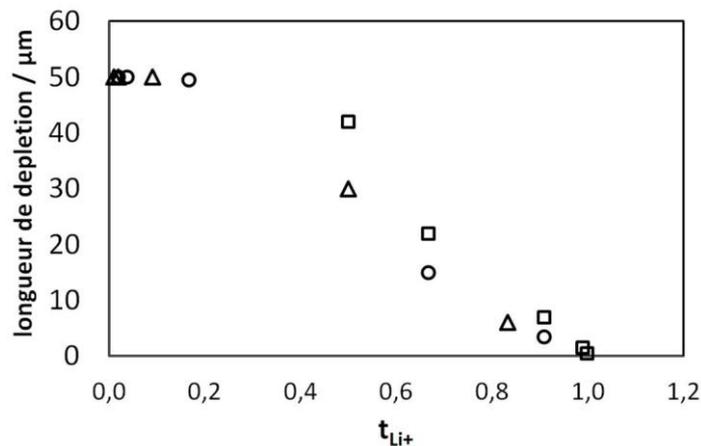


Figure 39: Evolution de la distance de déplétion en fonction du nombre de transport pour différentes charges anioniques : $\Delta \Rightarrow Z = 100$; $O \Rightarrow Z = 50$; carré $\Rightarrow Z = 8$

Quelle que soit la charge anionique, on voit qu'un nombre de transport proche de 1 correspond à une longueur de déplétion anionique quasi nulle. Il est également intéressant de noter qu'un nombre de transport proche de 0,5 induit une longueur de déplétion importante, alors même que cette valeur de 0,5 est rarement atteinte pour un sel de lithium usuel.

Afin d'illustrer l'influence des tailles relatives de l'anion et du cation, une autre représentation est proposée en figure 40, en prenant en compte le rapport R des rayons des ions solvatés (équation 10).

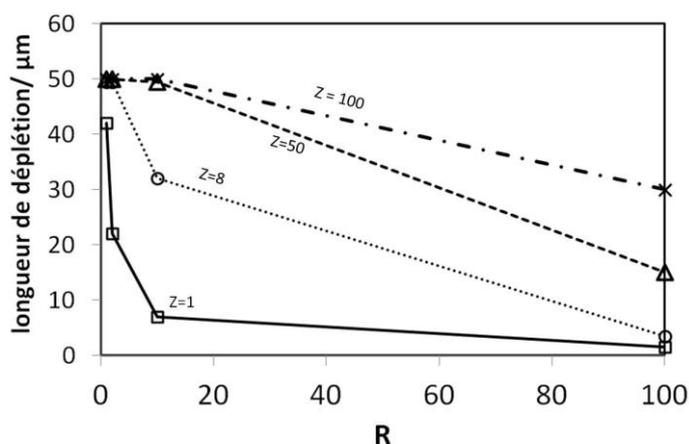


Figure 40: Evolution de la longueur de déplétion pour différents R et différentes charges anioniques Z

Cette figure est intéressante car elle met également en évidence l'influence propre de la charge anionique Z. Une seconde tendance apparaît ; plus l'anion est chargé, plus la longueur de déplétion est grande pour un R donné. Ainsi, pour une espèce anionique chargée 8 fois, une longueur de déplétion quasi-nulle ne sera obtenue que si l'espèce anionique a un rayon solvaté 100 fois plus grand que celui du cation lithium!

Ces simulations montrent donc que d'un point de vue théorique, seul un anion 100 fois plus gros avec une charge de 8 permet de s'approcher du single-ion.

4. Synthèse de sels de lithium de type polysilsesquioxane

A. Synthèse du PSS-Eras

Nous avons pu voir au cours du chapitre bibliographique précédent la variété des sels de lithium utilisés dans les électrolytes pour batterie lithium. Notre choix, pour l'élaboration de sels de type polysilsesquioxane, s'est porté sur un synthon de type perfluorosulfonate de lithium (figure 41).

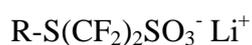


Figure 41: Sel perfluorosulfonate de lithium

La présence de groupements fluorés (groupements électroattracteurs) sur les carbones en α et en β du sulfonate améliore la dissociation du sel de lithium, ce qui permet par exemple

d'obtenir, dans le cas du sel représenté sur la figure 42, une conductivité de $2 \cdot 10^{-4}$ S/cm à 70 °C dans du PEO 5 000 000 g/mol pour un ratio EO/Li = 20. Notons que dans ce cas, le nombre de transport du lithium atteint la valeur de 0,52.



Figure 42: Exemple de sel perfluorosulfonate de lithium³⁵

Les sels de lithium de type polysilsesquioxane ont été synthétisés à partir d'un sel commercial, le 2-(4-oxydophénylsulfanyl)-1,1,2,2-tétra-fluoroéthanesulfonate de lithium (figure 43) fourni par la société « Eras-Labo » (par commodité nous appellerons par la suite ce sel « sel Eras »).

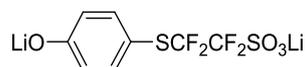


Figure 43: « Sel Eras »

Le « sel Eras » présente en fait deux fonctions lithiées. Alors que la fonction perfluorosulfonate de lithium permet d'obtenir la conductivité ionique, la fonction phénate de lithium va quant à elle permettre la fonctionnalisation du sel par un groupement alcoxysilane hydrolysable, comme il sera détaillé plus loin.

Il a été déterminé par RMN ¹H en solution et par analyse thermogravimétrique que le sel Eras fourni contenait approximativement 11% massique d'eau. Ce pourcentage correspond à la présence de 2,2 moles d'eau pour une mole de sel. Le problème, ici, est que la présence d'eau conduit à la protonation partielle du phénate de lithium (figure 44), ce qui limite la conversion ultérieure par substitution nucléophile. D'autre part, la présence d'eau et d'hydroxyde de lithium formé à cause de cet équilibre, crée les conditions d'une hydrolyse basique des fonctions alcoxydes et, ultérieurement, celles d'une ouverture baso-catalysée des liaisons Si-O-Si. Le séchage du sel avant toute utilisation est donc nécessaire. L'eau est éliminée par une distillation azéotropique dans un milieu toluène / diméthylformamide (DMF). La formation de l'azéotrope toluène / eau permet d'épuiser l'eau à l'aide d'un appareil de Dean-Stark. Cette méthode permet d'éliminer la majorité des molécules d'eau.



Figure 44: Equilibre phénol / phénolate de lithium du sel Eras

La voie de synthèse du PSS-Eras choisie consiste en l'homocondensation d'une molécule portant un groupement alcoxyasilane hydrolysable.

La première étape consiste en la synthèse de l'alcoxyasilane par réaction du (*p*-chlorométhyl)phenyltrichlorosilane avec de l'isopropanol en présence de triéthylamine. La présence de triéthylamine permet de piéger le HCl formé. Le groupement isopropoxyde a été choisi pour sa relative stabilité à l'hydrolyse. Le (*p*-chlorométhyl)phenyltriisopropoxyasilane formé réagit ensuite avec le sel Eras pour former le précurseur silylé lithié. La réaction s'effectue dans le DMF (figure 45).

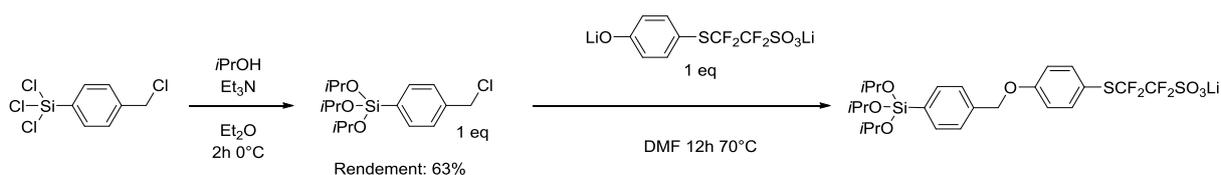


Figure 45 : Formation du précurseur silylé perfluorosulfonate de lithium

Une fois le précurseur synthétisé, le PSS-Eras est préparé par réaction sol-gel. Le précurseur est solubilisé dans l'éthanol en présence d'eau à pH 1,5-2. A ce pH, la vitesse de condensation est quasi-nulle contrairement à la vitesse d'hydrolyse, ce qui permet d'obtenir une hydrolyse quasi totale des alcoxyasilanes avant que la condensation n'intervienne. Au bout de 24 heures, une fois l'hydrolyse finie, l'évaporation du solvant concentre la solution et diminue son pH, entraînant la condensation des groupements hydroxyles et la formation du PSS-Eras solide. Le PSS-Eras est alors séché sous vide pendant 24h à 90 °C (figure 46).

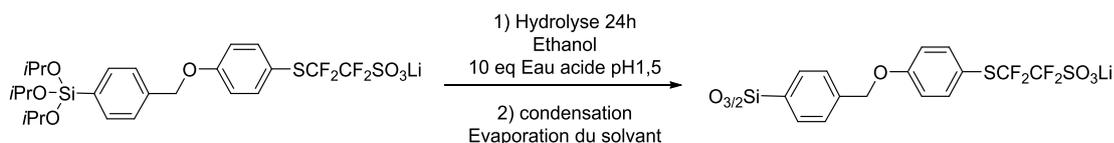


Figure 46: Formation du PSS-Eras

B. Caractérisations structurales

Une fois la synthèse des sels de type polysilsesquioxane effectuée, il est intéressant de déterminer la taille et la charge moyennes des macro-polyanions obtenus, lesquels vont dépendre du nombre moyen de motifs silsesquioxane (degré de polymérisation). La RMN du ^{29}Si donne accès au taux de condensation, la chromatographie d'exclusion stérique (CES) triple détection à la masse molaire et la diffusion dynamique de la lumière (DLS) à la dispersité des espèces et à leurs rayons solvatés.

Le spectre de RMN ^{29}Si solide (figure 47) effectué avec une séquence à simple impulsion (mode dit en *one pulse*) met en évidence un pic large centré à -78 ppm. Ce pic est caractéristique de la présence majoritaire d'un environnement T^3 avec un aromatique en α du silicium (figure 48). La largeur à mi-hauteur importante du pic reflète une large gamme d'environnements autour du silicium, en relation avec une structure aléatoire et, probablement, une dispersion de formes d'espèces formées. Notons que ce large pic occulte en partie les signaux des sites T^2 (épaulement visible à -70 ppm). L'utilisation du mode *one-pulse* en RMN ^{29}Si avec découplage des protons permet par déconvolution et intégration du spectre de déterminer de manière quantitative le taux de condensation malgré un rapport signal/bruit assez important. Ce taux de condensation, évalué à 92% (cf Annexe), indique la présence très minoritaire de fonctions Si-OH résiduelles.

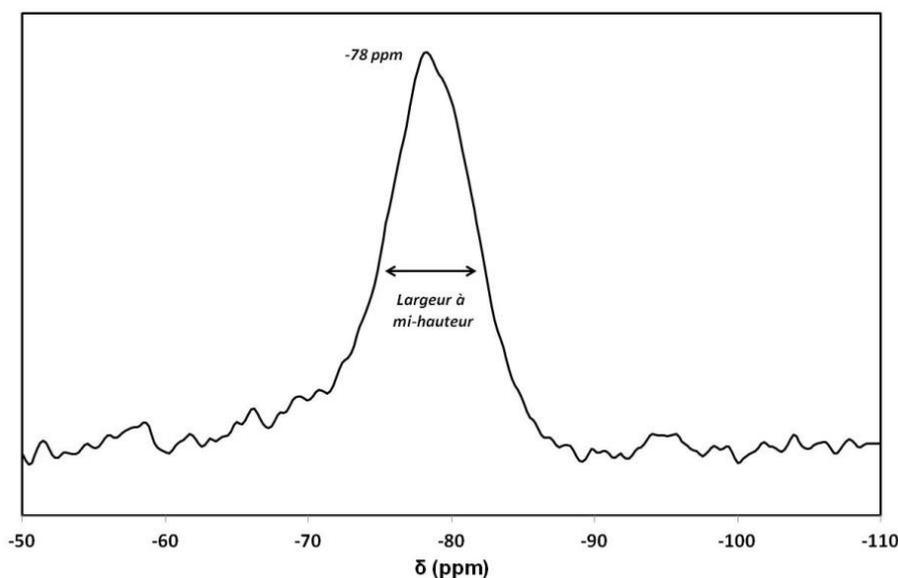


Figure 47: RMN ^{29}Si solide du PSS-Eras

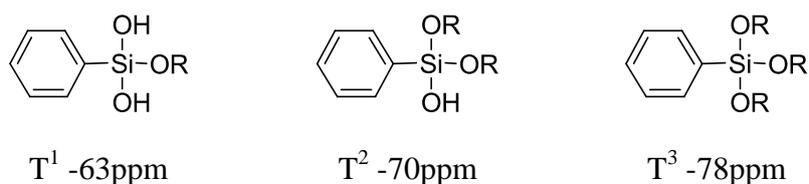


Figure 48: Effet de l'environnement sur le déplacement chimique des signaux RMN ²⁹Si⁹⁶

Couramment utilisé pour les polymères, la CES est une méthode de chromatographie en phase liquide permettant de séparer des macromolécules en fonction de leur masse. L'appareillage CES est composé d'un réservoir de solvant, d'un système de pompage, d'un injecteur, d'une colonne garnie de pores avec une phase stationnaire et de détecteurs disposés en sortie de colonne. Le principe de cette méthode est la rétention des molécules sur une colonne poreuses en fonction de leur volume hydrodynamique. Les macromolécules de faibles masses molaires vont être retenues dans les pores alors que les plus grandes macromolécules vont traverser la colonne plus rapidement. Le temps de rétention de ces dernières sera donc plus faible que celui des petites molécules.

Lors de l'utilisation de CES conventionnelle c'est-à-dire à un seul type de détecteur (comme un réfractomètre), il est nécessaire d'établir une courbe d'étalonnage indiquant la masse moléculaire moyenne en fonction du volume hydrodynamique de macromolécules à partir de polymères connus dits « étalon » tels que le polystyrène ou le poly(méthacrylate de méthyle). Une fois cette étape effectuée, il est possible de déterminer la masse moléculaire de la macromolécule synthétisée par rapport à l'étalonnage en mesurant son volume hydrodynamique.

Cependant cette méthode n'est pas appropriée pour les macromolécules tridimensionnelles, puisque les étalons utilisés sont des polymères linéaires^{97,98}. Bien que ce type étalonnage ait été déjà utilisé dans la littérature^{98,99} pour des POSS, il conduit à une mauvaise estimation des masses molaires en nombre M_n et en poids M_w ⁹⁸. De plus, pour des objets tridimensionnels de faibles masses molaires, ne se situant pas dans la gamme de masses molaires de l'échantillon étalon, il est nécessaire d'injecter un grand volume d'échantillon, créant ainsi une possible saturation de la colonne d'échantillon et entraînant ainsi une élution plus rapide que normale⁹⁸.

Dans notre cas, une CES triple détection a été utilisée et est constituée d'un réfractomètre, d'un détecteur de diffusion de lumière (deux angles à 15 et 90°) et d'un viscosimètre. Son utilisation nécessite dans un premier temps de déterminer le gradient (ou incrément) de

l'indice de réfraction $\left(\frac{dn}{dc}\right)$ du PSS dans le diméthyleformamide (DMF) de la manière suivante :

La première étape consiste en la détermination de K , la constante de l'indice de réfraction de l'appareil. Il peut être déterminé par l'équation suivante :

$$RI = K * \left(\frac{dn}{dc}\right)_{\text{étalon}} * C_{\text{étalon}}$$

Équation 12

avec :

- $C_{\text{étalon}}$: la concentration connue de 5 échantillons d'une molécule étalon type polystyrène
- $\left(\frac{dn}{dc}\right)_{\text{étalon}}$: le gradient de l'indice de réfraction de la molécule étalon pour un solvant donné (valeur connue dans la littérature)
- RI : l'indice de réfraction mesuré pour chaque concentration donnée.

Pour être précis, il faut déterminer un $\left(\frac{dn}{dc}\right)_{PSS}$ moyen à partir de plusieurs concentrations connues de PSS dans le DMF.

$$RI = K * \left(\frac{dn}{dc}\right)_{PSS} * C_{PSS}$$

Équation 13

avec :

- C_{PSS} : la concentration connue de 5 échantillons type PSS.
- K : la constante d'indice de réfraction de l'appareil mesurée lors de l'étape précédente.
- RI : l'indice de réfraction mesuré pour chaque concentration donnée d'échantillon PSS.

Une fois le $\left(\frac{dn}{dc}\right)_{PSS}$ moyen déterminé, il est possible d'obtenir les masses moléculaires du PSS (telle que la masse moléculaire en poids M_w) par l'équation suivante :

$$R_{\theta} = M_w * K * \left(\frac{dn}{dc}\right)_{PSS} * C_{PSS}$$

Équation 14

avec :

- R_{θ} : l'excès de lumière diffusée du PSS dans le DMF à une concentration donnée en DLS
- K : la constante de l'indice de réfraction de l'appareil
- $\left(\frac{dn}{dc}\right)_{PSS}$ moyen : le gradient de l'indice de réfraction moyen du PSS déterminé lors de l'étape précédente
- C_{PSS} : la concentration en PSS connue de chaque échantillon.

Deux temps d'élution sont observés dans notre cas, caractéristiques de la présence de deux espèces. Cependant, la seconde espèce a un temps d'élution trop proche du flux de solvant et une intensité si faible qu'il n'a pas été possible de déterminer sa masse moléculaire par cette méthode. Un temps d'élution très proche du flux de solvant est à mettre en relation avec une très faible masse moléculaire. La première espèce (premier temps d'élution ; très majoritaire) correspond, quant à elle, au et, à une masse moléculaire moyenne en nombre M_n de 11 000 g/mol et une dispersité D 1,09.

A partir du motif de répétition (figure 49), il est maintenant possible de connaître la charge anionique de l'espèce majoritaire formée. Les valeurs données dans le tableau 8 ont été déterminées pour un $\left(\frac{dn}{dc}\right)_{PSS}$ de 1,1.

Tableau 8: Caractéristiques du PSS-Eras obtenu en SEC pour un $\left(\frac{dn}{dc}\right)_{PSS}$ de 1,1

	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	dispersité D	Nombre de motifs de répétition	Nombre de charges anioniques du polyanion	Nombre de lithium associé au polyanion
Espèce majoritaire	11 000	12 000	1,09	24	24	24

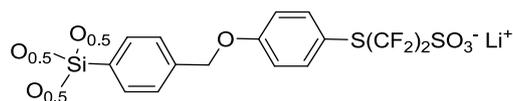


Figure 49: Motif de répétition du PSS-Eras

Une illustration possible des espèces PSS formées est proposée sur la figure 50 :

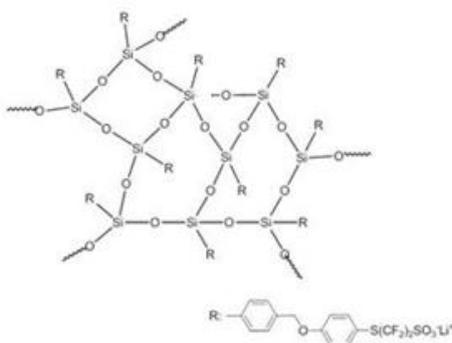


Figure 50: Illustration des PSS-Eras formés PSS-Eras T₂₄

L'analyse CES met en évidence une dispersité plutôt faible de 1,09, ce qui indique que malgré un arrangement aléatoire des unités siliciées, les espèces PSS ont des tailles très voisines (degré de polymérisation proche). Il est utile de préciser que les résultats donnés dans le tableau 8 sont légèrement approximés. En effet, la concentration des échantillons en PSS utilisée dans les équations 12 et 13 correspond à la concentration des deux PSS présents dans le milieu. Or l'espèce minoritaire n'étant pas quantifiable, il a été approximé que la concentration en PSS utilisée dans les calculs correspond uniquement à l'espèce majoritaire. Le résultat obtenu est donc très légèrement surévalué, de moins de 1%, par rapport à la réalité.

C. Les 2 PSS : deux mobilités ioniques différentes

La résonance magnétique nucléaire à gradient de champs pulsé est une technique couramment utilisée pour mesurer les coefficients de diffusions de molécules ou ion¹⁰¹⁻¹⁰³ dans un solvant.

Des sondes nucléaires comme le fluor, le lithium et le proton ont l'avantage de présenter des sensibilités, abondances naturelles et temps de relaxation (compris entre 50 et 1000 ms) très favorables. La possibilité d'obtenir ces mesures pour le ¹H, le ⁷Li et le ¹⁹F permet de mesurer sélectivement la mobilité du solvant, du lithium et de l'anion fluoré.

La mesure des coefficients de diffusion par RMN à gradient de champs pulsé a été effectuée par en collaboration avec Patrick Judenstein (Commissariat à l'Energie Atomique et des Energies Alternative à Saclay). Les coefficients des macro-polyanions PSS-Eras et du cation lithium ont été comparés à ceux d'un sel témoin monochargé de formule voisine (figure 51). Ce sel présente plusieurs avantages en termes de synthèse (purification aisée) et en termes de stabilité (pas de possibilité d'hydrolyse/condensation ou polymérisation).

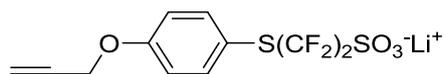


Figure 51: Sel témoin pour les études de coefficients de diffusion : Propargyle-Eras

Dans une séquence d'écho stimulé par gradient de champ pulsé, l'amplitude relative de l'écho E est atténuée du fait de la diffusion translationnelle associée au coefficient de diffusion D selon l'équation 15 :

$$E = \exp [-Dg^2 \delta^2 \gamma^2 (\Delta - \delta/3)] \quad \text{Équation 15}$$

où g et δ sont l'intensité et la durée des deux impulsions de gradient, Δ est l'intervalle de temps entre ces deux impulsions, γ est le rapport gyromagnétique du noyau sonde.

La figure 52 représente l'amplitude relative de l'écho E (rapport des aires des signaux avec et sans impulsion du gradient) mesurée à 300K, pour les sels de lithium propargyle-Eras a) et PSS-Eras b), dissous dans l'acétonitrile.

Dans cette représentation, la pente des courbes relatives à chaque espèce (anion, cation et solvant) est proportionnelle au coefficient de diffusion de cette espèce.

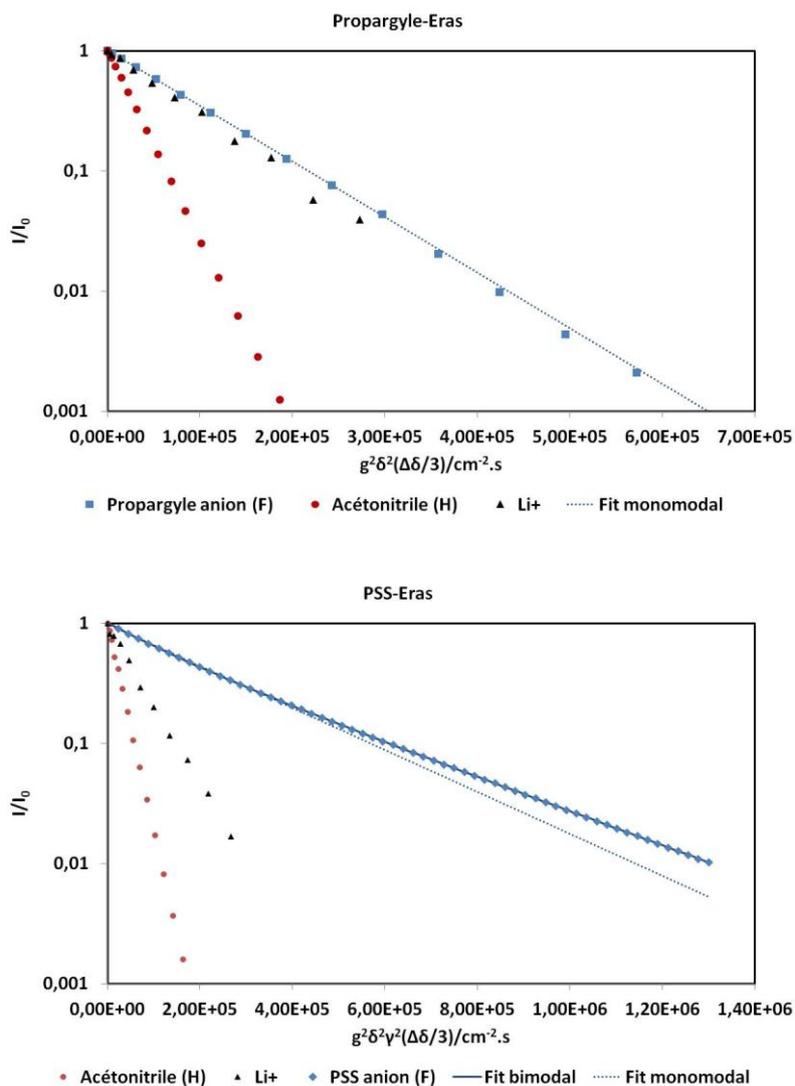


Figure 52: Fonctions de diffusion des espèces Propargyle-Eras et PSS-Eras

Toutes les courbes peuvent être ajustées selon un mode de diffusion unique à l'exception de l'anion PSS-Eras qui semble lui être régi par un régime bimodal. Ce régime est caractéristique de la présence de deux familles de PSS-Eras. Cependant, il est difficile de quantifier précisément ces deux populations.

La valeur des paramètres d'ajustement est reportée dans le tableau 9 :

Tableau 9 : Valeurs des coefficients de diffusion de l'anion, du cation lithium et du solvant

Espèces	$^{19}\text{F } D \text{ (cm}^2\text{s}^{-1}) (*10^5)$	$^7\text{Li } D \text{ (cm}^2\text{s}^{-1}) (*10^5)$	Acétonitrile $D \text{ (cm}^2\text{s}^{-1}) (*10^5)$
Propargyle-Eras	1,07 ($\pm 0,05$)	1,22 ($\pm 0,08$)	3,5 ($\pm 0,2$)
PSS-Eras	0,77 ($\pm 0,08$) 0,33 ($\pm 0,04$)	1,5 ($\pm 0,1$)	4,1 ($\pm 0,1$)

Dans le cas du propargyle-Eras, les coefficients de diffusion de l'anion fluoré et du lithium sont comparables. On constate une diminution nette des coefficients de diffusion de l'anion dans le cas du PSS-Eras, en plus de leur dédoublement, alors que le lithium garde un coefficient de diffusion inchangé, quelles que soient la taille et la charge de l'espèce anionique. Ces résultats semblent montrer une bonne dissociation du sel perfluorosulfonate de lithium puisque le coefficient de diffusion du lithium reste lui stable quelle que soit la taille de l'anion. C'est ce que nous allons vérifier par la suite par le calcul.

La relation de Stokes-Einstein peut être utilisée pour obtenir une évaluation des rayons des espèces solvatées :

$$D = k_B T / 6\pi\eta R_h \quad \text{Équation 16}$$

avec : k_B la constante de Boltzmann $1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$, T la température et η la viscosité de la solution.

En première approximation, on peut considérer toutes les espèces comme des objets denses, ce qui implique que M_w est proportionnel à R^3 . La relation de Stokes-Einstein donne alors une estimation des masses moléculaires des différentes espèces puisque (équation 17):

$$\frac{D_{PSS}}{D_{propargyle}} \propto \frac{\eta_{propargyle}}{\eta_{PSS}} \cdot \frac{R_{h,propargyle}}{R_{h,PSS}} \quad \text{Équation 17}$$

Cette équation permet de connaître le rapport des rayons des espèces étudiées (équation 18) :

$$\frac{R_{propargyle}}{R_{PSS}} = \frac{D_{PSS}}{D_{propargyle}} \cdot \frac{\eta_{PSS}}{\eta_{propargyle}} \quad \text{Équation 18}$$

et en particulier le rapport des rayons des ions lithium (équation 19):

$$\frac{R_{Li,propargyle}}{R_{Li,PSS}} = \frac{D_{Li,PSS}}{D_{Li,propargyle}} \cdot \frac{\eta_{PSS}}{\eta_{propargyle}} \quad \text{Équation 19}$$

Or en première approximation, la viscosité η_i d'une espèce est inversement proportionnelle au coefficient de diffusion de cette espèce dans l'acétonitrile $D_{i,ACN}$, d'où l'équation 20:

$$\frac{\eta_{PSS}}{\eta_{propargyle}} = \frac{D_{ACN,propargyle}}{D_{ACN,PSS}} = 0.85$$

Équation 20

On peut alors déduire du tableau 4 et des équations 15 et 16, l'équation 21 :

$$\frac{R_{Li,propargyle}}{R_{Li,PSS}} = \frac{1.5}{1.22} \cdot 0.85$$

Équation 21

D'où :

$$R_{Li, propargyle} = 1.05 R_{Li, PSS}$$

Équation 22

Ce résultat confirme l'excellente dissociation du perfluorosulfonate de lithium puisque l'espèce diffusive Li^+ n'apparaît pas influencée par la nature de l'anion (peu ou pas de paires d'ions). De même, la valeur élevée du coefficient de diffusion du cation lithium comparée à celle du l'anion propargyleperfluorosulfonate montre que le lithium est solvato de manière importante par l'acétonitrile.

La même démarche est appliquée à l'anion et la relation suivante est obtenue :

$$\frac{R_{h,iPSS}}{R_{h,propargyle}} = \frac{D_{iACN,propargyle}}{D_{iACN,PSS}} \cdot 1.18$$

Équation 23

On sait que $M_w \propto R^3$, ce qui conduit à la relation 24 qui donne une évaluation des masses molaires des différentes populations de macro polyanions PSS-Eras :

$$M_{w,iPOSS} = \left(\frac{R_{h,iPSS}}{R_{h,propargyle}} \right)^3 \cdot M_{w,propargyle}$$

Équation 24

Le tableau 10 rassemble les valeurs de M_w déterminées par RMN :

Tableau 10: Valeurs des M_w déterminées par RMN à gradient de champs pulsé

Espèce	$\frac{R_{h,iPSS}}{R_{h,propargyle}}$	M_w (g/mol)
Propargyle-Eras	X	350
PSS-Eras	1,64	1 500
	3,83	19 000

Il est intéressant de comparer ces masses molaires à celles obtenues en CES (tableau 11).

Tableau 11: Comparaison des masses molaires déterminées par CES et RMN

	CES (M_w g/mol)	RMN (M_w g/mol)
PSS-Eras minoritaire	inconnu	1 500
PSS-Eras majoritaire	12 000	19 000

La différence entre les M_w déterminées par ces méthodes peut être expliquée par les approximations faites en RMN pour déterminer les masses moléculaires. On retrouve cependant bien qualitativement la présence de deux populations de masses molaires complètement différentes.

A partir des coefficients de diffusion déterminés par RMN, il est maintenant intéressant d'évaluer de manière théorique la conductivité des espèces anioniques en fonction de leur charge et des concentrations utilisées lors de la mesure des coefficients de transport ($C_{PSS} = 0,066$ mol/L et $C_{propargyle-Eras} = 0,085$ mol/L), ainsi que le nombre de transport du lithium.

D'un point de vue théorique, on sait que la conductivité est liée au coefficient de diffusion d'une espèce ionique par l'équation 8:

$$\sigma_i = \frac{z_i^2 * D_i * C_i * F^2}{R * T}$$

Équation 8

Le nombre de transport est quant à lui déterminé par l'équation 3 :

$$t_{Li^+} = \frac{\sigma_{Li^+}}{\sum \sigma_i}$$

Équation 3

Les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau 12: Conductivités déterminées à partir des coefficients de diffusion obtenues en RMN

	Propargyle-Eras	PSS-Eras T ₂₄ (espèce majoritaire)	PSS-Eras (espèce minoritaire)
D_{anion}	$1,07 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$0,33 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$0,77 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
D_{lithium}	$1,22 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$1,50 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$1,50 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
σ_{anion}	$2,96 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$	0,40 S/cm	Indéterminé
σ_{lithium}	$3,38 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$	$7,77 \cdot 10^{-2} \text{ S/cm}$	Indéterminé
t_{Li^+}	0,55	0,08	Indéterminé

Les résultats mettent en évidence que le nombre de transport du lithium diminue d'autant plus que la charge du polyanion augmente, ce qui exclu un comportement de type single-anion pour les électrolytes correspondants. La diminution du coefficient de diffusion des macro polyanions avec leur taille est bien trop faible pour compenser la présence d'une charge très élevée.

Des essais de mesures de conductivités par impédance ont été menés à 70°C afin de mesurer la conductivité et l'ionité du sel perfluorosulfonate de lithium, mais des problèmes de reproductibilité n'ont pas permis de les déterminer dans les délais souhaités. Ce problème a aussi été rencontré pour la vérification des nombres de transports à 70°C du sel PSS-Eras et propargyle-Eras.

D. Le PSS perfluorosulfonate de lithium : une possible utilisation dans les batteries lithium-ion

Un sel de lithium doit avoir une fenêtre de stabilité électrochimique de l'ordre de 3V afin de pouvoir être utilisé dans des électrolytes pour batterie lithium. Il est donc nécessaire de vérifier la stabilité électrochimique des espèces PSS formées. Cette stabilité est mesurée par voltamétrie cyclique. La voltamétrie cyclique (ou voltampérométrie cyclique) permet de mesurer les potentiels des réactions électrochimiques se déroulant aux électrodes. Cette méthode consiste à balayer une plage de potentiel à une vitesse constante (typiquement

0,1V/s). La tension est appliquée entre l'électrode de travail (carbone) et l'électrode de référence (pseudo électrode d'argent), alors que la réponse du courant est mesurée entre l'électrode de travail et la contre-électrode (platine métal). L'évolution du courant est enregistrée et représentée en fonction du potentiel. La figure 53 donne la stabilité électrochimique dans l'acétonitrile de la molécule PSS-Eras synthétisée précédemment. La stabilité de la mesure a été vérifiée sur une dizaine de cycles.

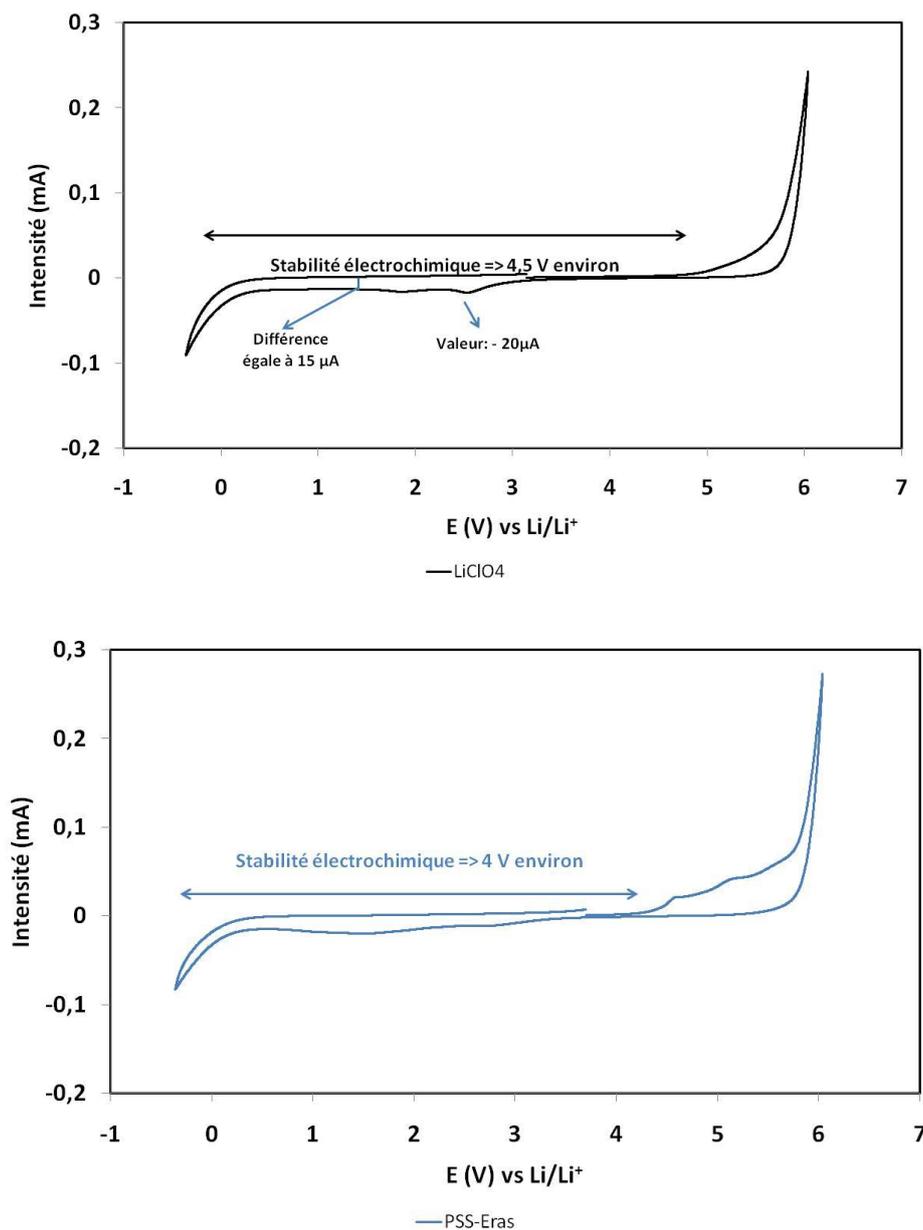


Figure 53: Fenêtre de stabilité du PSS-Eras

La fenêtre de stabilité électrochimique de nos espèces est de l'ordre de 3,6 V (figure 53). On peut néanmoins remarquer une légère dégradation au-delà d'un potentiel de 1,5 V vs Ag/AgCl. Un pic de réduction est observé vers -1 V vs Ag/AgCl, ce pic correspond à

l'insertion du cation lithium¹⁰⁰ dans le matériau d'électrode. De plus, cette mesure a pour objectif de mesurer la fenêtre de stabilité de la solution électrolytique.

Or, la dégradation de la solution électrolyte a lieu vers -2.5 V vs Ag/AgCl et 1.5 V vs Ag/AgCl . Il est intéressant de comparer cette voltamétrie cyclique à celle du LiClO_4 , un sel couramment utilisé dans la littérature, bien qu'il ne soit pas le plus performant. Avec une fenêtre de près de $4,5\text{V}$, la stabilité électrochimique du perchlorate est supérieure à celle du PSS-Eras. Néanmoins, la stabilité électrochimique des macro-polyanions PSS reste suffisante pour une utilisation dans des batteries lithium.

5. Conclusion

L'étude de la littérature a montré la relation qui existe entre la formation des dendrites et la formation d'une zone de déplétion anionique. Les simulations effectuées ont confirmé que le domaine de déplétion anionique est important (plusieurs microns d'épaisseur) dès que le nombre de transport du lithium devient inférieur à l'unité, et que cette tendance n'est atténuée que si le rayon solvaté de l'anion devient au moins cent fois plus grand que le rayon solvaté du cation lithium, et encore à condition que la charge de l'anion ne dépasse pas 6-8. Le seul moyen d'obtenir un électrolyte single-ion reste donc d'immobiliser l'anion par liaison covalente au sein de la membrane électrolyte.

Au niveau expérimental, nous avons démontré la possibilité d'obtenir par voie sol-gel un sel de lithium comportant un macro-polyanion polysilsesquioxane de grande masse moléculaire soluble dans les solvants polaires. L'étude par RMN à gradient de champ pulsé a permis d'évaluer les coefficients d'auto-diffusion de ces espèces anioniques et de calculer le nombre de transport de Li^+ , qui reste très inférieur à 0,5. Ce résultat confirme que les macro-polyanions PSS ne peuvent pas offrir une voie d'accès à des électrolytes single-ion, du moins tant qu'ils sont solubles.

Ces résultats confortent la stratégie choisie, qui est d'immobiliser le macro-polyanion au sein d'une membrane hybride organique-inorganique, qui sera développée dans les chapitres suivants. De plus, cette étude confirme l'intérêt du synthon perfluorosulfonate de lithium choisi, qui présente une fenêtre de stabilité électrochimique adéquate par rapport au pré-requis en batterie lithium.

Chapitre III :

Synthèse et caractérisation structurale de membranes hybrides de type « single-ion »

1. Introduction

Dans le domaine des batteries lithium, les membranes électrolytes solides à base de polymères (PEM) ont été améliorées, en particulier dans la dernière décennie, par la conception d'électrolytes à conduction unipolaire cationique (électrolytes dits *single-ion*), c'est-à-dire des électrolytes avec un nombre de transport égal à 1 pour le cation lithium^{67, 104-108}.

En effet, comme nous avons pu le voir précédemment, un faible nombre de transport de lithium diminue les performances des systèmes étudiés à cause de l'apparition, au cours des cycles de charge et décharge, d'un gradient de concentration entre les électrodes, conduisant à une déplétion anionique locale, phénomène induisant la formation de dendrites métalliques²⁷. Les différentes simulations du chapitre 2 ont mis en évidence les conditions du développement d'électrolytes *single-ion*.

Différentes stratégies, basées sur l'immobilisation des groupements anioniques au réseau polymère par liaison covalente, ont été proposées pour la mise en œuvre de PEM où seul le cation lithium est mobile, tout en conservant une stabilité thermomécanique et électrochimique satisfaisante.

Plusieurs recherches ont porté sur le design architectural de polymères « en peigne », où l'anion est fixé sur les segments branchés sur la chaîne principale¹⁰⁵. Parallèlement à ces travaux, d'autres voies ont été explorées à partir de copolymères dibloc AB, ou tribloc BAB, où A est le bloc conducteur ionique et B le bloc qui apporte une résistance mécanique à l'ensemble^{66, 67}.

Un autre axe de recherche a été développé, mettant en jeu des membranes hybrides incorporant des nanocharges hybrides de type silices fonctionnalisées de manière covalente par des sels de lithium⁷⁰. Ces nanocharges sont obtenues grâce au procédé sol-gel. Ce même procédé a également permis l'utilisation de Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS) comme renforts inorganiques liés de manière covalente aux chaînes organiques⁵⁰. Enfin, on trouve dans la littérature des POSS qui ont pu être fonctionnalisés par des sels de lithium afin de servir de réservoirs en lithium.

Dans ce chapitre, nous décrivons la préparation et la caractérisation de matériaux hybrides où des chaînes de type PEO sont liées de manière covalente à des nanocharges inorganiques de type oligosilsesquioxane fonctionnalisées par des groupements de type sel de lithium.

2. Les résines di-uréthanosils

Le procédé sol-gel s'effectuant à basse température, il permet l'incorporation de fonctions organiques dans le réseau de silice pour former « des matériaux hybrides organiques-inorganiques »^{109, 110} (Cf Annexe 1).

Les « matériaux hybrides organiques-inorganiques » constituent un groupe de matériaux particulièrement attractifs, combinant les propriétés des parties organiques et inorganiques. Ainsi, par exemple, la partie organique va pouvoir apporter au matériau des propriétés chimiques, optiques, électrochimiques^{109, 111, 112}, alors que la partie inorganique confèrera des propriétés mécaniques¹¹³ et thermiques, etc...

Les matériaux hybrides organiques-inorganiques qui nous intéressent seront de classe II^{109, 110}, où la partie organique sera liée de façon covalente à la partie inorganique par une ou plusieurs liaisons stables Si-C. Cette liaison covalente, qui permet d'immobiliser la fonction organique sur des domaines inorganiques, met en jeu l'utilisation de précurseurs type organosilane.

Dans le cadre de cette étude, nous allons utiliser le procédé sol-gel pour l'élaboration de matériaux hybrides organiques-inorganiques dans lesquels les chaînes PEO sont liées de manière covalente aux domaines *oligosilsesquioxanes* (OSS) par des ponts uréthanes⁵⁰. Ces membranes di-uréthanosil sont facilement préparées à partir de PEO fonctionnalisé par des groupements trialcoxysilane. La silylation est réalisée par action du 3-isocyanatopropyltriéthoxysilane sur les fonctions -OH terminales d'un PEG (figure 54)¹⁰⁹.

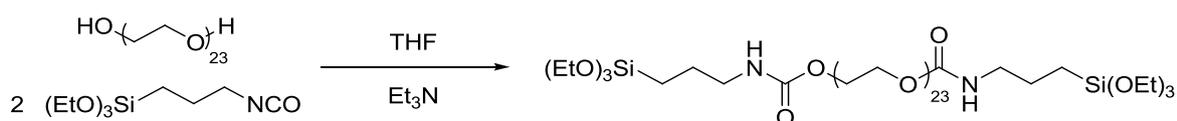


Figure 54: Synthèse du PEO di-silylé

A partir de ce précurseur, il est possible de former un réseau tridimensionnel hybride par réactions d'hydrolyse et polycondensation. Le matériau alors formé est composé de chaînes PEO reliant différents domaines inorganiques de type *oligosilsesquioxanes* (figure 55).

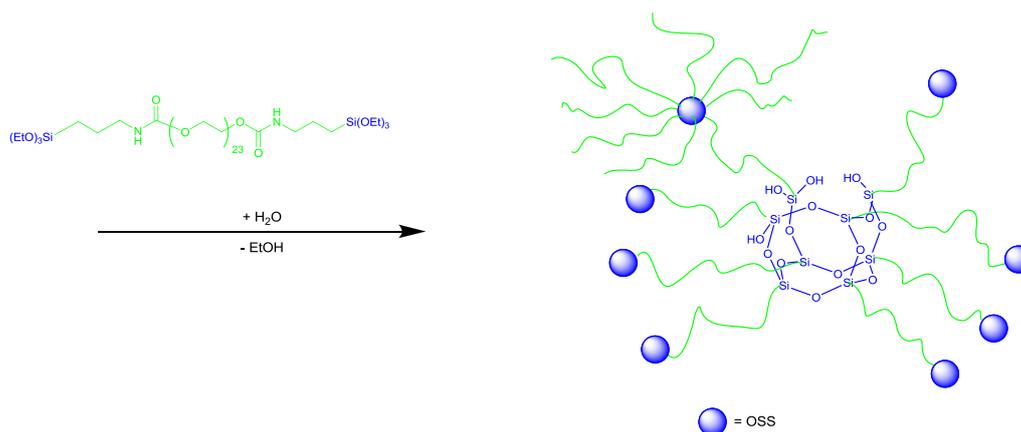


Figure 55: Elaboration par sol-gel d'un matériau hybride type uréthanosil (appelé par la suite membrane sans lithium)

3. Fonctionnalisation des matériaux di-uréthanosils

Dans ce travail, nous proposons une approche originale combinant en un seul procédé la formation de nanocharges minérales de type *oligosilsesquioxanes* (OSS) distribuées de façon parfaitement homogène, la réticulation des chaînes PEO et le greffage covalent de groupements anioniques.

Les fonctions éthers du PEO vont permettre non seulement la dissociation et la complexation du sel de lithium³¹, mais également auront un rôle important dans le transport de l'ion lithium¹¹⁴. Cependant, il est bien connu que seuls les domaines amorphes du PEO jouent ce rôle, alors que la présence de domaines cristallins diminue la mobilité des chaînes¹¹⁵. Dans le cas présent, la fonctionnalité élevée de la nanocharge type OSS permet de créer une densité de réticulation inorganique importante, ce qui permet l'utilisation de chaînes polymères courtes, donc à faible cristallinité, tout en conservant une résistance mécanique importante. Le choix de PEO de masse moléculaire moyenne de 1000 g/mol permet d'obtenir un taux d'inorganique de 8% massique environ, taux relativement proche de ceux rencontrés dans la littérature dans les matériaux composites⁴³.

Dans le cadre de cette étude, deux sels de lithium ont été choisis pour être successivement immobilisés sur les domaines OSS: un sel type sulfonate de lithium et un sel type perfluorosulfonate de lithium. Tous deux présentent un groupement trialkoxysilane hydrolysable, permettant leur immobilisation après réactions d'hydrolyse et polycondensation. Les domaines OSS deviennent alors des réservoirs de cation lithium dispersés de façon homogène au sein de la membrane. Pour autant qu'on s'assure d'éliminer

toutes les espèces non liées au PEO de manière covalente, le nombre de transport du lithium tend vers 1.

La fonctionnalisation des matériaux se fait en une seule étape lors de la synthèse sol-gel des membranes, comme décrit dans la figure 56.

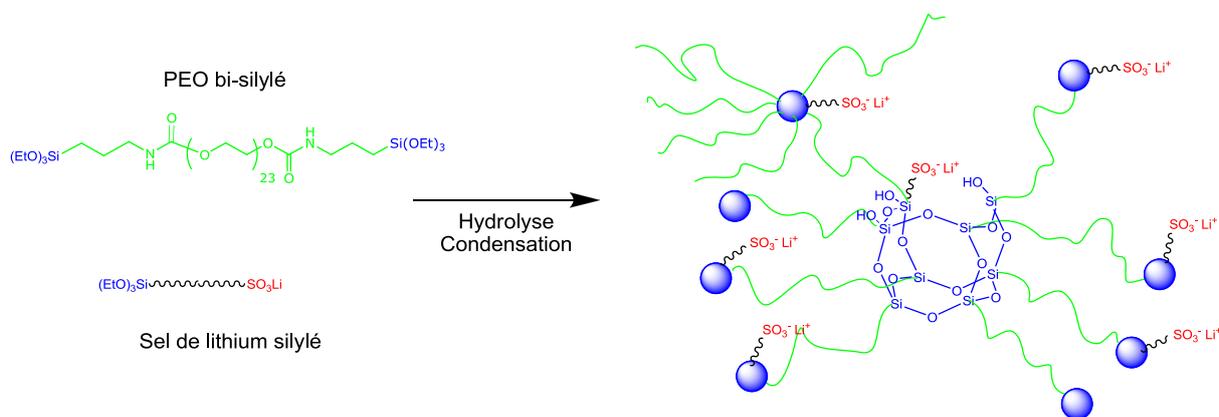


Figure 56: Fonctionnalisation de membranes di-uréthanosils

4. Précurseurs sol-gel porteurs de fonctions sulfonate et perfluorosulfonate de lithium

Deux précurseurs silylés lithiés ont été synthétisés au cours de ces travaux : un portant un groupement sulfonate de lithium (figure 57) et un portant un groupement perfluorosulfonate de lithium (figure 58). Ce dernier sel est davantage dissocié du fait de la présence de deux groupements CF_2 en alpha et en bêta de la fonction sulfonate, qui délocalisent la charge et stabilisent l'anion³⁵.

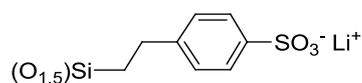


Figure 57: Précurseur immobilisé de type sulfonate de lithium

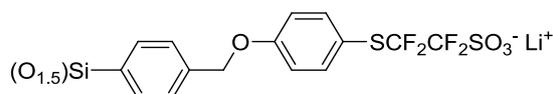


Figure 58: Précurseur immobilisé de type perfluorosulfonate de lithium

A. Précurseur sulfonate de lithium

Le premier précurseur est obtenu par modification chimique d'une molécule silylée commerciale, le 2-(4-chlorosulfonylphényl)éthyl triméthoxysilane (figure 59).

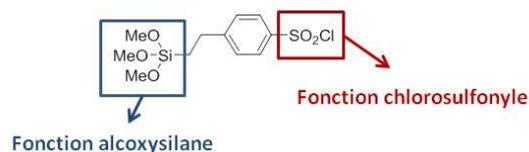


Figure 59: Précurseur commercial initial

Cette molécule instable dans des solvants polaires ou à l'humidité de l'air, est conservée dans du dichlorométhane. Le sulfonate de lithium va alors être obtenu en deux étapes, la première étant une simple hydrolyse du groupement chlorosulfonyle en acide sulfonique¹⁰⁹, la seconde un simple échange proton – cation lithium (figure 60).

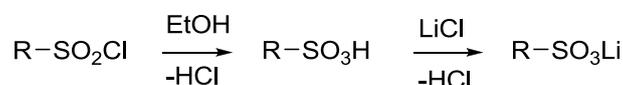


Figure 60: Schéma réactionnel de la formation du sulfonate de lithium

B. Précurseur perfluorosulfonate de lithium

Concernant le second précurseur, mieux dissocié théoriquement, la stratégie de synthèse est celle décrite dans le chapitre 2. Le précurseur est formé à partir d'un sel de lithium commercial, le 2-(4-oxydophénylesulfanyl)-1,1,2,2-tétra-fluoroéthanesulfonate de lithium que nous appellerons par la suite « sel Eras » (figure 61).

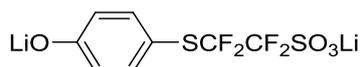


Figure 61: Sel "Eras-Labo"

Le « sel Eras » présente en fait deux fonctions lithiées. La fonction phénate de lithium, est utilisée pour l'introduction du groupement trialcoxy silane suivant le schéma réactionnel donné dans la figure 62.

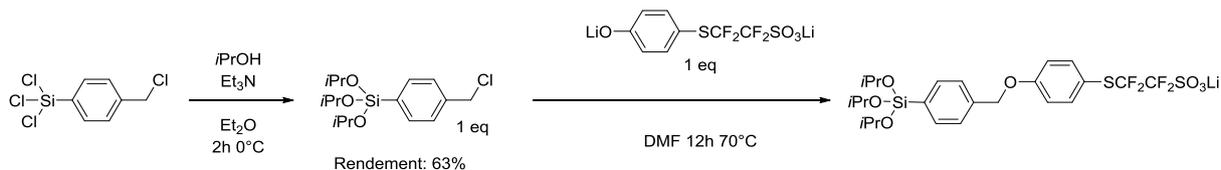


Figure 62: Préparation du précurseur Eras-silylé

5. Mise en œuvre des membranes

Tous les matériaux sont mis en œuvre de la même manière par voie sol-gel en milieu acide. Pour chaque sel, trois membranes avec des taux de lithium différents ont été préparées et sont indiquées par leur rapport EO/Li.

Ce rapport permet de connaître le taux de lithium introduit par rapport au nombre de motifs oxyde d'éthylène présent. Plus le rapport est petit, plus le taux de lithium est grand.

Tableau 13 : Rapport EO / Précurseur inséré dans la membrane

EO/Li nominal	Nombre d'équivalent de précurseur pour un équivalent de PEO di-silylé
30	0.76
20	1.10
10	2.20

A. Membranes type « sulfonate de lithium »

L'élaboration des membranes « sulfonate de lithium » peut se faire selon deux voies comme le montre la figure 63 ci-dessous.

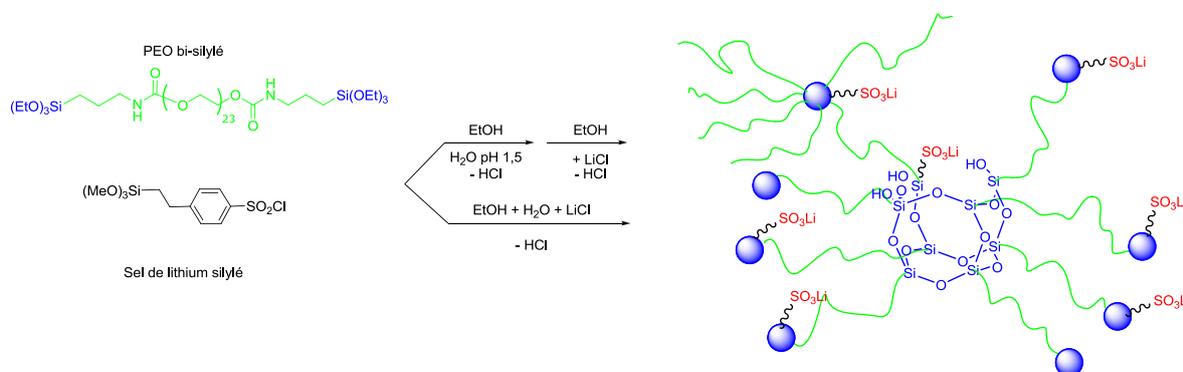


Figure 63: voies de synthèses des membranes sulfonate de lithium

La première voie s'effectue en deux étapes : tout d'abord une fonctionnalisation par des groupements acide sulfonique (générés par hydrolyse), puis une lithiation de ces groupements en présence de LiCl par réaction d'échange H^+ / Li^+ et formation d'HCl.

Dans la seconde voie, l'acide nécessaire à la réaction sol-gel est généré *in-situ*. Le matériau, fonctionnalisé par les groupements sulfonate de lithium, est ainsi préparé en une seule étape.

Dans les deux voies, une étape de lavage est nécessaire pour éliminer le résidu éventuel de LiCl.

i. Voie deux étapes

a) Elaboration de membranes SO₃H

Les membranes de type M-SO₃H sont élaborées par sol-gel dans l'éthanol à partir du PEG di-silylé et du chlorosulfonylphényléthyltriméthoxysilane (figure 64).

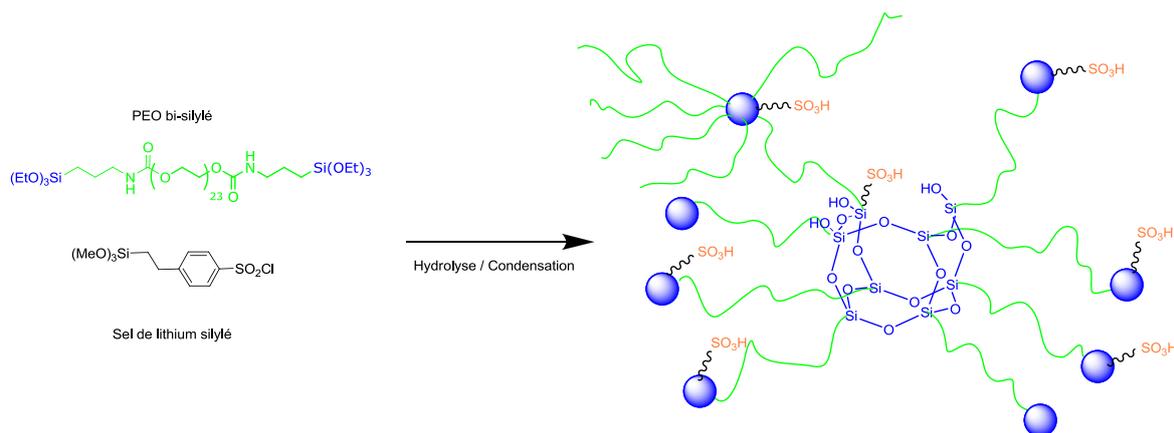


Figure 64: Elaboration des membranes SO₃H par sol-gel

La réaction sol-gel se fait en présence d'eau à pH 1,5-2. A ce pH, la vitesse de condensation est quasi-nulle contrairement à la vitesse d'hydrolyse, ce qui permet d'avoir une hydrolyse quasi totale des groupements alcoxy-silanes avant que la condensation n'intervienne (Cf Annexe 1). Une fois l'hydrolyse finie, l'évaporation lente et contrôlée du solvant sur un support (généralement en téflon) concentre la solution, entraînant la condensation des groupements hydroxyles.

Une fois la membrane formée, il est nécessaire de la sécher (toute trace d'humidité influe sur la conductivité du lithium), tout en veillant à ne pas dégrader le PEO. Le PEO di-silylé étant connu pour subir une dégradation par oxydation¹¹⁶, une simulation de traitement isotherme à 100 °C sous air a été effectuée sur une balance thermogravimétrique. Elle a mis en évidence que cette dégradation intervenait après 140 min de traitement thermique (figure 65).

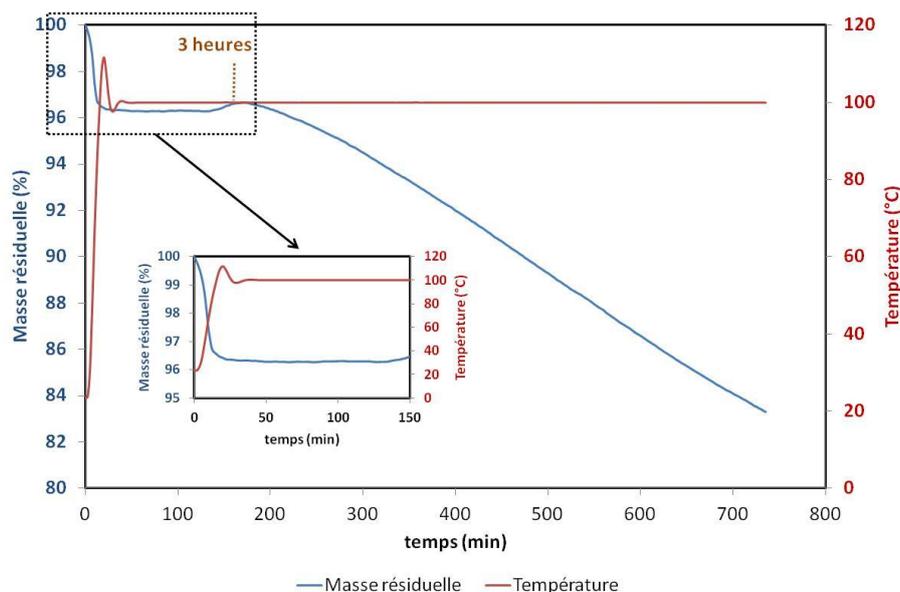


Figure 65: Etude de la stabilité des membranes à 100°C

Une fois la membrane mise en œuvre et traitée thermiquement, celle-ci est soumise à un lavage poussé au soxhlet. L'objectif est d'éliminer toutes les espèces (PEO di-silylé ou précurseur mal ou non condensé) restant mobiles au sein de la membrane. A partir de ce lavage, on peut considérer que la membrane électrolyte est de type « single-ion ».

b) Incorporation du lithium

L'introduction des ions lithium se fait par échange proton acide vs lithium sur la membrane type « single-ion » fonctionnalisée par des groupements acides sulfoniques (figure 66).

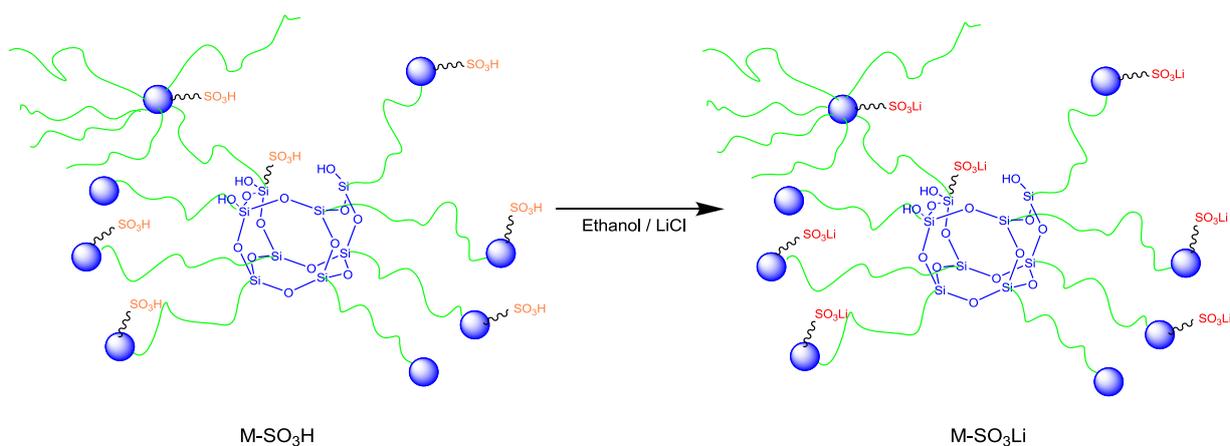


Figure 66: Echange cationique proton acide / lithium

Pour ce faire, la membrane M-SO₃H est immergée dans une solution éthanolique de LiCl. Le dosage de l'acide chlorhydrique libéré par une solution de NaOH titrée montre, aux incertitudes près, une lithiation totale des fonctions acide sulfonique. Une fois l'échange effectué, la membrane M-SO₃Li est lavée par soxhlet afin d'éliminer toutes traces de LiCl et séchée (figure 67).



Figure 67: Membranes sulfonate de lithium EO/Li-10

Les membranes formées ont une épaisseur comprise entre 150 et 500 micromètres.

ii. Voie en une étape

Cette voie permet d'obtenir de manière directe les membranes M-SO₃Li (figure 68). En présence d'éthanol, l'hydrolyse de la fonction chlorosulfonyle en acide sulfonique libère une quantité de HCl suffisamment importante pour catalyser l'hydrolyse de toutes les fonctions alcoxysilanes du précurseur.

De même, la présence du LiCl permet de faire l'échange H⁺/Li⁺ *in situ*. La lithiation des membranes est vérifiée par immersion de ces dernières dans une solution éthanolique de LiCl puis dosage par une solution de soude.

Les quantités de HCl dosées sont très faibles et ne dépassent pas les 5% de fonctions SO₃H résiduelles dans la membrane.

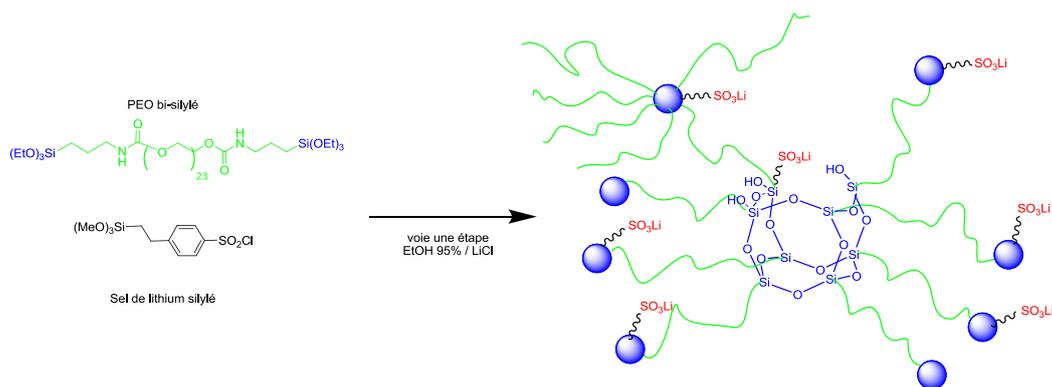


Figure 68: Mise en œuvre de membranes sulfonate de lithium en une étape

Dans le cadre de ce chapitre, seuls seront détaillés et commentés les résultats obtenus sur les membranes *sulfonate de lithium* formées en deux étapes (formation de $\text{M-SO}_3\text{H}$ puis de $\text{M-SO}_3\text{Li}$) sur un support de type téflon. La comparaison des caractérisations mécaniques, structurales et thermiques des deux voies de mise en œuvre se trouve en annexe 4.

B. Membranes de type perfluorosulfonate de lithium

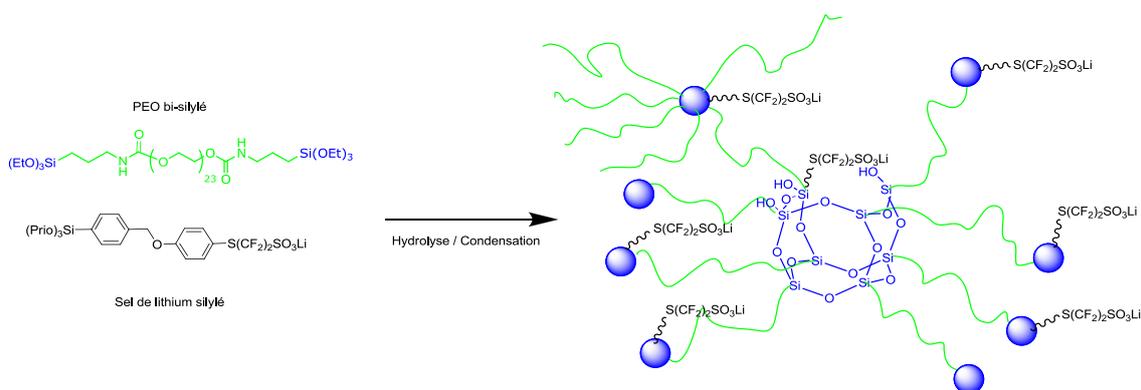


Figure 69: Schéma général de mise en œuvre des membranes de type perfluorosulfonate de lithium

Une fois la synthèse du précurseur moléculaire silylé lithié type perfluorosulfonate de lithium effectuée (Chap. 2), cette molécule est solubilisée dans l'éthanol en présence de PEO di-silylé et d'eau acide à pH 1,5. Après 24 heures d'hydrolyse, la membrane se forme par polycondensation sous l'effet de l'évaporation du solvant. Les membranes sont séchées sous vide puis subissent un lavage prolongé au soxhlet afin d'éliminer tous les résidus peu condensés (non immobilisés) et susceptibles de migrer.

Concernant la formation de ces membranes, deux types de support ont été utilisés. Avec des supports en aluminium les essais de préparation des membranes électrolytes à haute teneur en lithium ont conduit à la formation de mousses. En effet, l'aluminium en contact de grandes quantités d'eau acide conduit à une réaction entre l'acide et l'aluminium, dégageant alors une quantité importante de dihydrogène. D'autres essais menés sur des supports en téflon ont permis la préparation de membranes sur la toute la gamme de compositions EO/Li visée. Les membranes ont une épaisseur également comprise entre 150 et 500 μm .



Figure 70: Membrane perfluorosulfonate de lithium sur support téflon (EO/Li-11)

C. Détermination des rapports EO/Li après lavage

Lors de l'extraction au soxhlet, une perte de masse est observée pour les membranes ce qui modifie le rapport EO/Li. Dans le cas des membranes de type sulfonate de lithium, une évaluation du rapport EO/Li après lavage a été faite (tableau 14) en considérant que cette perte était uniquement due à l'élimination du précurseur sulfonate sous forme d'espèces homocondensées. Même avec cette estimation qui maximise la perte de lithium, on obtient des taux en lithium légèrement inférieurs à ceux introduits au départ.

Tableau 14: Détermination des taux EO/Li des matériaux $\text{M-SO}_3\text{Li}$ "synthèse en deux étapes" après lavage

Rapport EO/Li initial	Sans lithium	30	20	10
Pourcentage massique d'extrait	1.0%	7.1%	8.4%	9.5%
Nouveau rapport EO/Li		33	21	11

Cette faible perte en masse lors de lavages successifs suggère une « bonne » hydrolyse-condensation des groupements méthoxysilane. Ceci est confirmé par la RMN ^{29}Si en phase

solide (figure 71) qui montre une très grande majorité de sites T^3 (les différents sites T sont représentés dans la figure 72).

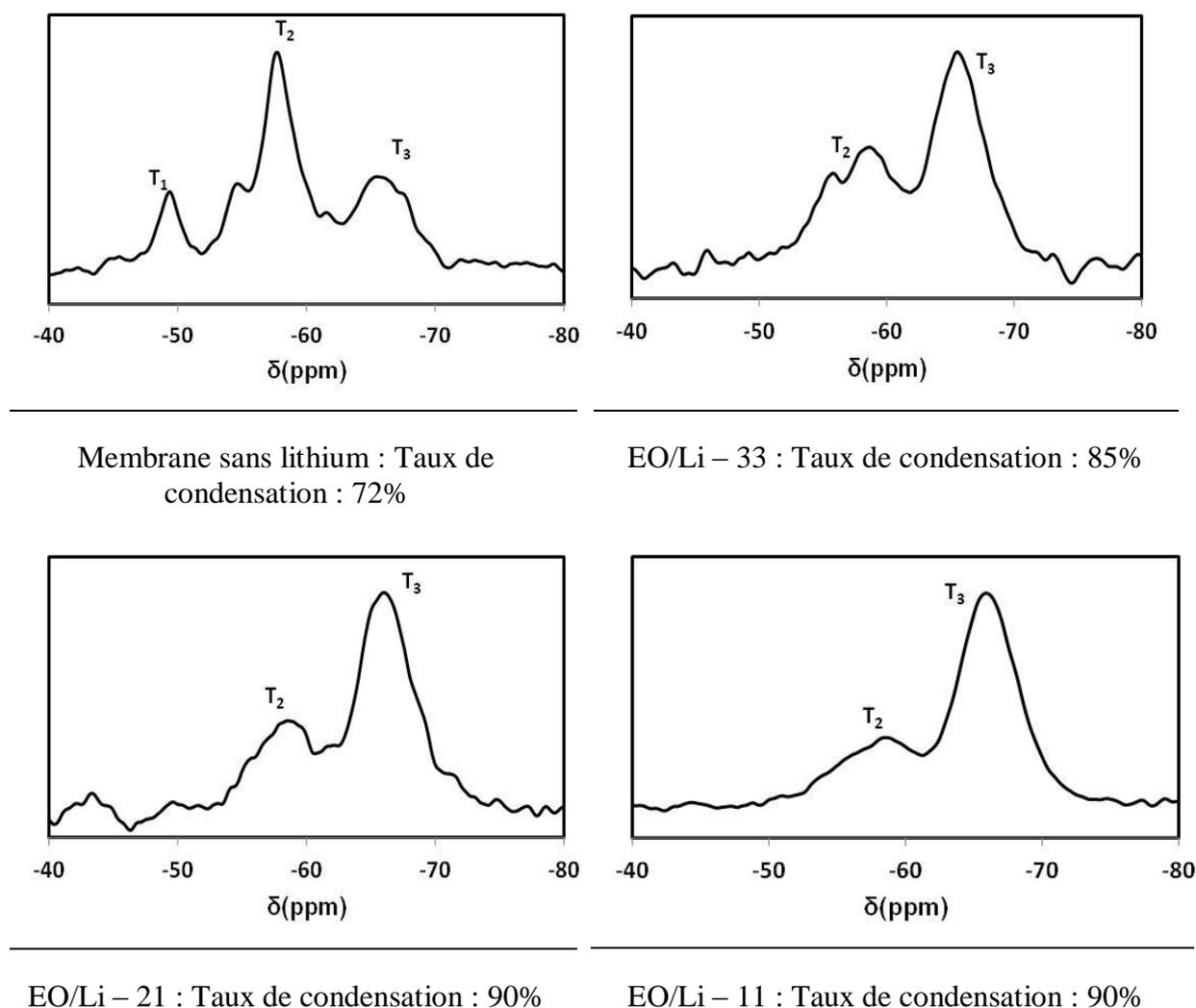


Figure 71: Evolution du taux de condensation des membranes de type sulfonate de lithium

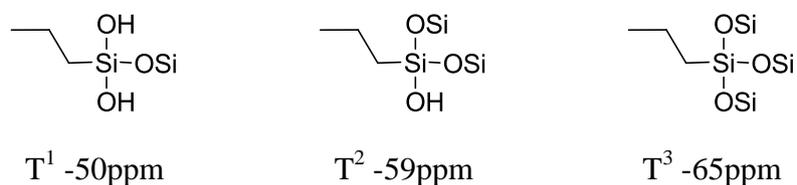


Figure 72: Correspondance déplacement chimique / condensation des silanols pour un silicium en α d'un carbone aliphatique

Cette présence majoritaire de sous-structures T^3 confirme une bonne condensation.

Celle-ci augmente avec l'ajout du précurseur. Cette évolution suggère que le précurseur sulfonate silylé a tendance à se condenser sur les groupements silanols résiduels des PEO di-silylés. Il reste donc cependant quelques fonctions silanols dans les électrolytes formés que quelques signaux T² résiduels mettent en avant.

D'autre part, la largeur importante des signaux à mi-hauteur suggère que les groupements OSS n'ont pas une structure symétrique de type POSS, ni une structure de type polymère « en échelle »¹¹⁷, mais plutôt une structure aléatoire, correspondant à une distribution de clusters plus ou moins condensés.

Concernant les membranes de type perfluorosulfonate, les quantités d'extrait mesurées sont plus importantes (tableau 15).

Il est donc nécessaire d'évaluer de façon plus précise la part de l'extrait correspondant à des espèces lithiées par analyse élémentaire.

Les taux d'azote (correspondant au PEO silylé) et de soufre (correspondant lui au précurseur perfluorosulfonate de lithium) sont mesurés. Ce dosage nous permettra de connaître les pourcentages d'extrait correspondant, respectivement, au PEO di-silylé et au précurseur perfluorosulfonate.

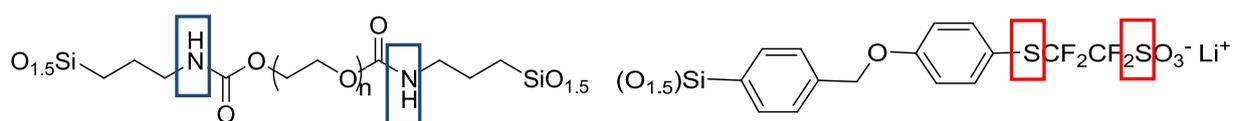


Figure 73: Répartition des atomes d'azote et de soufre dans les composants de l'extrait

Tableau 15: Détermination des taux EO/Li des membranes perfluorosulfonate de lithium après lavage

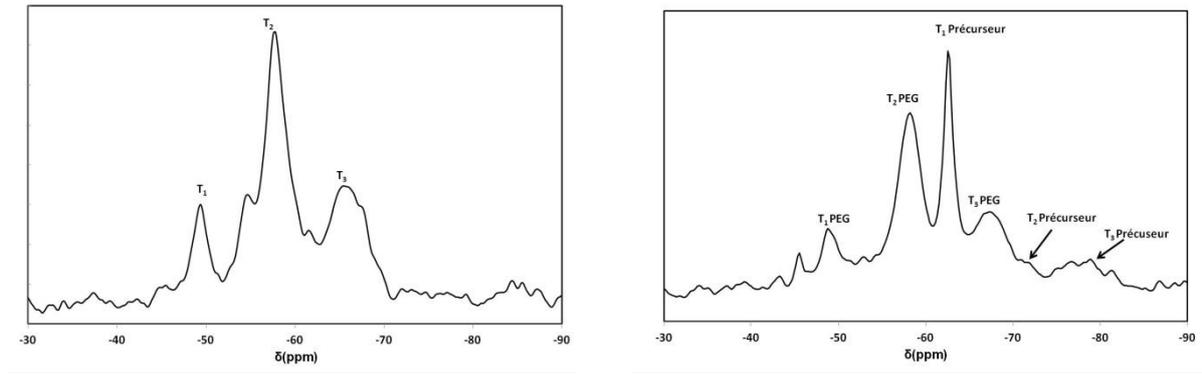
Rapport EO/Li initial	Sans lithium	30	30	20	20	10
Nature du support	Téflon et Aluminium	Aluminium	Téflon	Aluminium	Téflon	Téflon
Pourcentage massique d'extrait	1.0%	18%	10%	20%	11%	10%
Pourcentage d'extrait attribué au PEO	100%	23%	25%	16%	28%	30%
Pourcentage d'extrait attribué au précurseur perfluorosulfonate	0%	77%	75%	84%	72%	70%
Nouveau rapport EO/Li		45	38	35	24	11

Ce tableau met en évidence l'influence du support. Il y a beaucoup plus d'extrait sur support aluminium que sur support téflon, ce qui implique une moins bonne condensation (les conditions de réaction étant les mêmes par ailleurs).

Encore une fois le support téflon apparaît plus adapté. Néanmoins, sur ce support, le taux d'extractible est légèrement plus élevé pour les membranes de type perfluorosulfonate de lithium que pour les membranes de type sulfonate de lithium.

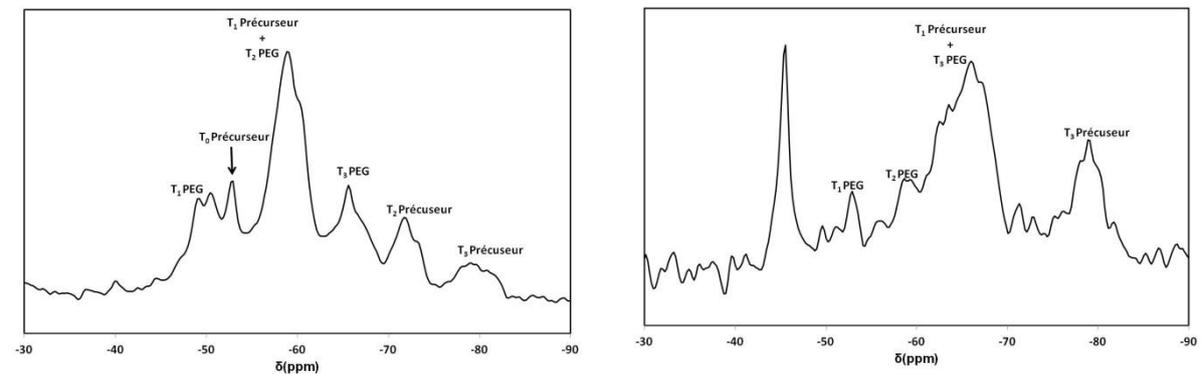
Un moins bon taux de condensation est corroboré par les spectres de RMN ^{29}Si en phase solide (figure 74). Ces spectres présentent plus de signaux que pour les membranes de type sulfonate de lithium.

Ceci est dû à la présence de deux environnements chimiques pour le silicium, en alpha de carbone aliphatique (attribué au PEG) et en alpha de carbone aromatique (attribué au précurseur) (figures 72 et 75).



Membrane sans lithium : Taux de condensation : 72%

EO/Li - 45: Taux de condensation : 65 %



EO/Li - 35 : Taux de condensation : 64%

EO/Li - 11 : Taux de condensation : 71 %

Figure 74: Evolution des taux de condensation dans les membranes perfluorosulfonate de lithium

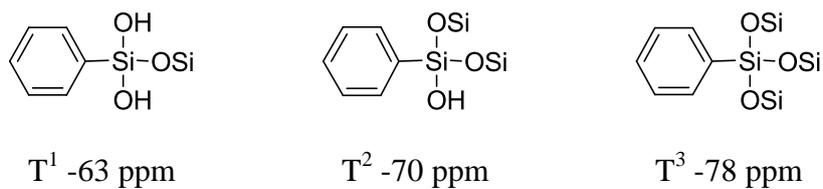


Figure 75: Correspondance déplacement chimique / condensation des silanols pour un silicium en α d'un carbone aromatique

Plusieurs hypothèses peuvent expliquer le plus faible taux de condensation des membranes de type perfluorosulfonate :

- les groupements isopropoxysilanes sont moins réactifs à l'hydrolyse et à la condensation que les groupements méthoxysilanes.

- le précurseur perfluorosulfonate de lithium a un encombrement stérique plus important que le groupement sulfonate de lithium, ce qui peut favoriser l'homocondensation. Comme nous l'avons vu au chapitre 2, le produit de l'homocondensation (PSS-Eras) est tout à fait soluble dans l'éthanol, utilisé lors des lavages au soxhlet.

Les taux de condensation restent cependant acceptables et permettent d'immobiliser des quantités suffisantes de précurseurs lithiés.

6. Analyses thermiques (ATG/DSC)

La stabilité thermique joue un rôle important dans le comportement d'un électrolyte. Celui-ci ne doit pas se dégrader dans la gamme de températures souhaitée (20 à 150 °C). La stabilité des membranes a été étudiée par analyse thermogravimétrique (ATG) de 20 à 800 °C, sous air, avec une vitesse de montée en température de 5 °C/min. La figure 76 compare la dégradation thermique des membranes sulfonate de lithium à différents taux de précurseurs.

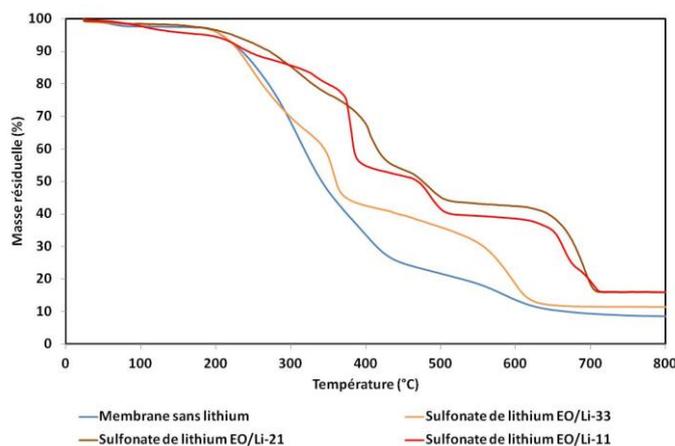


Figure 76: Profils d'analyses thermogravimétriques des membranes sulfonate de lithium

En général, ces matériaux montrent une bonne stabilité thermique jusqu'aux alentours de 180 °C, la seule perte de masse étant, jusqu'à cette température, celle de l'eau adsorbée lors de la préparation de l'échantillon pour la manipulation ATG. Il est à noter que la dégradation thermique est ralentie avec l'ajout du précurseur lithié. Qu'elles soient synthétisées en une ou deux étapes, la dégradation des membranes EO/Li-10 n'intervient qu'à partir de 200 °C. Ce phénomène peut être expliqué par la présence en plus grande quantité de charges inorganiques dans l'électrolyte comme le montre l'évolution des masses résiduelles (8% pour la membrane

sans lithium ; 11% pour le EO/Li-33 ; 15% pour le EO/Li-21 ; 16% pour le EO/Li-11). Il est aussi probable que les ions lithium qui jouent un rôle de réticulant « physique » avec les fonctions éthers des chaînes PEO retardent la dégradation des chaînes PEO comme le montre la figure 77. Pour les membranes obtenues en deux étapes, la dégradation de la membrane SO₃Li (étape 2) est retardée par rapport à celle de la membrane SO₃H (étape 1). Ce phénomène est aussi attribué à la déshydratation des fonctions acides, hygroscopiques, dans les matériaux SO₃H⁸⁰.

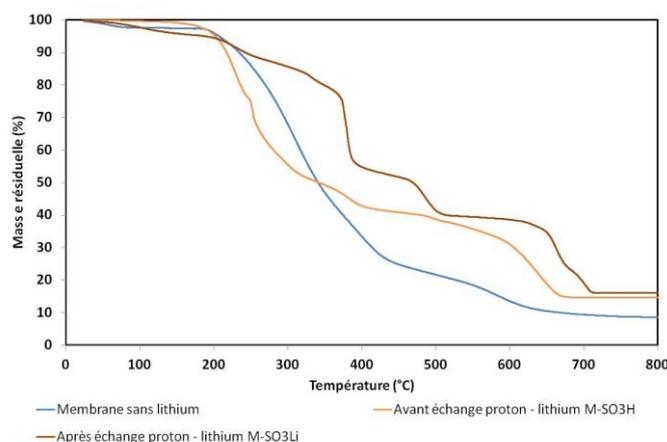


Figure 77: Influence de la lithiation des membranes en ATG (EO / Li-11)

Le changement de précurseur (perfluorosulfonate de lithium en figure 78) confirme les observations obtenues figure 76 (dégradation thermique ralentie avec l'ajout de précurseur perfluorosulfonate de lithium).

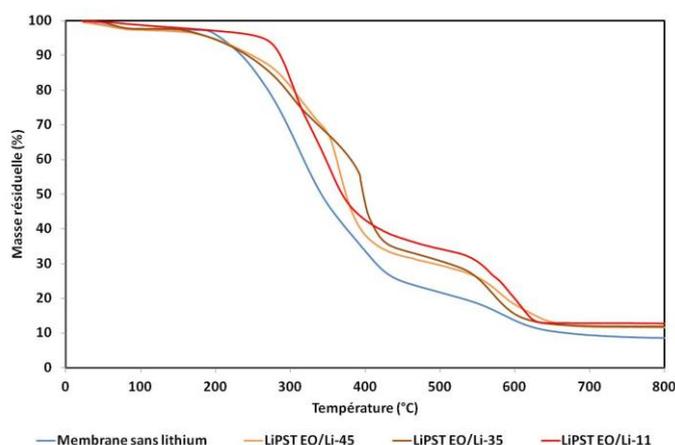


Figure 78: Analyses thermogravimétriques des membranes perfluorosulfonate de lithium

Les membranes étant stables jusqu'à 180 °C, il est intéressant d'étudier leur cristallinité dans la gamme de température où sont utilisées les batteries (températures inférieures à 150 °C). Des analyses DSC ont été réalisées sur les membranes préalablement séchées. Afin de pouvoir comparer ces résultats à ceux de l'Analyse Mécanique Dynamique (DMA), il a été choisi de faire un unique passage entre -110 et 90 °C, avec une rampe de 10 °C/min, sous un flux de diazote (~20 mL/min), dans une capsule en aluminium percée (ce système ouvert a pour but d'éviter toute variation de pression au sein de la capsule).

Tous les matériaux mis en œuvre ont une structure amorphe ; aucun pic de fusion n'est observé en DSC. D'autres essais avec un protocole différent (montée de température ambiante à 90 °C, trempe puis montée de -110 à 90 °C) ont mis en évidence le même caractère amorphe lors de la seconde montée en température.

Les résultats sont explicités dans les tableaux 16 et 17 suivants :

Tableau 16 : Températures de transition vitreuse des différentes membranes

Membranes Sulfonate de lithium				
	Membrane sans lithium	EO/Li-33	EO/Li-21	EO/Li-11
T_g (°C)	-50	-45	-34	-18

Tableau 17: Températures de transition vitreuse des différentes membranes

Membranes perfluorosulfonate de lithium				
	Membrane sans lithium	EO/Li-45	EO/Li-35	EO/Li-11
T_g (°C)	-50	-48	-38	-8

De manière générale, la température de transition vitreuse est déplacée vers les plus hautes températures quand la quantité de précurseur augmente. Tout d'abord, la formation d'un réseau tridimensionnel $\text{SiO}_{1.5}$ qui réticule les chaînes augmente la valeur de la température de transition vitreuse. De plus, les interactions physiques entre les cations lithium et les atomes d'oxygène du PEO créent une réticulation physique qui rigidifie les chaînes. Cet effet est clairement mis en évidence dans le tableau 18^{50, 118}.

Tableau 18: Influence du lithium sur l'évolution de la température de transition vitreuse pour les membranes de type sulfonate EO/Li-11 (synthèse en deux étapes)

	M-SO ₃ H (étape 1)	M-SO ₃ Li (étape 2)
T_g (°C)	-36	-18

Les membranes mises en forme sont donc stables thermiquement jusqu'à 180 °C (température nettement supérieure à notre domaine d'étude) et sont toutes entièrement amorphes d'après les résultats obtenus en DSC.

7. Analyses thermo-mécaniques et structurales

A. Analyses mécaniques (DMA)

Afin de compléter la caractérisation de nos matériaux, nous nous sommes attachés à étudier leur comportement mécanique par DMA. L'Analyse Mécanique Dynamique, ou DMA, consiste à appliquer au matériau une sollicitation mécanique sinusoïdale (contrainte) de faible amplitude afin de rester dans le domaine linéaire de la déformation (c'est-à-dire le domaine élastique). Suivant la nature du matériau, un déphasage δ apparaît entre la sollicitation exercée sur le matériau et la réponse de ce dernier. Le couplage de cette analyse avec une programmation de température permet de connaître l'évolution structurale du matériau en fonction de la température.

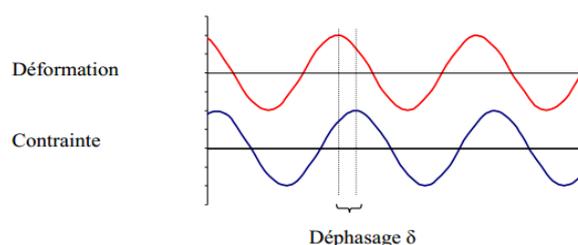


Figure 79: Principe du déphasage en DMA

A titre d'exemple, lorsque le déphasage δ est nul le matériau présente alors un comportement purement élastique, à l'inverse lorsque le déphasage est de 90° le matériau est parfaitement visqueux.

L'étude DMA permet d'avoir de nombreuses informations telles que :

- le taux de cristallinité des membranes obtenues,
- l'évolution des propriétés mécaniques en fonction de la température,

- l'impact du lithium sur les propriétés mécaniques.

Les analyses DMA ont été effectuées à l'aide d'un pendule de torsion en collaboration avec l'équipe MATEIS (INSA de Lyon) par le post-doctorant Cyril Vechambre (figure 80). Brièvement, ce pendule est constitué de bobine d'Helmholtz permettant d'appliquer une sollicitation sinusoïdale à l'échantillon. Typiquement, la gamme d'angle imposée est comprise entre 10^{-2} et 10^{-3} rad. Les membranes, découpées sous forme d'éprouvettes ($L=15$ mm, $l=3$ mm, $e=0.2$ mm) sont placées entre deux mors. L'échantillon est refroidi rapidement jusqu'à 90 K (-183 °C), puis soumis à une rampe de $1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ avec une fréquence de sollicitation de 1 Hz. Une vitesse de montée aussi faible permet d'avoir une meilleure précision sur les valeurs des températures.

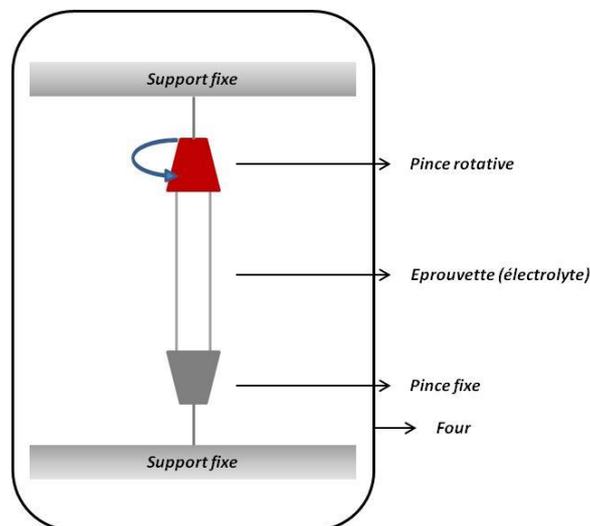


Figure 80: Schéma de montage d'une analyse DMA

Le suivi du module de cisaillement au cours d'une rampe en température permet d'accéder aux modifications structurales ayant lieu au sein du matériau. Ces modifications structurales, appelées relaxations moléculaires, sont reliées aux mouvements des chaînes polymères. Du point de vue macroscopique cela se traduit par des évolutions de comportement plus brutales pour certains domaines de température. Une transition principale (pic en angle de perte), appelée relaxation principale, délimite le passage de l'état vitreux, à basse température, à l'état caoutchoutique, à température intermédiaire. La température au maximum du module de perte (G'') est définie comme la température de relaxation principale ($T\alpha$). Le plateau caoutchoutique prend fin lors de l'écoulement du polymère, c'est-à-dire lorsqu'il entre dans son état fluide.

La lecture de l'état de l'art montre l'importance de la structure cristalline sur la conductivité. Nos analyses DSC ont mis en évidence un taux de cristallinité nul quelque soit le taux de précurseur lithié inséré. Il est intéressant de le vérifier par DMA.

i. Cristallinité des membranes avant incorporation de lithium

La figure 81 représente l'évolution du module de cisaillement de la membrane sans lithium en fonction de la température. On peut y observer un comportement vitreux à basse température (<210 K), la transition de l'état vitreux à l'état caoutchoutique (210-300 K), suivie du plateau caoutchoutique (>300 K). Cette transition vitreux-caoutchoutique est associée à un pic en angle de perte qui correspond à la relaxation principale. Un épaulement sur l'angle de perte est observé au-delà de la transition principale (270 K). Cet épaulement est associé à un phénomène réversible (observé lors d'une série consécutive de montées et descentes en températures) et semble impliquer la présence d'une très faible cristallinité. La DMA met ainsi en évidence une très légère cristallinité, non quantifiable et qui n'était pas détectable par DSC. Cette différence peut être expliquée par la précision de la mesure et la différence de programmation de température.

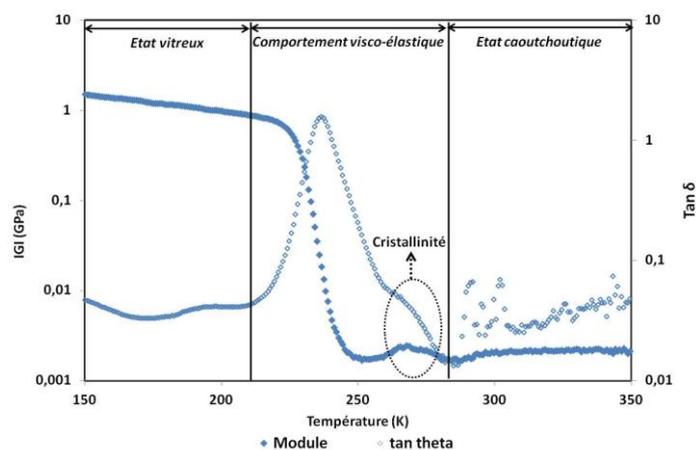


Figure 81: Analyse DMA de la membrane sans lithium

Le plateau vitreux est de l'ordre du giga pascal, valeur caractéristique des matériaux polymères. La température de la relaxation mécanique principale, obtenue à partir du pic de G'' (non représenté), est de 233 K (-45 °C). Au-delà de 300 K, un plateau caoutchoutique est obtenu dont la valeur est associée aux caractéristiques du réseau formé (taille des chaînes entre points de réticulation).

Partant de l'hypothèse que toutes les chaînes de PEO sont actives (participent au système), chaque chaîne étant reliée à deux points de réticulation, il est possible de se baser sur la théorie de l'élasticité entropique pour déterminer le module caoutchoutique théorique (Equation 25).

$$G = \frac{d * R * T}{M_c}$$

Équation 25

avec : M_c : Masse entre deux siliciums soit 1183g/mol ; R : constante des gaz parfaits $8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; T : Température (K) ; d :densité du PEG 100 à 293 K ($1.2\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)

Dans le cas présent, $G_{\text{théorique}}$ est égal à 2,47 MPa, ce qui est assez proche de la valeur expérimentale obtenue (2 MPa). Nous avons ainsi confirmation de taux de condensation et de réticulation élevés dans les membranes.

ii. Effet de l'incorporation du lithium

L'effet structural du lithium est illustré par les mesures DMA (figure 82) réalisées sur une membrane de type sulfonate avant et après remplacement des protons acides par des cations lithium (EO/Li-33).

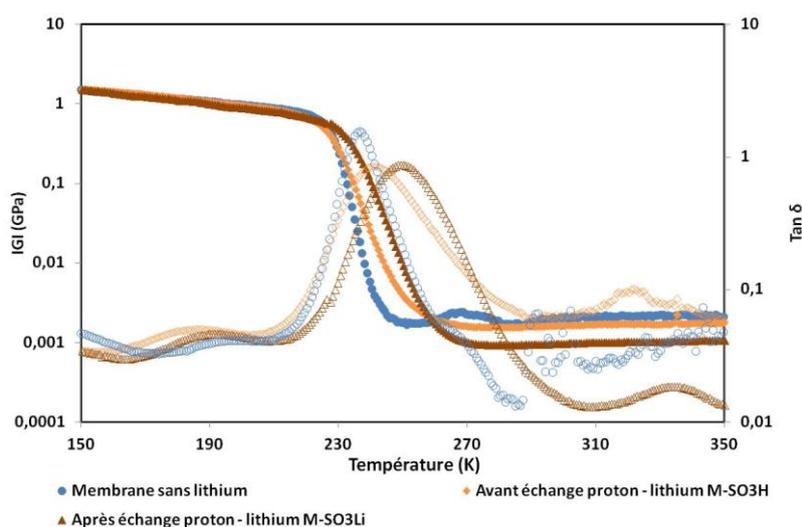


Figure 82: Impact de l'insertion du lithium sur une membrane sulfonate (EO/Li-33)
(symboles pleins : module (GPa); symbole vide : $T\alpha$ (K))

On peut observer qu'avant l'incorporation du lithium dans la membrane de type sulfonate, cette dernière présente une température de relaxation mécanique principale très proche de la membrane sans lithium di-uréthanosil non modifiée. Après l'échange proton / lithium, il est observé une augmentation d'environ 8 °C de la T_{α} (qui correspond à la T_g). Cette observation peut être expliquée par la complexation du Li^+ par les groupements éthers des chaînes PEO, créant ainsi une réticulation physique. A l'image de la DSC, l'augmentation du taux de lithium au sein de la membrane (figure 83) conduit à une augmentation de la T_{α} . On peut aussi observer dans le domaine caoutchoutique une évolution du module de cisaillement avec l'augmentation du taux de lithium avec tout d'abord une baisse de ce module pour EO/Li=33 puis une augmentation, jusqu'à une valeur proche de celle de la membrane sans lithium initiale (PEO seul) pour EO/Li=11.

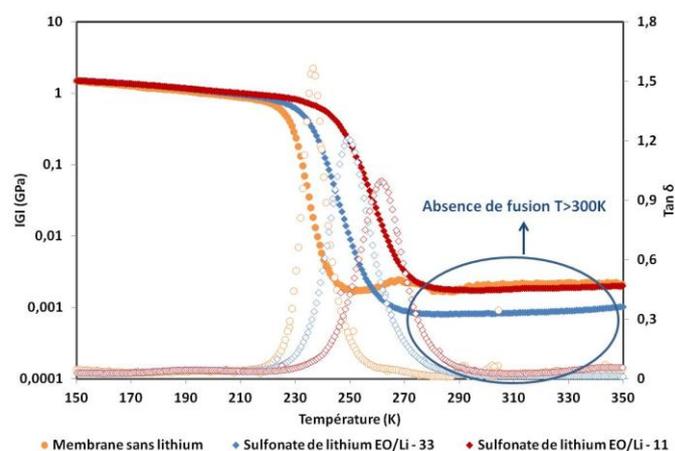


Figure 83: Influence de la quantité de précurseur sur les propriétés mécaniques des matériaux (M-SO₃Li) (symboles pleins : Module ; symboles vides : T_α (K))

Bien que la différence entre les modules des EO/Li-33 et 11 soit faible, l'augmentation de la valeur du plateau caoutchoutique est à mettre en relation avec une réticulation de type physique des PEO par les cations lithium. Cet effet est encore plus clair avec les membranes de type perfluorosulfonate de lithium (figure 84), où l'augmentation du module caoutchoutique en fonction du taux de lithium est telle que celui-ci dépasse largement la valeur du plateau caoutchoutique de la membrane sans lithium initiale. Cette différence peut s'expliquer par une dissociation plus importante du perfluorosulfonate de lithium. Il est à souligner enfin que les membranes, aussi bien sulfonate que perfluorosulfonate de lithium, sont parfaitement amorphes au-dessus de 300 K (30 °C environ).

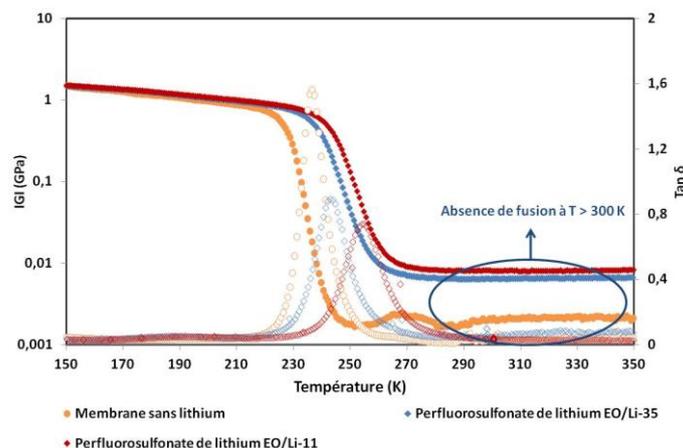


Figure 84: Influence de la quantité de précurseur perfluorosulfonate de lithium sur les propriétés mécaniques des matériaux

B. Analyses structurales (WAXS/SAXS)

Les techniques de diffraction/diffusion des rayons X (WAXS – Diffraction des rayons X aux grands angles et SAXS – Diffraction des rayons X aux petits angles) sont couramment utilisées pour déterminer le degré de cristallinité des polymères ; le principe est schématisé en figure 85. Ces analyses ont été effectuées en collaboration avec l'équipe MATEIS (INSA de Lyon) par le Dr Cyril Vechambre.

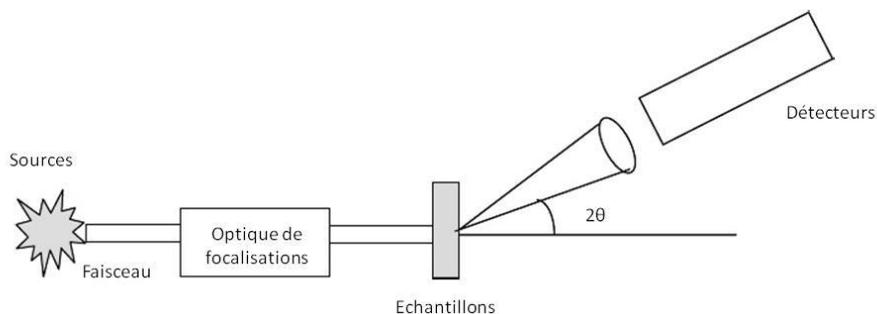


Figure 85: Principe de fonctionnement du WAXS / SAXS

Un faisceau de rayons X est émis à partir d'une anode de cuivre, ce faisceau est focalisé à l'aide d'une série de fentes pour ensuite traverser l'échantillon (figure 85). Le diffractogramme est enregistré à l'aide d'une caméra 2D (détecteur). A l'aide de série de transformées de Fourier, un diffractogramme représentant l'intensité en fonction de l'angle 2θ est obtenu.

Suivant la distance échantillon-détecteur fixée par l'opérateur une grande gamme d'angle est accessible permettant de remonter à la structure atomique de l'échantillon (WAXS) quand la

distance est courte, et à l'inverse avoir des informations sur la présence de nanostructure (SAXS) quand la distance est grande.

La figure 86 représente un diffractogramme obtenu par WAXS pour deux échantillons différents (PEO 1000 et membrane di-uréthanosil). L'observation de pics fins pour le PEG 1000 met en évidence la présence d'une structure cristalline à température ambiante ; à l'inverse, le diffractogramme obtenu pour la membrane di-uréthanosil est typique d'une structure amorphe. Le halo amorphe est dû à la diffusion des chaînes constitutives du matériau et donne une information sur la distance moyenne inter-chaînes.

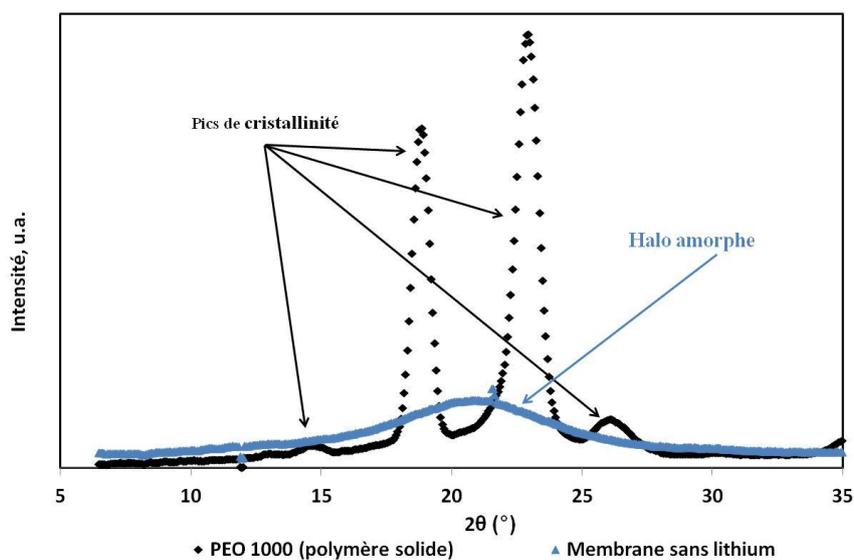


Figure 86: Diffractogrammes de structures cristalline du PEO et amorphe de la membrane sans lithium

Ces mesures, effectuées à température ambiante, confirment que nos électrolytes issus de réactions sol-gel sont amorphes à cette température (Figure 88). Lorsque le sel de lithium est introduit dans la membrane on peut observer par WAXS un faible décalage du halo amorphe vers les plus petits angles (Figure 87). Cette augmentation de la distance inter-chaînes du PEO pourrait être expliquée par l'encombrement stérique des précurseurs lithiés introduits et par l'insertion des ions Li^+ entre les chaînes PEG. Ce décalage semble néanmoins être peu influencé par la quantité de sel inséré.

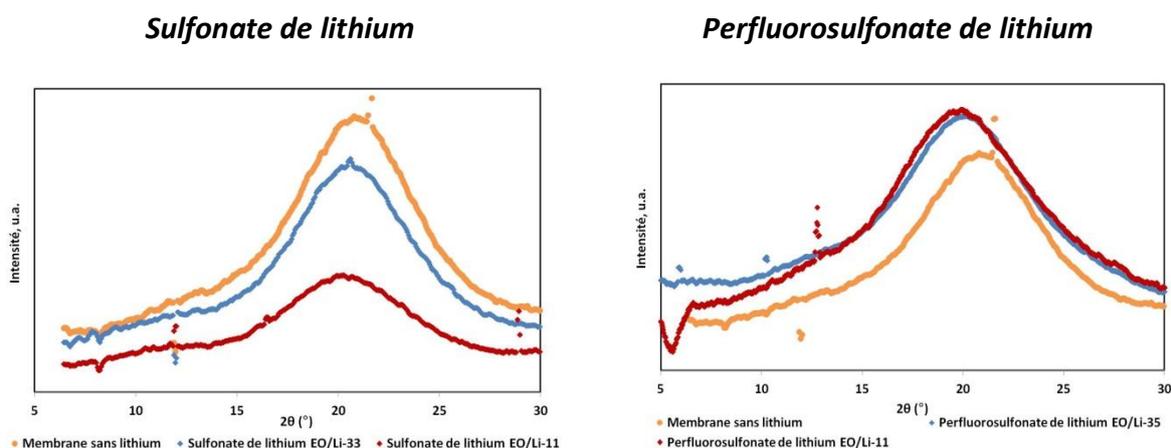


Figure 87: Diffractogrammes WAXS des membranes sulfonate de lithium et perfluorosulfonate de lithium

D'autres études ont été faites au synchrotron européen de Grenoble (ESRF) et les diffractogrammes obtenus sont présentés en figure 88.

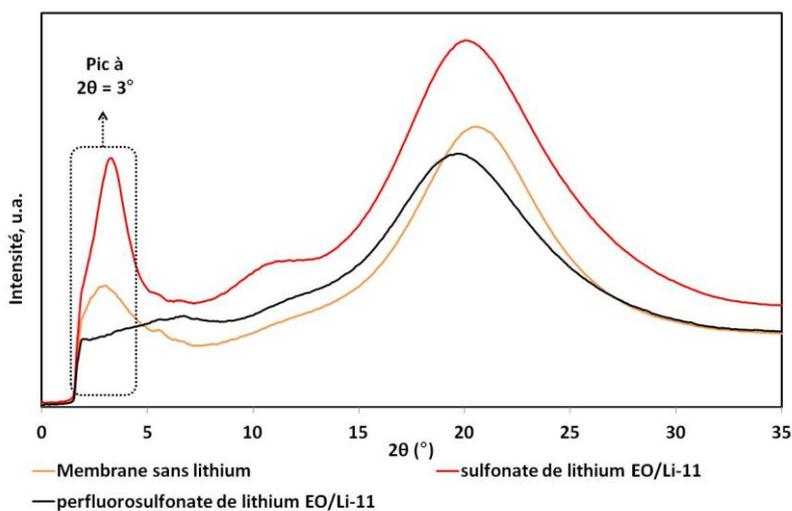


Figure 88: Diffractogrammes SAXS et WAXS couplé

Cette étude met en évidence plusieurs informations sur la structure des électrolytes :

- pour une valeur de $2\theta = 3^\circ$, on observe un pic pour la membrane sans lithium et pour toutes les membranes sulfonate de lithium, quel que soit leur taux. Ce pic est caractéristique d'une distance assez grande et pourrait être un pic de corrélation correspondant à la diffusion de

structures. A partir de la loi de Bragg, il est possible de déterminer que la distance d caractéristique liée à ce pic (équation 26) est de 2,94 nm.

$$\lambda = 2d \sin(\theta)$$

Équation 26

avec λ : la longueur d'onde de la raie cuivre utilisée (0,154 nm), d la distance caractéristique en nm et θ l'angle caractéristique du pic de diffraction.

La distance de 2,94 nm correspondrait à la distance moyenne entre deux domaines OSS reliés par des chaînes PEO 1000^{119, 120}. On peut cependant remarquer que ce pic à $2\theta = 3^\circ$ n'est pas visible dans le cas de la membrane perfluorosulfonate de lithium EO / Li-11 alors que les mêmes longueurs de chaînes PEO sont utilisées. Pour expliquer ceci, plusieurs hypothèses sont possibles : rappelons tout d'abord que les pics de diffraction pour les OSS ne sont possibles que si le contraste entre l'inorganique et l'organique est suffisant. Or, lors de l'ajout de précurseur silicié lithié type perfluorosulfonate, la quantité d'organique augmente et donc peut diminuer le contraste inorganique-organique. Une autre explication possible vient du plus faible taux de condensation des membranes perfluorosulfonate de lithium. Le réseau OSS / PEO est donc moins bien formé et le contraste moins visible. Il s'agit bien évidemment d'hypothèses, une seule mesure sur le sel perfluorosulfonate de lithium ayant pu être menée.

De même, la figure 89 confirme le faible effet de l'ion lithium sur la distance inter-chaîne. Ce léger effet est à corrélérer avec les interactions physique PEO / Li⁺.

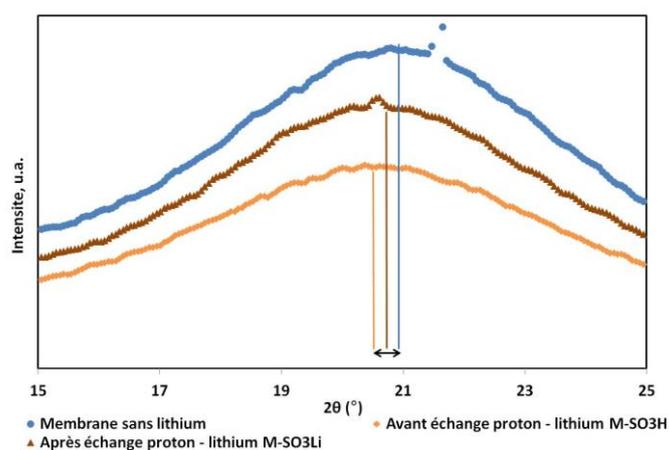


Figure 89 : Diffractogrammes WAXS de membranes de type sulfonate avant et après remplacement des protons acides par des cations lithium (EO/Li-33)

8. Conclusions

Au cours de ce chapitre, nous avons vu que le procédé sol-gel permettait l'élaboration de membranes hybrides organiques-inorganiques à base de chaînes PEO réticulées par des « nœuds » oligosilsesquioxanes (OSS). Sur ces nœuds de réticulation inorganiques, ont pu être immobilisés de manière homogène, à différents taux, des sels de lithium de natures différentes, un sel type sulfonate de lithium et un sel type perfluorosulfonate de lithium.

Les effets de ces modifications chimiques sur la stabilité thermique et la structure des membranes ont été étudiés par ATG, DSC, DMA, RMN et WAXS. A l'issue du procédé sol-gel, le taux de condensation évalué par RMN du ^{29}Si s'avère important (meilleur dans le cas du précurseur sulfonate que dans celui du précurseur perfluorosulfonate). Les résultats de la DMA corroborent un excellent taux de réticulation. Selon l'ATG, la stabilité thermique des membranes est relativement bonne jusqu'à 180 °C et se trouve améliorée après ajout de précurseur lithié. Malgré une augmentation sensible avec le taux de lithium (en relation avec l'interaction Li^+ / chaînes PEO), les températures de transition vitreuse restent inférieures à la température ambiante. Aucune cristallinité n'est visible au dessus de cette température.

Rappelons que les membranes sont flexibles, manipulables jusqu'à une épaisseur de 500 μm , et que toutes ont subi un lavage poussé au soxhlet afin d'éliminer toute trace d'espèces mal condensées et susceptibles de migrer.

Les mesures de DRX ont permis de mettre en évidence une distance entre deux OSS d'environ 3 nm. L'ajout d'un précurseur silylé lithié influe sur la distance inter-chaîne au sein des électrolytes. L'interaction Li^+ / PEO est, elle aussi, légèrement visible en DRX lors de l'échange proton / lithium.

L'étude de leurs propriétés électrochimiques va maintenant permettre de voir l'influence sur la conductivité ionique de facteurs comme la dissociation du sel de lithium et le taux de lithium et de comparer ces conductivités à celles d'autres électrolytes single-ion de la littérature.

Chapitre IV : Caractérisations électrochimiques

1. Introduction

Au cours du chapitre précédent, nous avons décrit la mise en œuvre d'électrolytes hybrides à base de PEO et d'oligosilsesquioxanes dans lesquels ont été immobilisés différents sels de lithium par procédé sol-gel. L'objet de ce chapitre est de déterminer les conductivités ioniques des membranes obtenues. On a fait varier plusieurs paramètres de synthèse, tels que la nature des sels de lithium et leur taux, afin d'étudier leur influence sur la conductivité. Il faut noter que le lavage poussé des membranes au soxhlet a permis d'éliminer les sels de lithium non immobilisés. Ainsi, la conductivité sera uniquement due au cation lithium et il nous sera possible de situer les performances de nos électrolytes hybrides par rapport à celles des membranes single-ion de la littérature^{67, 70, 75}.

Dans un premier temps, les conductivités des membranes vont être étudiées en fonction de la nature et du taux de sel de lithium. Puis, nous verrons comment les conductivités des membranes ont pu être améliorées en les gonflant avec du carbonate de propylène. Nous discuterons la variation de la conductivité de nos systèmes en fonction de la température au regard des modèles d'Arrhenius et de Vogel-Tammann-Fulcher (VTF). Enfin, nous présenterons quelques mesures en demi-batterie (Li/ électrolyte/ LFP), dans un mode galvanostatique (essais de charges - décharges) dans le cas d'un échantillon di-uréthanosil gonflé par une solution de LiClO₄ dans du carbonate de propylène.

2. Mesures de conductivités

A. Généralités sur la mesure d'une conductivité

Toutes les mesures de conductivités présentées par la suite sont effectuées dans des cellules inox de type swagelock®. L'électrolyte est placé entre deux électrodes métalliques en boîte à gants sous atmosphère d'argon comme le montre la figure 90.

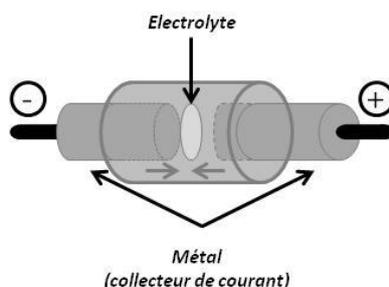


Figure 90: Montage en swagelock®

Une fois le montage effectué, l'ensemble est relié à un potentiostat. Le montage est présenté sur la figure 91. La cellule de mesure étant placée dans une étuve thermostatée, nous pouvons alors enregistrer le spectre d'impédance à différentes températures.

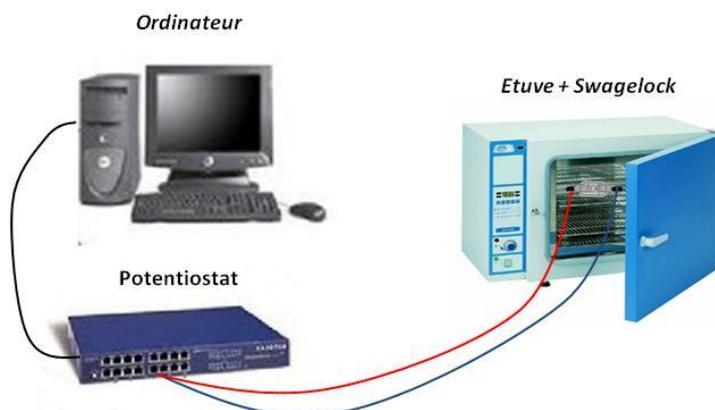


Figure 91: Montage pour la réalisation de spectre d'impédance

B. Rappel sur les notions de base de la spectroscopie d'impédance électrochimique : application à l'étude de la conductivité ionique

La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique est une méthode utilisée pour caractériser les phénomènes capacitifs et résistifs de matériaux¹²¹. Les phénomènes capacitifs représentent des phénomènes d'interfaces (ex : électrode - électrolyte), les phénomènes résistifs représentent, quant à eux, des phénomènes de transport (exceptés les phénomènes de diffusion).

Ces mesures sont effectuées en imposant une variation de tension sinusoïdale ΔE à une cellule électrochimique autour d'une tension E_c .

Un domaine, dit de linéarité, doit être vérifié, par la mesure d'une variation sinusoïdale de courant en cas d'applications de variations sinusoïdales de potentiel. Dans les phénomènes électrochimiques, la relation entre le courant et le potentiel n'est pas linéaire (figure 92).

Afin d'obtenir cette linéarité, il est nécessaire d'appliquer une faible amplitude de ΔE . L'excitation en potentiel à la pulsation ω (la pulsation étant $2\pi f$, dont f est la fréquence) donne alors une réponse en courant à la même fréquence.

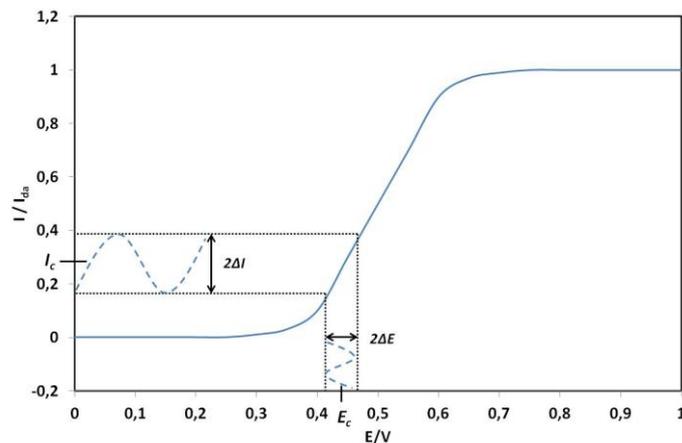


Figure 92: Réponse linéaire en courant à une excitation sinusoïdale en potentiel de faible amplitude autour d'une valeur stationnaire E_c

Cependant, le courant est déphasé par rapport au potentiel. L'amplitude en courant et son déphasage ϕ permettent de déterminer l'impédance d'une cellule électrochimique. Les grandeurs associées peuvent être alors décrites par les deux équations suivantes :

$$E = E_c + \Delta E \sin \omega t$$

$$I = I_c + \Delta I \sin (\omega t + \phi)$$

Équations 27

avec ω la pulsation ($\omega = 2\pi f$, f étant la fréquence) et ϕ le déphasage entre les deux fonctions.

Or dans le cas d'une fonction sinusoïdale, ces fonctions peuvent s'écrire de la manière suivante :

$$\Delta E(t) = \Delta E \sin \omega t$$

$$\Delta I(t) = \Delta I \sin (\omega t + \phi)$$

Équations 28

Dans le cas d'un circuit électrique ou d'un système électrochimique, la fonction de transfert (qui est le rapport des transformées de Laplace des variations des fonctions de sortie et d'entrée) entre le courant (fonction de sortie) et le potentiel (fonction d'entrée) s'appelle l'impédance Z du système et est définie dans le domaine de fréquence par :

$$\Delta \bar{E}(\omega) = Z(\omega) \Delta \bar{I}(\omega)$$

Équation 29

Le terme impédance fut utilisé la première fois par Olivier Heaviside en 1886. Il vient de l'anglais *to impede* qui signifie retenir ou faire obstacle à. Ce verbe a lui-même pour origine latine le verbe *impedire* qui veut dire entraver.

L'impédance de l'interface électrochimique $Z(\omega)$ est un nombre complexe qui peut être représenté dans différentes coordonnées :

- Coordonnées polaires : $Z(\omega) = |Z| \exp j\phi$
- Coordonnées cartésiennes : $Z(\omega) = \text{Re } Z + j \text{Im } Z$

Z peut donc être représenté dans le plan complexe : soit en fonction de son module $|Z|$ et de son angle de phase ϕ , soit en fonction de sa partie réelle Z' (ou $\text{Re } Z$) et de la partie imaginaire Z'' (ou $-\text{Im}Z$) avec $j^2 = -1$. Ces différentes grandeurs peuvent être reliées entre elles par les relations suivantes.

$$\begin{aligned}Z &= Z' + jZ'' \\Z' &= |Z| \cdot \cos \phi \\Z'' &= |Z| \cdot \sin \phi \\|Z|^2 &= Z'^2 + Z''^2\end{aligned}$$

Équations 30

Tout électrolyte peut être représenté par un circuit équivalent qui permet de simuler la réponse que celui-ci aura à l'application d'un potentiel. Ces circuits sont composés de deux éléments : la résistance et la capacité.

- Concernant la résistance, en régime sinusoïdal, on observe une généralisation de la loi d'ohm telle que $\Delta E = Z \cdot \Delta I$. Il est important de noter que cette valeur d'impédance est indépendante de la valeur de la pulsation et donc de la fréquence appliquée.

- Pour la capacité, il s'agit d'une généralisation de la loi $i = C \frac{d(u)}{d(t)}$ en régime sinusoïdal. La valeur de l'impédance d'une capacité est $Z = \frac{1}{jC\omega}$. Celle-ci varie donc avec la fréquence.

De manière générale, un électrolyte solide peut être modélisé par le circuit équivalent schématisé en figure 93¹²¹.

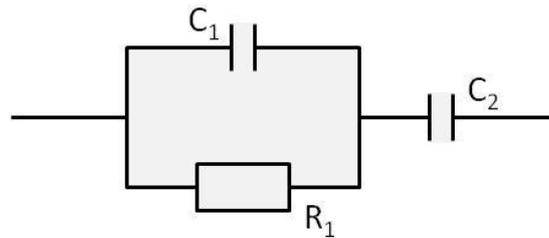


Figure 93: Schéma de circuit équivalent pour un matériau conducteur

Si on considère uniquement la résistance et la capacité en parallèle, l'impédance de l'ensemble est telle que :

$$\frac{1}{Z_1} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{j\omega C_1}$$

Équation 31

Soit :

$$Z_1 = \frac{R_1}{1 + j\omega R_1 C_1}$$

Équation 32

Il est alors possible de déterminer l'impédance totale du circuit équivalent telle que :

$$Z_T = Z_1 + Z_2$$

$$Z_T = \frac{R_1}{1 + j\omega R_1 C_2} + \frac{1}{j\omega C_2}$$

Équation 33

Selon cette équation 33, en fonction de la valeur de fréquence, l'impédance Z_T sera soit proche de la valeur de la résistance et/ou de la capacité. Par exemple, une haute fréquence donne $Z_T \approx R_1$. De même, lorsque la partie imaginaire de l'impédance du matériau Z'' tend vers l'infini, cela met en évidence l'aspect uniquement capacitif du matériau et donne accès à la capacitance.

Expérimentalement, deux types de tracé sont couramment utilisés pour décrire ces relations :

- le premier est le diagramme de Nyquist¹²¹ : ce tracé est fait dans le plan complexe avec en ordonnée la partie imaginaire $-\text{Im}(Z)$ et en abscisse la partie réelle $\text{Re}(Z)$. Il s'agit du tracé le plus couramment utilisé, notamment pour déterminer une résistance comme nous verrons par la suite.

- le second est le diagramme de Bode¹²¹. Il permet d'observer les variations de $|Z|$ ou de ϕ avec la fréquence. Il est aussi possible d'observer par cette manière les variations des parties réelles et imaginaires avec la fréquence.

Le diagramme de Nyquist de l'impédance est montré sur la figure 94.

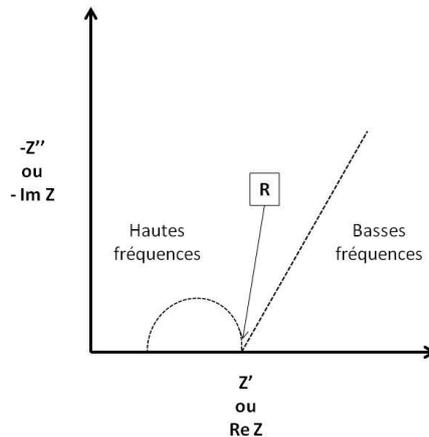


Figure 94: Exemple de diagramme de Nyquist

Le diagramme obtenu peut être divisé en deux parties : un demi-cercle, correspondant aux fréquences les plus élevées, et une droite, apparaissant aux basses fréquences. Le demi-cercle est caractéristique de la conductivité propre du matériau étudié. A ce niveau de fréquences, les impédances des autres phénomènes liés aux électrodes et aux accumulations de charges sont négligeables. Ces phénomènes ne sont observés qu'à basses fréquences et apparaissent sous la forme d'une droite. Le diagramme de Bode se trace en fonction de la fréquence ; il permet de déterminer l'impédance réelle ou le déphasage (figure 95).

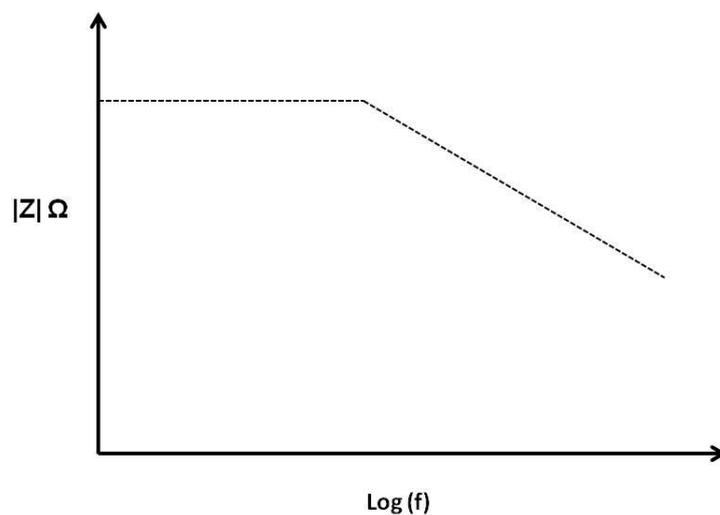


Figure 95: Exemple de diagramme de Bode pour déterminer l'impédance réelle

Déterminer la résistance d'un matériau ne permet pas de connaître immédiatement la conductivité du matériau. En effet, la valeur de la résistance d'un matériau va changer en fonction de l'épaisseur et de la surface de l'échantillon étudié.

Cette valeur doit donc être normée pour déterminer la résistivité (équation 34), ou la conductivité (équation 35), du matériau, qui, elles sont des grandeurs intensives, indépendantes de la surface ou de l'épaisseur de l'échantillon étudié.

$$\rho = R \cdot \frac{S}{e}$$

Équation 34

avec ρ la résistivité du matériau ($\Omega \cdot \text{cm}$), S la surface de l'échantillon en cm^2 , e l'épaisseur de l'échantillon en cm et R la valeur de la résistance du matériau mesurée par impédance.

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

Équation 35

avec σ la conductivité en S/cm et ρ la résistivité en $\Omega \cdot \text{cm}$

3. Mesures de conductivités des électrolytes

A. Spectrométrie d'impédance à différentes températures

Pour mesurer une conductivité, il est nécessaire de mesurer la résistance des matériaux sur une gamme de température, qui sera dans notre cas comprise entre 30 et 90°C.

Comme il a été expliqué dans le paragraphe précédent, à partir des valeurs de la résistance, de l'épaisseur et la surface de l'échantillon, on peut obtenir la conductivité à chaque température. Or l'électrolyte étant compressé dans la cellule swagelock, l'épaisseur et la surface sont constantes pendant l'ensemble de l'étude.

L'évolution de la valeur de conductivité sera donc directement proportionnelle à l'évolution de la résistance (figure 96).

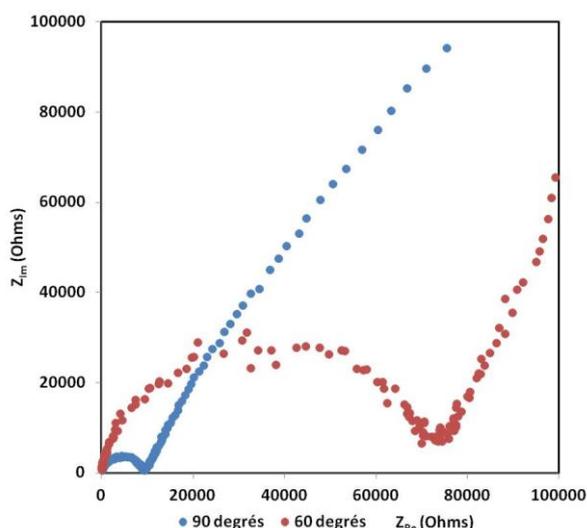


Figure 96: Evolutions des valeurs de résistance en fonction de la température

Ainsi, la figure 96 met en évidence la diminution de la valeur de la résistance (donc l'augmentation de la conductivité) au cours de l'étude d'un même électrolyte avec une augmentation de la température de 60 °C à 90 °C.

Les explications physico-chimiques de ce phénomène seront détaillées au cours de ce chapitre.

B. Effets du taux de sel de lithium et de la nature du sel

Pour rappel, voici les deux groupements immobilisés (figure 97).

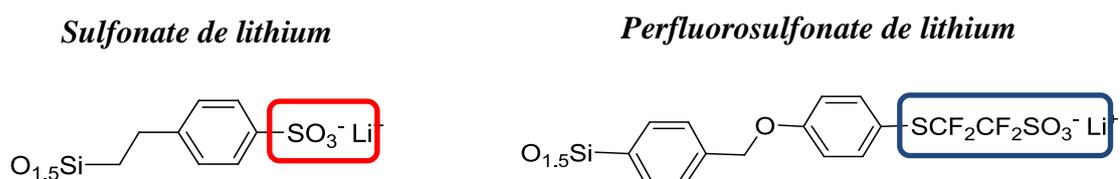


Figure 97: Rappels des précurseurs immobilisés

La figure 98 montre l'évolution de la conductivité en fonction de la température pour différents ratio EO/Li pour l'électrolyte *sulfonate de lithium*.

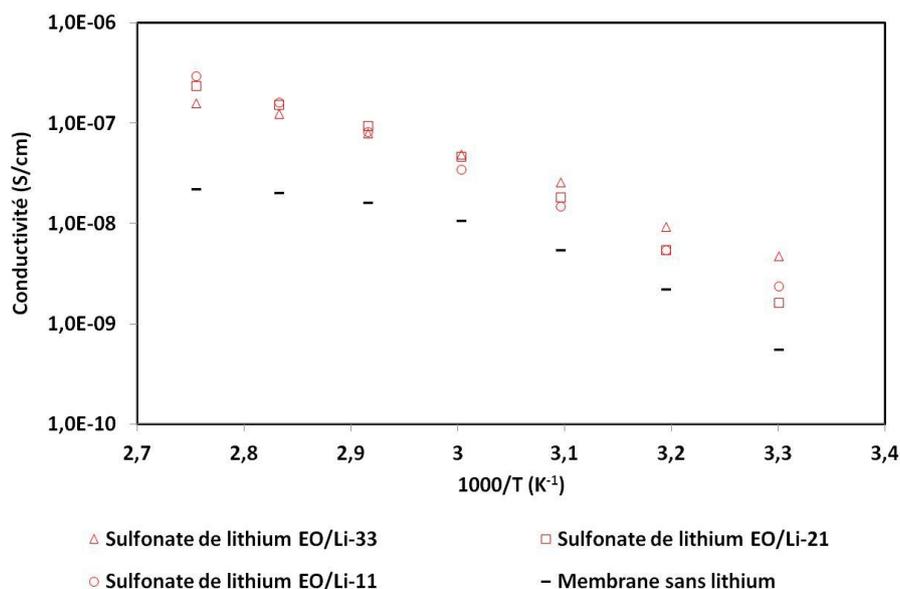


Figure 98: Mesures de conductivité de membranes modifiées avec du sulfonate de lithium en fonction de la température

Avant de discuter les résultats obtenus, il est nécessaire d'indiquer que les valeurs présentées sur le graphique ci-dessus sont les valeurs moyennes de séries de trois mesures effectuées à différentes températures. Le tableau 19 donne une évaluation des incertitudes. Les incertitudes les plus grandes sont obtenues pour les membranes ayant le moins de lithium et à basse température.

Tableau 19: Valeurs moyennes et incertitudes des conductivités (S/cm) pour les électrolytes à base de sulfonate de lithium

	EO/Li -33	EO/Li -21	EO/Li -11
30 °C	$4,8E^{-9} \pm 3,2E^{-9}$	$1,6E^{-9} \pm 7,8E^{-10}$	$2,4E^{-9} \pm 6,0E^{-11}$
60 °C	$4,9E^{-8} \pm 4,1E^{-8}$	$4,6E^{-8} \pm 1,5E^{-8}$	$3,5E^{-8} \pm 5,2E^{-9}$
90 °C	$1,6E^{-7} \pm 1,1E^{-7}$	$2,4E^{-7} \pm 6,7E^{-8}$	$2,9E^{-7} \pm 3,6E^{-8}$

La première observation est celle de la faiblesse des conductivités obtenues. En effet, la meilleure conductivité obtenue à 60 °C est de $4,9 \cdot 10^{-8}$ S/cm pour un ratio EO/Li-33. De plus, il est frappant de voir que le taux de lithium affecte peu la conductivité. Par ailleurs, il est à noter que les membranes modifiées avec du sulfonate de lithium issues des synthèses en «une étape» ou «deux étapes» ont des conductivités équivalentes (cf annexe 4).

Ces faibles valeurs peuvent s'expliquer par l'unique contribution des ions lithium à la conductivité. De plus, les sels phénylsulfonates n'ont pas une constante de dissociation t élevée, ce qui limite encore plus la conductivité.

Enfin, il est important de discuter de la contribution des protons à la conduction. En effet, les spectres RMN ^{29}Si phase solide ont montré la présence de groupements silanols résiduels au sein des électrolytes. La mesure de conductivité d'une membrane sans lithium permet de déterminer leur contribution. Nous avons vu qu'en l'absence de lithium le taux de condensation de la membrane est plus faible, ce qui correspond à un nombre de protons plus important ; cependant nous constatons sur la Figure 100 que cette membrane conduit dix fois moins qu'une membrane modifiée avec du sulfonate de lithium.

L'étude de la membrane single-ion de type sulfonate de lithium permet de valider le concept sans pour autant démontrer des conductivités élevées, telles que celles qu'on peut trouver dans les copolymères à blocs⁶⁷ ($1,3 \cdot 10^{-5}$ S/cm à 60 °C). Pour améliorer ces conductivités, des membranes modifiées avec un perfluorosulfonate de lithium ont été préparées. Pour rappel, ce type de sel est normalement plus dissocié qu'un sulfonate de lithium de par la présence des groupements électroattracteurs fluorés³⁴. Les conductivités mesurées à différentes températures avec le sel perfluorosulfonate de lithium ont été comparées à celles obtenues avec le sulfonate de lithium (figure 99).

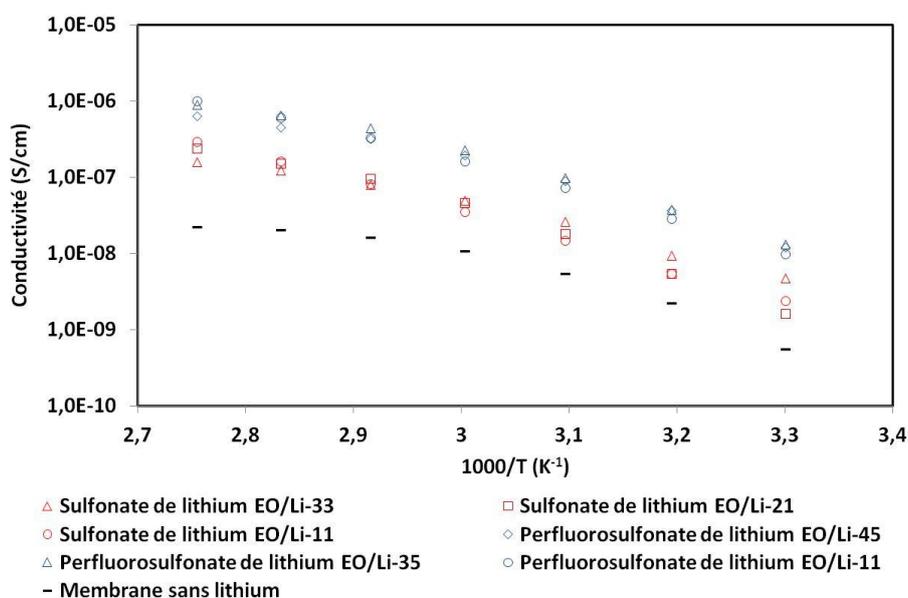


Figure 99: Influence de la dissociation des sels de lithium sur les mesures de conductivité en température

Les valeurs indiquées sont des moyennes obtenues sur plusieurs mesures (tableau 20).

Tableau 20: Conductivités moyennes et incertitudes (S/cm) des électrolytes perfluorosulfonate de lithium

	EO/Li-45	EO/Li-35	EO/Li-11
30 °C	$7,8E^{-9} \pm 3,8E^{-10}$	$1,3E^{-8} \pm 1,5E^{-9}$	$9,8E^{-9} \pm 3,7E^{-9}$
60 °C	$1,4E^{-7} \pm 4,1E^{-8}$	$2,3E^{-7} \pm 1,0E^{-7}$	$1,6E^{-7} \pm 1,2E^{-8}$
90 °C	$4,8E^{-7} \pm 1,8E^{-7}$	$8,9E^{-7} \pm 5,3E^{-7}$	$9,9E^{-7} \pm 3,4E^{-7}$

Ici encore, les valeurs de la conductivité sont à peu près indépendantes du taux de lithium. Bien que ces valeurs soient un peu meilleures que celles obtenues avec le sulfonate de lithium, elles restent toujours faibles par rapport à la littérature ($2,3 \cdot 10^{-7}$ S/cm contre $1,6 \cdot 10^{-5}$ S/cm à 60 °C). La dissociation du sel de lithium ne semble donc pas avoir d'impact majeur sur la conductivité.

La conductivité ne semble donc être limitée ni par la dissociation du sel de lithium, ni par le taux de lithium, mais plutôt par la structure de nos membranes. Nos membranes électrolytes étant parfaitement amorphes, la faible conductivité ne peut être attribuée à la cristallinité du polymère.

Il faut se pencher sur la structure hybride PEO-OSS, où la réticulation à chaque bout de chaîne par un agrégat oligosilsesquioxane limite les mouvements de la chaîne polymère, qui de plus est d'une longueur relativement faible (23 motifs).

C. Corrélations entre l'état caoutchoutique des matériaux et le modèle Vogel-Tamman-Fulcher

La structure des matériaux peut être analysée par WAXS et DMA. Les études WAXS (figure 100) ont mis en évidence un halo amorphe pour des manipulations faites à 22 °C (295 K), alors que la DMA (figure 101) a confirmé l'absence de pic de fusion dans la gamme de température allant de l'ambiante à 80 °C. Les électrolytes sont donc entièrement amorphes.

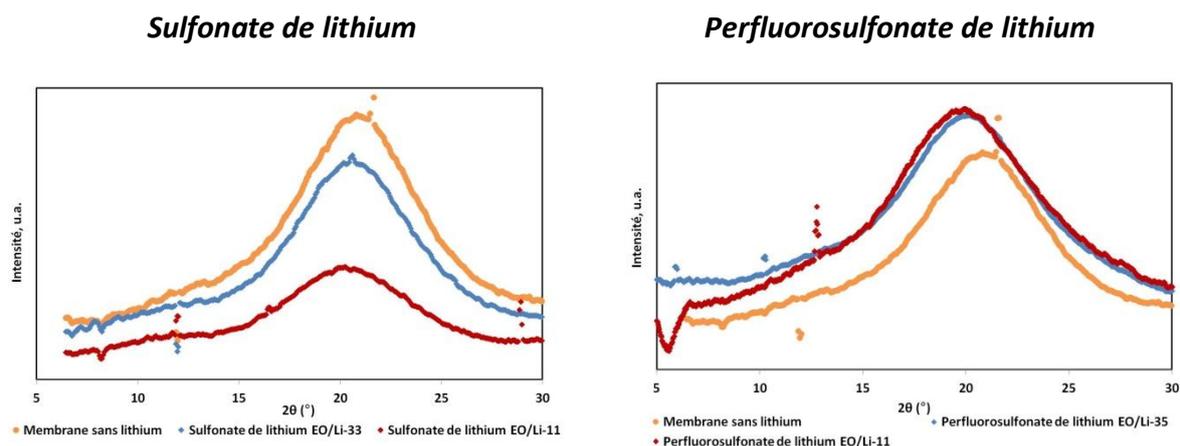


Figure 100: Rappels des études WAXS des électrolytes étudiés en conductivité

Les analyses DMA et DSC ont par ailleurs confirmé des T_{α} et T_g inférieures à 0 °C. L'étude de conductivité entre 30 et 90 °C se fait donc dans la zone de comportement caoutchoutique.

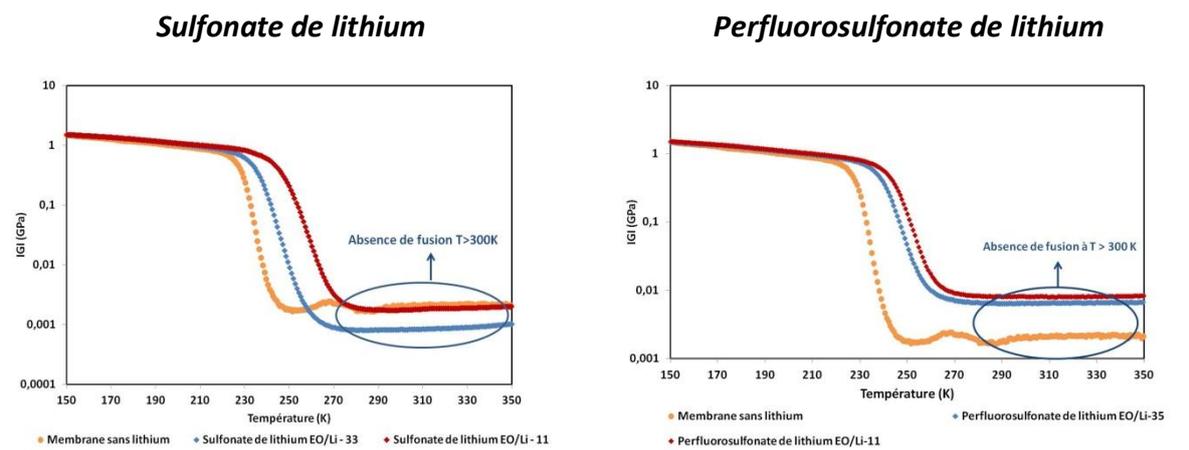


Figure 101: Rappels des études DMA des électrolytes étudiés en conductivité

A une température supérieure à la température de la transition vitreuse, le matériau est dans un état élastomère dont le comportement à l'échelle microscopique est celui d'un liquide visqueux¹²². Dans le cas d'un électrolyte PEO contenant des sels de lithium, la configuration des chaînes polymères autour du cation change à chaque instant tout en formant une couronne de solvation autour de lui. D'après la littérature, la conduction se fait par un processus d'association dissociation³¹ associé aux mouvements locaux de plusieurs segments de la chaîne polymère, caractéristique du modèle Vogel-Tamman-Fulcher. C'est ce que nous allons vérifier par la suite.

D. Modèle VTF ou modèle Arrhenius ?

L'étude de la littérature^{33, 123} fait apparaître deux régimes de conductivité ionique qui vont dépendre de la structure du polymère. Le premier modèle est celui d'Arrhenius, où le transport est activé thermiquement, alors que dans le second, dit de Vogel-Tamman-Fulcher (VTF), le transport est thermiquement assisté par le mouvement de la chaîne polymère.

De manière simplifiée, à une température inférieure à la T_g , on parle de conduction par transport activé. Les porteurs de charge se déplacent dans un réseau vitreux considéré comme immobile à l'échelle de temps du saut de la charge. La conductivité suit la loi d'Arrhénius :

$$\sigma = \sigma_0 e^{\frac{-E_a}{kT}}$$

Équation 36

avec σ : la conductivité en $S.cm^{-1}$, σ_0 : le facteur pré-exponentiel en $S.cm^{-1}$, E_a : l'énergie d'activation en $J.mol^{-1}$, K : la constante de Boltzmann $1,38.10^{-23} J.K^{-1}$ et T : la température en K .

La courbe $\log(\sigma) = f(1000/T)$ qui relie la conductivité en fonction de la température est alors représentée par une droite dont la pente donne accès à l'énergie d'activation.

Au dessus de la T_g , le modèle Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) (équation 38) rend compte de l'évolution de la conductivité, en phase amorphe (ou élastomère), de complexes PEO contenant des sels alcalins³⁰. Le cation se déplace d'oxygène en oxygène par mouvement de la chaîne polymère. Ce n'est pas un transport activé, mais assisté.

$$\sigma = \frac{A}{\sqrt{T}} \exp \left[\frac{-B}{k(T-T_0)} \right].$$

Équation 37

Avec A un facteur pré exponentiel qui est relié à la concentration ionique en lithium¹²⁴ et B la pseudo énergie d'activation reliée à l'expression du volume libre, alors que la température T_0 est égale à la $T_g - 50$ °C et correspond à la température associée à l'entropie de configuration initiale du système¹²⁴.

Une première interprétation microscopique de la relation VTF a été développée par Cohen et Tumbull¹²⁵. Il s'agit du modèle du «volume libre», décrit comme le mouvement, de diffusion

des molécules, sans échange d'énergie. Ce modèle est basé sur le concept qu'un ion peut se déplacer à condition que le volume libre qui lui est adjacent soit supérieur à la taille de cet ion.

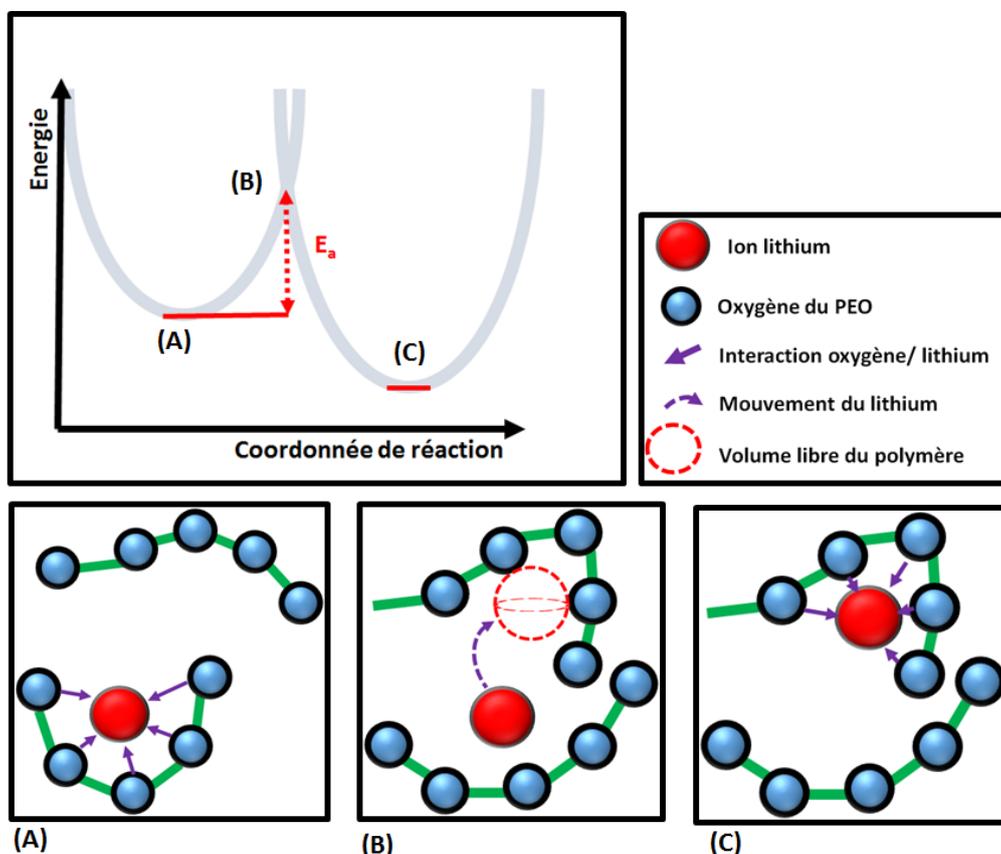


Figure 102: Principe du volume libre appliqué à des chaînes PEO pour le déplacement des ions lithium (figure inspirée de la référence³¹)

Dans le cas d'un complexe sel de lithium – polymère, les espèces ioniques sont supposées être parfaitement dissociées, c'est-à-dire n'interagissant pas entre elles, et être complètement solvatées par la chaîne macromoléculaire.

Le déplacement local de l'ion solvaté autour de sa position d'équilibre dans le réseau polymère est défini dans une entité de volume (V) qui augmente avec la température. Au-dessus de la température T_0 (température de transition vitreuse idéale), le volume libre V_f peut être déterminé par la relation suivante :

$$V_f = V - V_0$$

Équation 38

avec V_0 : le volume spécifique de l'ion dû à sa taille, et V : le volume de l'ion prenant en compte ses vibrations et son expansion thermique.

Pour $T = T_0$, $V = V_0$; il n'y a donc pas de volume libre.

La dépendance du volume libre en fonction de la température peut s'exprimer simplement :

$$V_f = \alpha V (T - T_0)$$

Équation 39

où α est le coefficient d'expansion thermique du volume libre.

Le déplacement d'une espèce ionique le long d'une chaîne polymère nécessite la présence de ce volume libre. La figure 103 donne une représentation schématique du déplacement dans une chaîne polymère.

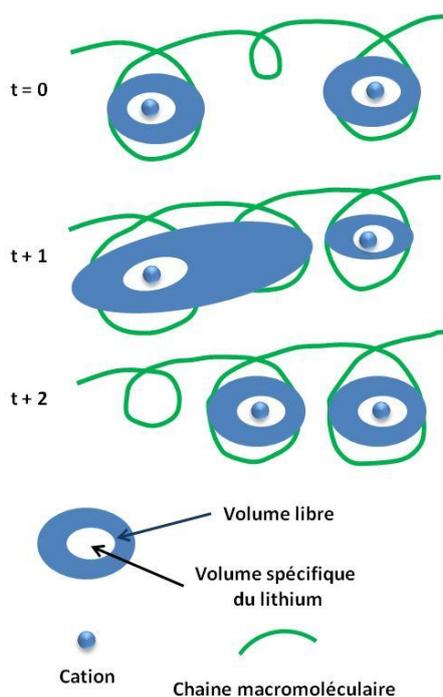


Figure 103: Interprétation schématique du volume libre¹²⁴

Suite aux descriptions de ces deux modèles, il est maintenant intéressant de voir quel régime régit la conductivité de nos électrolytes.

Les figures 104 et 105 représentent les ajustements des valeurs expérimentales de conductivité respectivement aux modèles d'Arrhenius et de VTF dans le cas des électrolytes obtenus avec le sulfonate de lithium. Pour chaque ratio représenté et chaque température, il est indiqué les points représentatifs des valeurs extrêmes des conductivités, ainsi que la courbe de tendance tracée à partir des valeurs moyennes de conductivité.

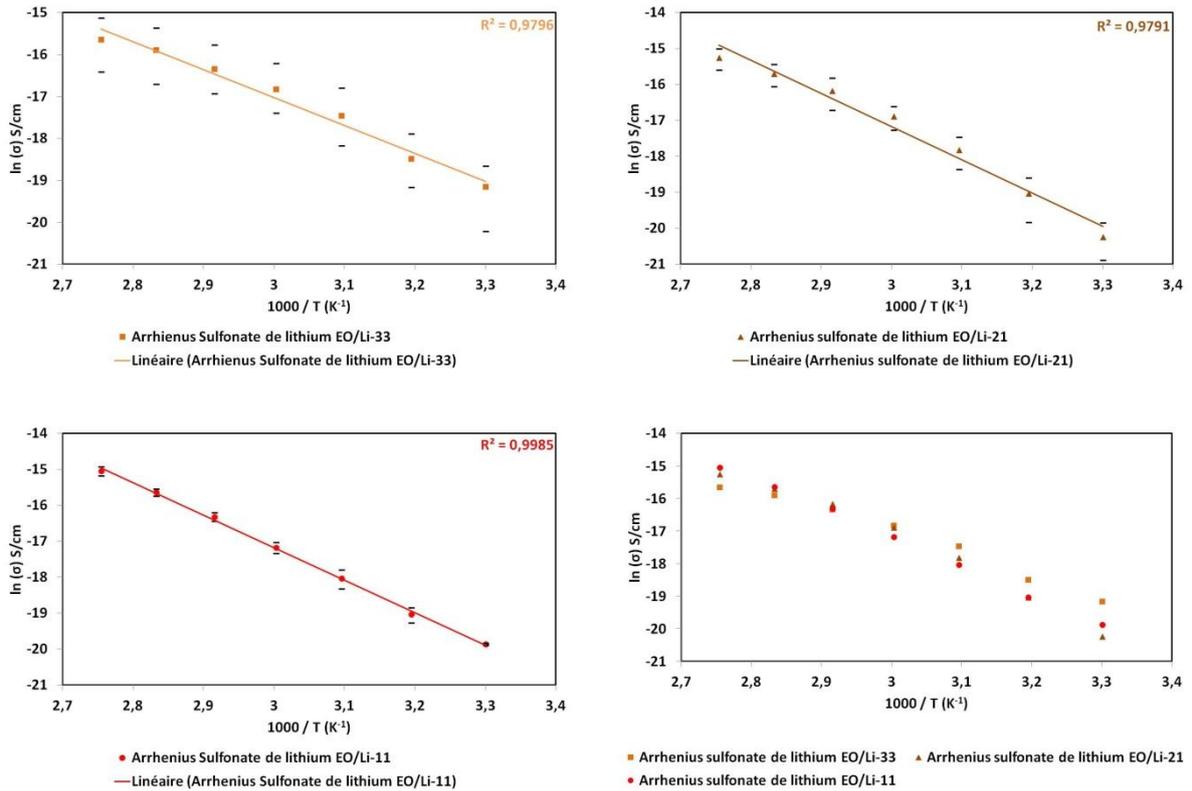


Figure 104: Ajustements des valeurs expérimentales des électrolytes sulfonate de lithium selon le modèle Arrhenius

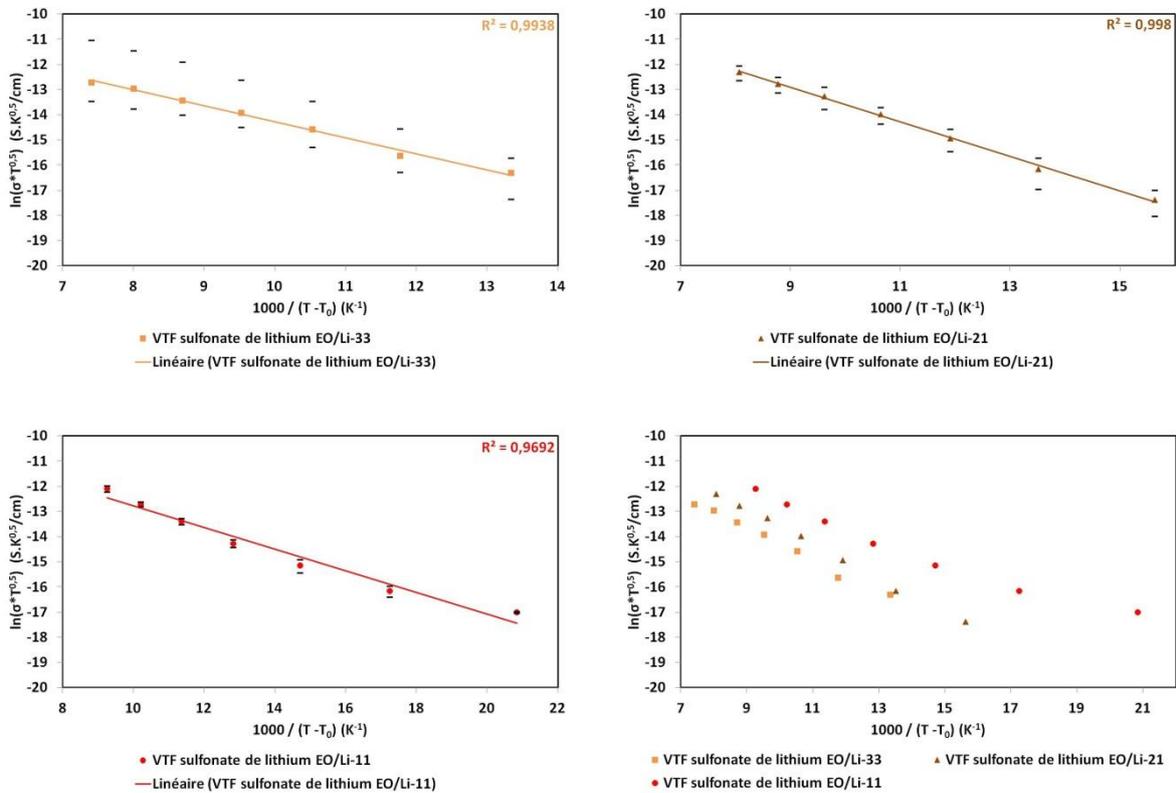


Figure 105: Ajustements des valeurs expérimentales des électrolytes sulfonate de lithium selon le modèle VTF

Les deux séries de figures mettent en évidence la difficulté qu'il y a de trancher dans ce cas entre les deux régimes. En effet, quel que soit le modèle, le coefficient de corrélation R^2 des ajustements est très proche de 1, et il varie peu en fonction du taux de lithium, comme le montre le tableau suivant :

Tableau 21: Valeurs des coefficients de corrélation pour les deux ajustements effectués sur les mesures de conductivité des électrolytes sulfonate de lithium

	EO/Li 33	EO/Li 21	EO/Li 11
R^2 VTF	0,994	0,998	0,969
R^2 Arrhenius	0,979	0,979	0,999

Les mêmes études ont été menées sur les membranes électrolytes modifiées avec le perfluorosulfonate de lithium (figures 106 et 107).

Des observations similaires ont pu être faites. Il est en effet de nouveau difficile de déterminer précisément la loi qui régit les conductivités, à partir des valeurs du coefficient de corrélation R^2 (tableau 22).

Tableau 22: Valeurs des coefficients de corrélation pour les électrolytes perfluorosulfonate de lithium

	EO/Li 45	EO/Li 35	EO/Li 11
R^2 VTF	0,995	0,997	0,977
R^2 Arrhenius	0,968	0,979	0,995

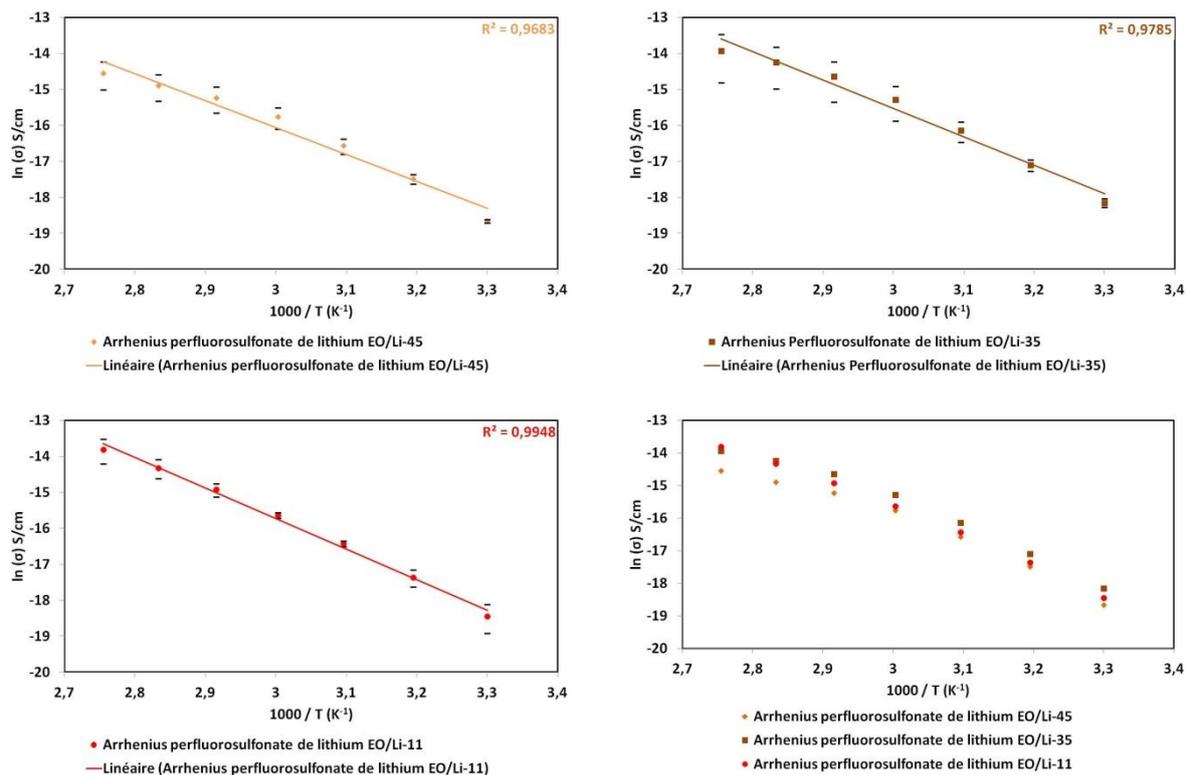


Figure 106: Ajustements des valeurs expérimentales des électrolytes perfluorosulfonate de lithium selon le modèle Arrhenius

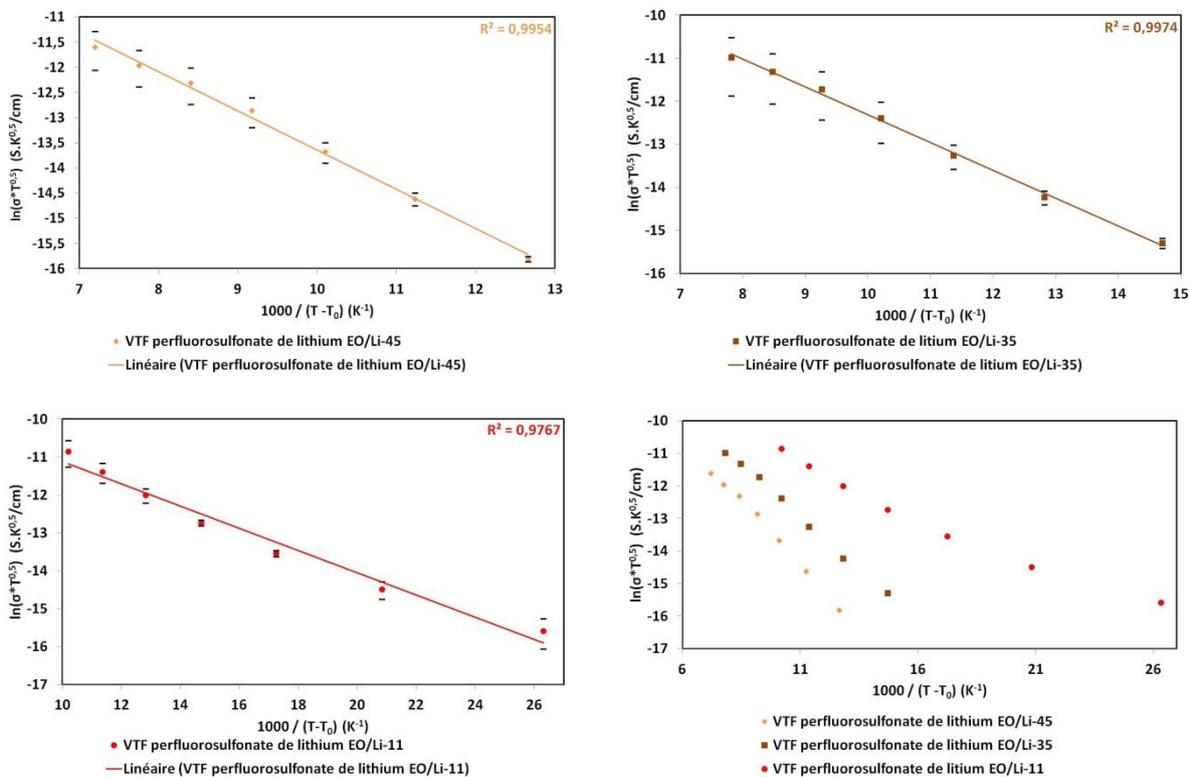


Figure 107: Ajustements des valeurs expérimentales des électrolytes perfluorosulfonate de lithium selon le modèle VTF

De plus, dans la quasi-totalité des cas, la courbe de tendance se situe à l'intérieur des intervalles de mesure quelque soit le modèle utilisé.

Une analyse plus visuelle que statistique des tracés permet néanmoins de faire les observations suivantes:

- Pour le ratio EO/Li-11 (taux de lithium élevé), les ajustements selon le régime Arrhenius conduisent à des droites quasi-parfaites, alors que lors des ajustements VTF, on constate un léger changement de pente pour les basses températures ($T = 30\text{ °C}$).

- Pour des ratios inférieurs en taux de lithium, l'effet inverse est observé. Les ajustements selon le régime VTF mettent en avant des droites quasi-parfaites, alors que lors des ajustements selon le régime Arrhenius, on constate un léger changement de pente, mais cette fois-ci à hautes températures ($T > 70\text{ °C}$).

Il est intéressant de réfléchir à cette difficulté que nous rencontrons pour déterminer le régime qui régit les conductivités de ces matériaux nanocomposites. Les mesures sont effectuées à une température supérieure à 30 °C , au-dessus de la T_g donc, sur des électrolytes amorphes et caoutchoutiques, comme il a été montré précédemment par WAXS, DSC et DMA. Les chaînes polymères sont donc censées être suffisamment mobiles pour accompagner le mouvement du lithium et répondre à un régime de type VTF. Néanmoins, les domaines oligosiloxanes formés à chaque bout de chaîne PEO sont peu mobiles et on peut imaginer que par leur inertie, ils diminuent localement la mobilité des chaînes polymères jusqu'à créer des chemins de conductivité régis par la loi d'Arrhenius. En d'autres termes, le composant organique de nos matériaux hybrides serait à l'origine de chemins de conductivité régis par le modèle VTF, notamment par la présence de volume libre, alors que le composant inorganique OSS à chaque bout des chaînes polymères de courte taille aurait tendance à donner un caractère rigide renvoyant au modèle d'Arrhenius.

Ce phénomène pourrait être encore accentué par la présence du lithium. Un taux de lithium élevé va créer une réticulation physique supplémentaire, qui va limiter encore plus la mobilité des chaînes, et donc rigidifier le réseau. Ce phénomène pourrait expliquer l'incurvation des droites à basses températures lors des ajustements selon le régime VTF pour les ratios EO/Li-11 des électrolytes sulfonate et perfluorosulfonate de lithium.

Pour conclure cette discussion, il est intéressant de déterminer les énergies d'activation pour nos électrolytes.

Tableau 23: Valeurs des énergies d'activations des électrolytes sulfonate de lithium

	DSC		VTF		Arrhenius	
	T _g (°C)	T _g / T ₀	B (J/mol)	B (eV)	A (S.cm ⁻¹ .K ^{-1/2})	Ea (kJ/mol)
EO / Li – 33	-45	1,29	12 000	0,124	6,75.10 ⁻³	55
EO / Li – 21	-34	1,27	14 200	0,147	3,77.10 ⁻³	76
EO / Li - 11	-18	1,23	11 000	0,114	6,67.10 ⁻⁴	75

On peut remarquer que les énergies d'activation calculées (tableaux 23 et 24) sont du même ordre de grandeur pour les différents taux de lithium, avec les deux types de sel. Ce résultat semble confirmer que la conductivité ne dépend pas du taux de lithium, mais est plutôt limitée par la faible mobilité des chaînes PEO. Par ailleurs, les valeurs de B (modèle de VTF) sont plus faibles pour les électrolytes de type perfluosulfonate que pour ceux de type sulfonate, ce qui est conforme aux résultats de la RMN qui avaient montré des taux de condensation plus faibles pour les électrolytes de type perfluorosulfonate que pour les sulfonates.

Tableau 24: Valeurs des énergies d'activation des électrolytes perfluorosulfonate de lithium

	DSC		VTF		Arrhenius	
	T _g (°C)	T _g / T ₀	B (J/mol)	B (eV)	A (S.cm ⁻¹ .K ^{-1/2})	Ea (kJ/mol)
EO / Li - 45	-48	1,28	14 000	0,145	1,33.10 ⁻³	71
EO / Li – 35	-38	1,26	15 000	0,153	1,41.10 ⁻³	65
EO / Li - 11	-8	1,24	9 000	0,091	1,08.10 ⁻³	60

4. Effet de l'ajout de carbonate de propylène sur les propriétés conductrices des électrolytes formés

A. Méthode de gonflement utilisé

Les conductivités obtenues dans nos systèmes sont environ 100 fois plus faibles que les meilleures obtenues dans la littérature⁶⁷. En l'état actuel, ces systèmes ne sont pas compétitifs et il est nécessaire de les améliorer. Nous avons mis en évidence que la conductivité ionique de nos systèmes était davantage limitée par la mobilité des chaînes PEO

que par la quantité de lithium disponible. D'où l'idée d'améliorer cette mobilité des chaînes par ajout d'un solvant. Il est en effet tout à fait possible d'incorporer un solvant par gonflement de la membrane après le lavage au soxhlet, sans remettre en cause la nature single-ion de nos systèmes électrolytes¹²⁶.

La littérature rapporte l'utilisation de solvants très polaires, comme le carbonate de propylène (PC)^{28,62,70}. La polarité de celui-ci lui permet d'ailleurs d'être utilisé comme électrolyte liquide.

Les membranes ayant servi pour les mesures de conductivité à l'état sec sont donc placées 24h dans une solution de carbonate de propylène anhydre. Les membranes subissent une prise en masse importante (déterminée par différence de masses) de carbonate de propylène, qui décroît cependant avec le taux de lithium (tableau 25). Une des hypothèses pour expliquer ce phénomène est le rôle de réticulant du cation lithium par complexation avec plusieurs chaînes PEO.

Tableau 25: Prise en masse des électrolytes en carbonate de propylène

Membranes sulfonate de lithium				
	Membrane sans lithium	EO/Li-33	EO/Li-21	EO/Li-11
Prise en masse	150%	112%	40%	33%
Membranes perfluorosulfonate de lithium				
	Membrane sans lithium	EO/Li-45	EO/Li-35	EO/Li-11
Prise en masse	150%	130%	95%	38%

B. Effet du gonflement sur les conductivités en température : impact du taux de lithium et de la dissociation du sel de lithium

L'ajout du carbonate de propylène (PC) a un effet important sur la valeur de la conductivité comme le montrent les mesures obtenues sur les électrolytes type sulfonate de lithium (figure 108).

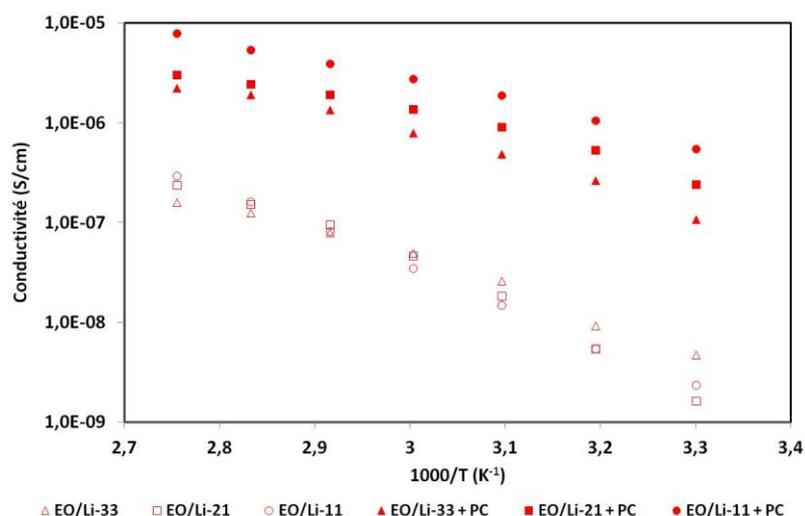


Figure 108: Influence de la présence du carbonate de propylène sur les conductivités des électrolytes sulfonate de lithium

Le gain de conductivité est important. Il est d'un facteur 20 pour un EO/Li-33 et d'un facteur 100 pour une membrane EO/Li-11 à 60 °C. La meilleure conductivité obtenue est alors de $4,6 \cdot 10^{-6}$ S/cm à 60 °C. Il est à noter que le gain de conductivité est beaucoup plus important à basse température (environ un facteur 100). De même, on observe une augmentation significative de la conductivité avec l'augmentation du taux de lithium. Ces deux dernières observations laissent supposer que la mobilité des chaînes n'est plus le facteur limitant de la conductivité du lithium dans les électrolytes.

Le tableau 26 montre une bonne reproductibilité des mesures; les valeurs de conductivité étant plus élevées, les erreurs relatives sont en effet plus faibles.

Tableau 26: Moyennes et incertitudes (S/cm) des conductivités des électrolytes sulfonate de lithium en présence de carbonate de propylène

	EO / Li - 33 + PC	EO / Li - 21 + PC	EO / Li - 11 + PC
30 °C	$1,6E^{-7} \pm 1,0E^{-7}$	$4,9E^{-7} \pm 3,5 E^{-7}$	$4,6E^{-7} \pm 7,8 E^{-8}$
60 °C	$8,3E^{-7} \pm 4,1 E^{-7}$	$2,5E^{-6} \pm 1,7 E^{-6}$	$4,6E^{-6} \pm 2,5 E^{-6}$
90 °C	$4,6E^{-6} \pm 7,8 E^{-8}$	$3,0E^{-6} \pm 2,8 E^{-7}$	$7,8E^{-6} \pm 4,5 E^{-7}$

Les mêmes observations ont été effectuées sur les électrolytes où le sel immobilisé est le perfluorosulfonate de lithium (figure 109).

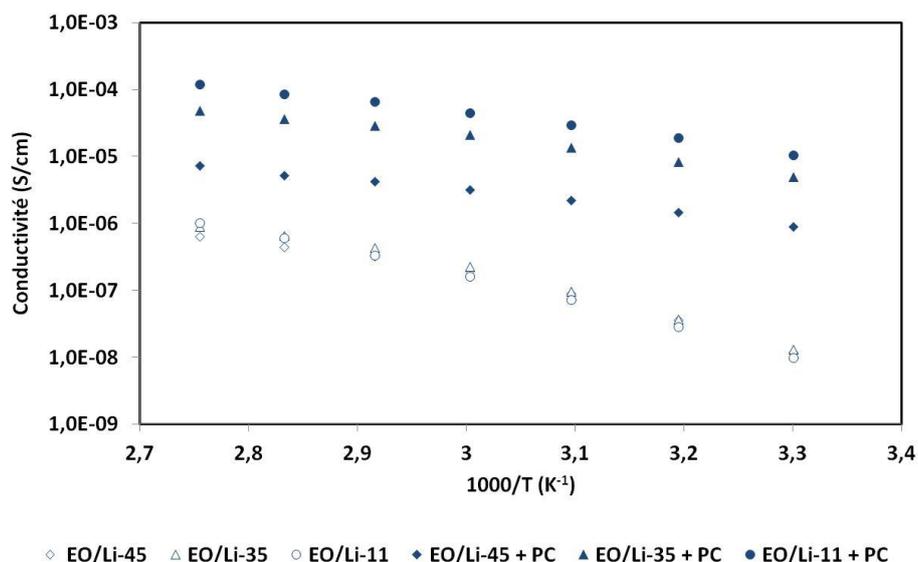


Figure 109: Influence de la présence de carbonate de propylène sur les conductivités des membranes perfluorosulfonate de lithium

Tableau 27: Valeurs moyennes et incertitudes (S/cm) des conductivités des électrolytes perfluorosulfonate de lithium en présence de carbonate de propylène

	EO / Li - 45 + PC	EO / Li - 35 + PC	EO / Li - 11 + PC
30 °C	$1,9E^{-7} \pm 4,2 E^{-8}$	$6,0E^{-6} \pm 2,6 E^{-7}$	$1,0E^{-5} \pm 8,0 E^{-7}$
60 °C	$1,0E^{-6} \pm 3,1 E^{-7}$	$1,1E^{-5} \pm 5,6 E^{-7}$	$4,5E^{-5} \pm 2,1 E^{-6}$
90 °C	$3,1E^{-6} \pm 1,4 E^{-6}$	$4,8E^{-5} \pm 2,3 E^{-6}$	$1,2E^{-4} \pm 6,6 E^{-6}$

La meilleure conductivité obtenue après gonflement avec le carbonate de propylène est de $4,5 \cdot 10^{-5}$ S/cm à 60 °C (tableau 27).

Les gains de conductivité par ajout de carbonate de propylène sont de l'ordre d'une décade pour EO/Li-45 et d'un facteur 250 pour EO/Li - 11 ; ils sont donc plus importants que dans le cas du sulfonate de lithium (de l'ordre de trois décades pour le perfluorosulfonate de lithium et de deux pour le sulfonate de lithium à 30 °C).

Cette dernière observation est à mettre en relation avec la meilleure dissociation du perfluorosulfonate de lithium (figure 110).

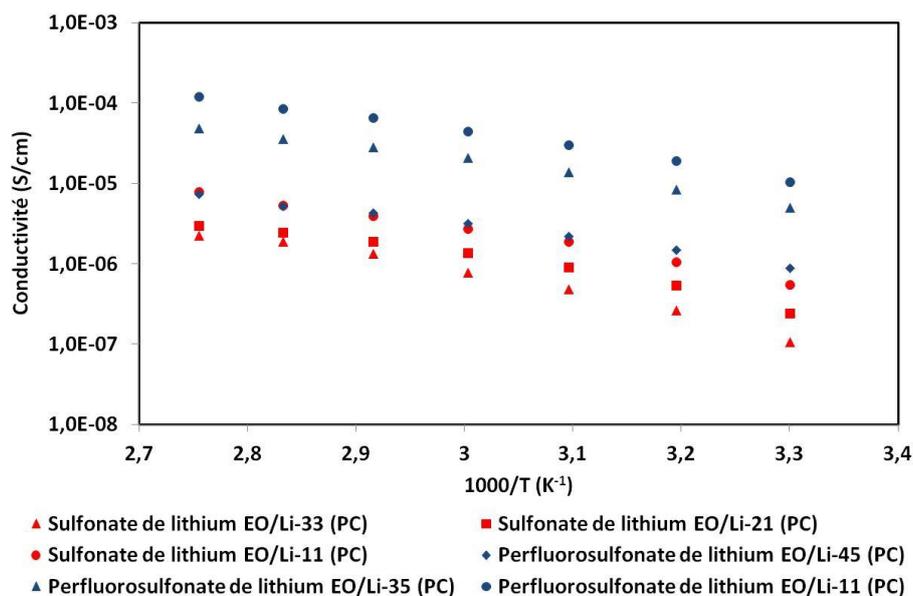


Figure 110: Influence de la dissociation du sel de lithium sur les électrolytes gonflés en carbonate de propylène

Pour conclure, le gonflement par un solvant polaire de type carbonate permet un gain de conductivité très important, tout en maintenant des propriétés mécaniques plutôt intéressantes puisque ces membranes restent très manipulables.

Un seul essai de DMA a pu être effectué sur des électrolytes gonflés au carbonate de propylène. Il s'agit de l'électrolyte sulfonate de lithium EO/Li-33.

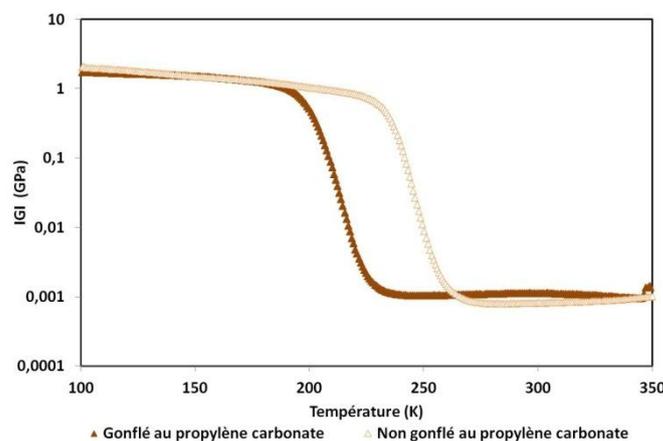


Figure 111: Etude mécanique de l'effet du propylène carbonate sur l'électrolyte sulfonate de lithium EO/Li-33

Cet essai montre des modules caoutchoutiques comparables pour des échantillons gonflés ou non en carbonate de propylène. Le carbonate de propylène ne semble pas avoir d'impact sur

les modules mécaniques. On peut cependant noter son effet sur l'évolution de la température transition vitreuse. Ce point sera abordé ultérieurement.

Malheureusement, par manque de temps il n'a pas été possible de vérifier l'évolution des modules en présence de carbonate de propylène sur d'autres électrolytes.

C. Le carbonate de propylène: gélifiant ou plastifiant ?

Nous avons pu nous rendre compte au cours du paragraphe précédent de l'effet positif de l'ajout du carbonate de propylène sur la conductivité ionique sur toute la gamme de température. Il est intéressant de discuter du rôle du carbonate de propylène. La littérature caractérise ces systèmes à base de PEO gonflé avec du carbonate comme des électrolytes associant les propriétés mécaniques d'un solide et les mobilités ioniques d'un liquide ; elle les désigne indifféremment comme « gel polymer electrolyte » ou « plasticized polymer electrolyte »¹²⁷. Certains auteurs distinguent néanmoins l'effet « gélifiant » de l'effet plastifiant¹²⁸. Ainsi un solvant aurait un effet gélifiant s'il interagissait davantage avec le cation lithium qu'avec le polymère, alors qu'inversement, il aurait un effet plastifiant. Même si les deux schémas de la figure 112 présupposent que le solvant est miscible avec les chaînes macromoléculaires et modifie donc leurs interactions (rôle plastifiant), et que le terme de gel est approprié dans les deux cas, dans la mesure où le taux de réticulation est suffisant, ces deux schémas permettent de rationaliser l'influence du solvant sur la conductivité cationique dans les systèmes PEO. Deux facteurs clés interviennent : la compétition entre le solvant et les chaînes PEO dans la dissociation et la solvataion du cation lithium d'une part, la mobilité accrue des chaînes (abaissement de la T_g) d'autre part.

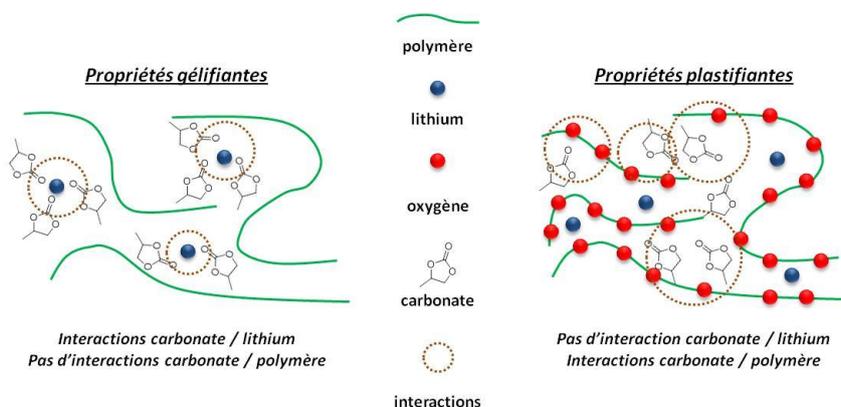


Figure 112: Effet gélifiant vs effet plastifiant

Dans le cadre des électrolytes tout solide, la conductivité ionique totale est déterminée par la dissociation du sel et la mobilité ionique des charges. Ces deux facteurs sont gouvernés par la constante diélectrique du polymère, mais aussi par la nature et la viscosité du plastifiant utilisé, comme cela a été décrit dans les travaux de Lee et al.^{70, 129}.

La valeur de la constante diélectrique ϵ_r est particulièrement importante et correspond à :

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon_{matériau}}{\epsilon_{vide}}$$

Équation 40

En cas de faible dissociation du sel électrolyte, une paire d'ions ne contribue pas à la conductivité ionique. La constante diélectrique du milieu joue un rôle primordial dans la séparation des charges^{57, 59}. Il est donc nécessaire que la constante diélectrique du plastifiant soit supérieure à celle de la matrice polymère (tableau 28) :

Tableau 28: Valeurs des constantes diélectriques de différents solvants

	Poly (éthylène glycol)	Propylène carbonate	Ethylène carbonate
ϵ_r	5 à 25 °C ⁵⁷	64 à 25 °C ⁵⁹	89 à 44 °C ⁵⁹

Des études par spectroscopie infra-rouge ont mis en évidence l'effet d'un carbonate sur la dissociation d'un sel de lithium type LiSO_3CF_3 ⁵⁹. La constante diélectrique d'un carbonate est bien plus élevée que celle du PEO ; de ce point de vue le carbonate aurait plutôt un effet gélifiant.

En plus de la dissociation, un autre phénomène intervient qui influence la conductivité : il s'agit de la solvatation de l'ion lithium. Le pouvoir de solvatation d'un solvant est caractérisé par son « nombre donneur » (en anglais donor number, ou DN) selon l'approche de Gutman. La valeur de ce DN est utile pour déterminer l'environnement du lithium⁵⁸. Une molécule avec un DN élevé agit comme un nucléophile, donneur d'électron vis-à-vis du lithium. Ces molécules ont un pouvoir solvatant des cations important, ce qui en fait d'excellents solvants pour les sels de lithium.

Tableau 29: Valeurs des Nombres Donneurs des différents solvants

	Poly (éthylène glycol)	Propylène carbonate	Ethylène carbonate
D.N. (kcal.mol ⁻¹)	22 ⁵⁷	16 ⁵⁹	15 ⁵⁹

Le DN d'un PEO est du même ordre de grandeur que celui d'un carbonate. Les deux espèces (PEO, carbonate) solvatent de manière importante le cation lithium contrairement au PVDF qui, lui, a un DN égal à 0.

Des tests DMA effectués en collaboration avec le laboratoire MATEIS de Lyon ont mis en avant la diminution de la T_g pour les électrolytes gonflés avec du propylène carbonate et ce, quelque soit le taux de lithium.

Tableau 30: Evolution des T_g (°C) lors de l'ajout du carbonate de propylène

	T_g avant gonflement	T_g après gonflement
EO / Li 33	-40	-62
EO / Li 11	-27	-54

L'incorporation de carbonate dans les membranes diminue fortement la température de transition vitreuse des systèmes. Cette évolution est caractéristique d'un effet plastifiant. De même d'après la littérature, pour les électrolytes à base de PEO cristallin, on assiste à une diminution de la valeur de la cristallinité et des études IR mettent en évidence des interactions PEO/carbonate⁶⁴. Les molécules de carbonate vont se disperser au sein de la matrice et casser l'arrangement à longue distance dû à la cristallinité pour augmenter la mobilité des chaînes. Les carbonates ont donc un effet plastifiant indéniable sur les chaînes PEO.

En conclusion, dans nos systèmes, le propylène carbonate remplit assez bien le cahier des charges d'un plastifiant, tel que rapporté dans la littérature¹²⁹ :

- présenter une bonne miscibilité avec les complexes PEO/sel de lithium,
- avoir une constante diélectrique importante pour améliorer la dissociation du sel de lithium,
- être capable de diminuer la T_g du PEO,
- avoir une faible volatilité,
- être stable entre deux électrodes et notamment au contact de lithium métal.

Ce dernier point reste à évaluer dans notre cas.

5. Essais de charge - décharge

A. Méthode classique de fabrication d'une batterie

i. Fabrication des électrodes

Les mesures de charge - décharge sont basées sur une méthode galvanostatique du système comportant l'électrolyte compris entre une électrode de lithium et une cathode.

- La cathode est composée de plusieurs matériaux : Lithium Fer Phosphate (ou LFP, 80% en poids), Super P (10% en poids) et du Kynar (10% en poids), le tout solubilisé dans de l'éthanol. Le LFP est un composé d'insertion couramment utilisé comme cathode dans les batteries lithium⁶⁷. Il est cependant un très faible conducteur électronique d'où le rajout de matériau carboné type Super P, qui assure dans le cas présent la conduction électronique. Le Kynar est un polymère qui a lui, le rôle de liant, pour permettre un bon contact entre la membrane électrolyte et le LFP - Super P. Une fois, le mélange effectué et la viscosité optimum obtenue à l'aide d'un solvant type NMP (*N*-méthyle-2-pyrrolidone), le mélange cathodique est étalé sur une feuille d'aluminium prétraitée à la soude pour éliminer toute trace d'alumine (qui inhibe la conductivité). Cette feuille d'aluminium sert de collecteur de courant.

- L'anode est quant à elle faite de lithium métal.

Le montage se fait en boîte à gants au sein d'une cellule swagelock® de la manière suivante :

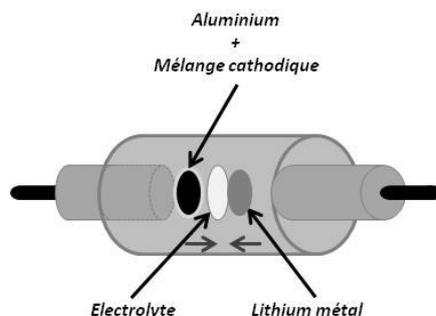


Figure 113 Schéma du montage d'une batterie pour les essais de charge / décharge

ii. Mesures de charges - décharges en mode galvanostatique : modèle électrolyte à base de cellulose gonflée au LiClO_4 et carbonate de propylène

Le premier essai de charge - décharge a été mené sur un simple séparateur de cellulose imbibé par une solution de propylène carbonate à 0,5M en LiClO_4 .

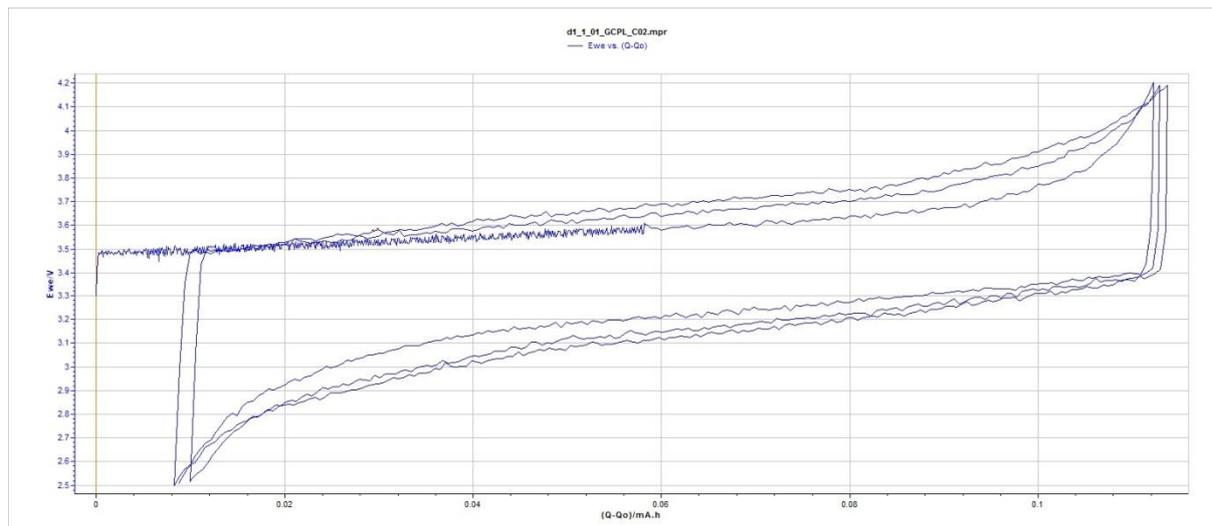


Figure 114: Courbe charge - décharge pour un électrolyte séparateur cellulose - PC-LiClO₄ (0,5M)

Plusieurs informations sont à tirer de cette courbe :

- la capacité atteinte est de 160 mAh/g, ce qui est la valeur caractéristique d'une batterie lithium-ion. La gamme d'étude se fait entre 2,5 et 4,2 V, ce qui correspond aussi aux critères attendus pour un électrolyte pour batterie lithium-ion.
- Seulement 3 cycles ont été effectués, ce qui n'est pas significatif pour le fonctionnement d'une batterie, mais il est intéressant de voir qu'au cours de ces 3 cycles, la valeur de la capacité est stable.

Une explication des différents phénomènes électrochimiques ayant lieu pendant un cycle se trouve en annexe.

iii. Limites de la méthode pour un électrolyte solide

Des essais de charge - décharge ont été menés sur des électrolytes solides à base de membranes PEO-OSS gonflées avec une solution de propylène carbonate à 0,5 M en LiClO₄.

Afin d'avoir une meilleure interface électrolyte / cathode, il a été décidé de déposer le mélange cathodique sur la membrane de PEO-OSS – 0,5 M LiClO₄ + PC.

Une première difficulté rencontrée est que les membranes PEO - OSS ne sont pas stables dans la *N*-méthyle-2-pyrrolidone. La membrane se délite en différents morceaux. L'utilisation d'éthanol à la place de la NMP permet d'éviter ce problème. De même, le Keynar, qui est un

polymère fluoré, n'a aucune affinité avec la membrane de PEO-OSS, alors qu'il est censé jouer le rôle de liant. Il est donc remplacé par du PEO 1000.

Une fois la viscosité adéquate obtenue, le mélange cathodique est étalé sur les membranes. Malheureusement les essais effectués à différentes viscosités conduisent tous à des dépôts non homogènes en épaisseur et dans lesquels apparaissent des craquelures au cours de l'évaporation de l'éthanol, comme le montre la figure 115.



Figure 115: Dépôt du mélange cathodique sur la membrane PEO - OSS

B. Autre méthode de fabrication utilisée

i. Méthode de pulvérisation : description de la méthode

Afin de contourner ce problème, nous avons eu recours à une autre technique de dépôt: l'aérogaphie. Cette technique consiste à pulvériser la solution de mélange cathodique sur la membrane. Par cette méthode, il a été possible de déposer de manière parfaitement homogène une fine couche de solution du mélange cathodique sur la membrane.

ii. Analyse en microscopie électronique à balayage

Des clichés MEB ont été effectués sur les échantillons où le mélange cathodique a été déposé par pulvérisation (LFP, Super P, PEG 1000).

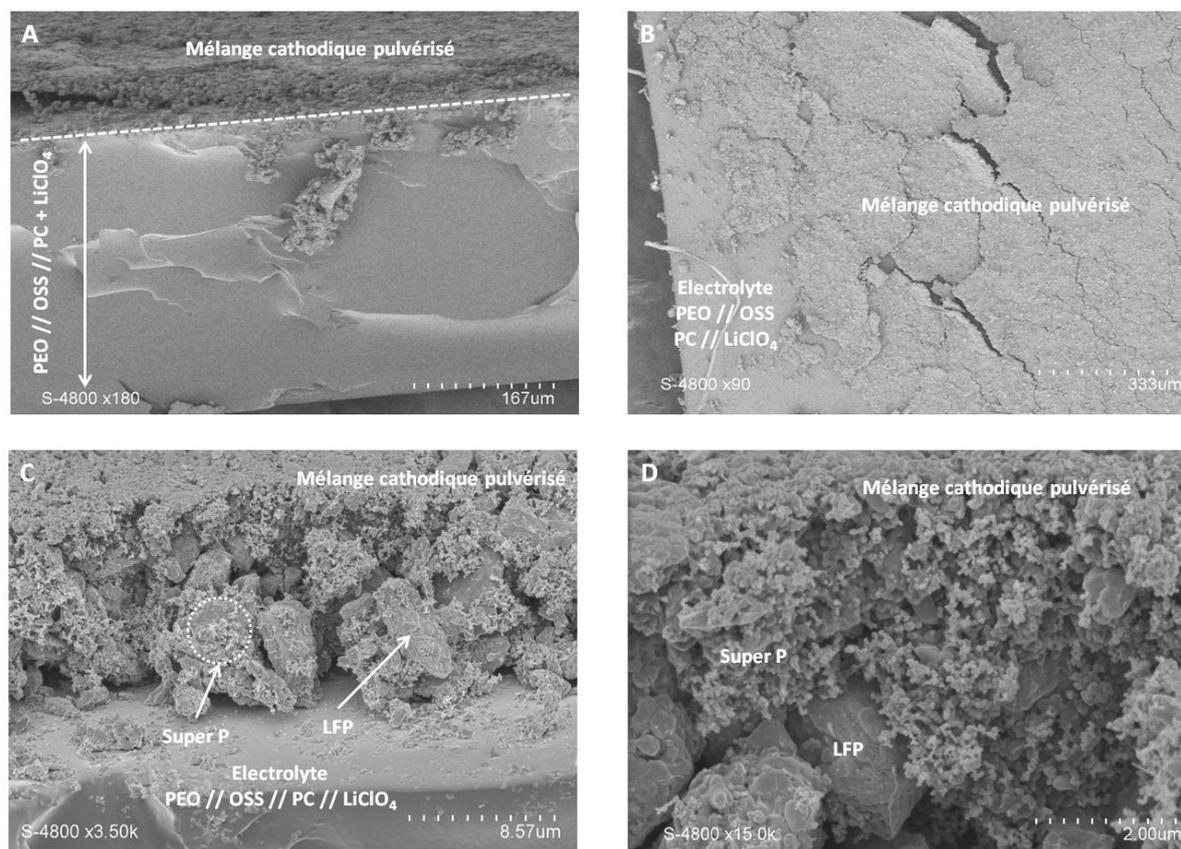


Figure 116: Clichés MEB de l'ensemble "Electrolyte / Cathode"

Le cliché A est une coupe transversale de l'ensemble. Le mélange cathodique semble être déposé sur toute la surface de l'électrolyte. L'épaisseur du mélange, d'une dizaine de microns sur toute la surface, semble être assez homogène.

Le cliché B est une vue de dessus. Il met en évidence la répartition du mélange cathodique sur la surface de l'électrolyte. Ce mélange a été pulvérisé sur l'ensemble de la surface (hormis où a été coupé l'échantillon). On peut tout de même noter la présence de quelques fissures à différents endroits qui peuvent avoir plusieurs origines. Il se peut qu'elles se soient formées lors du séchage avec l'évaporation de l'éthanol après la pulvérisation du mélange cathodique. Il est aussi tout à fait probable que la présence de ces fissures ait été accentuée lors de la préparation de l'échantillon pour les clichés MEB.

Le cliché C est un agrandissement du cliché A. On peut se rendre compte qu'à la surface de l'électrolyte se situent majoritairement des blocs de lithium fer phosphate recouvert d'une fine couche de super P. Ce dernier semble recouvrir la totalité des blocs de lithium fer phosphate, ce qui montre une bonne compatibilité LFP - Super P. Cependant, il y a quelques lacunes au

niveau de l'interface électrolyte / électrode, sûrement dues à l'évaporation de l'éthanol et l'importante taille des blocs de lithium fer phosphate. Ces lacunes dans le dépôt montrent qu'il est cependant nécessaire d'optimiser la formulation et la viscosité de la solution contenant le mélange cathodique.

Le dernier cliché (cliché D) est un zoom sur le dépôt. Ce cliché confirme la taille importante des grains de lithium fer phosphate (quelque microns) et leur recouvrement par le super P.

Il est temps maintenant d'observer le comportement en charge décharge de notre ensemble.

iii. Mesure de la charge - décharge d'un système modèle PEO - OSS - PC - LiClO₄

Un essai de charge - décharge en mode galvanostatique a été effectué sur l'échantillon gonflé en PC-LiClO₄ où a été pulvérisé le mélange cathodique. Sur l'autre face de l'électrolyte est déposé un morceau de lithium métal et l'ensemble est placé en swagelock en boîte à gants. La figure 117 présente le résultat de cet essai.

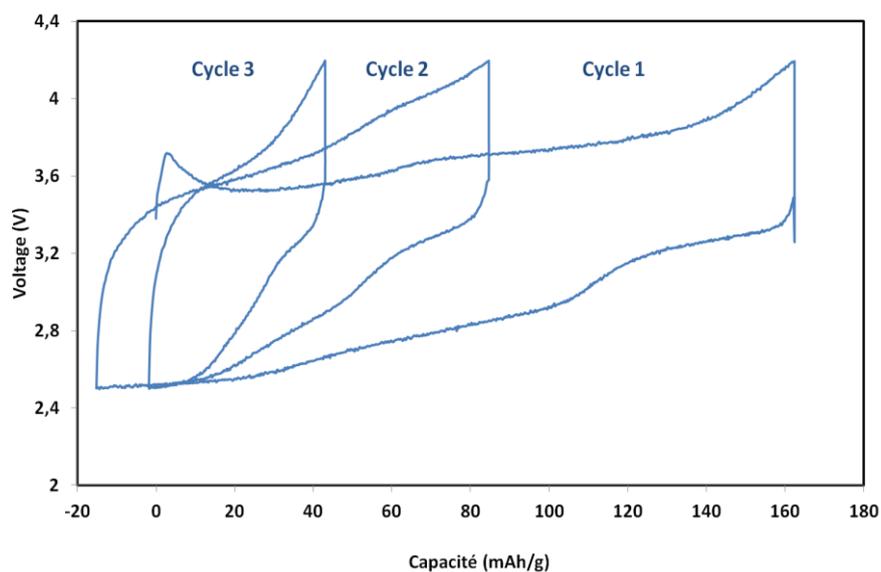


Figure 117: Courbes de charge - décharge obtenue pour l'électrolyte PEO – oligosilesquioxanes gonflé au carbonate de propylène et LiClO₄

Plusieurs informations peuvent être tirées de ce test :

- La capacité obtenue après la 1^{ère} charge de 10 heures est de 160 mAh/g, soit la valeur caractéristique d'une batterie lithium-ion en présence d'une électrode type Lithium Fer

Phosphate. Une membrane POE-OSS obtenue par voie sol-gel peut donc servir de support à un électrolyte solide.

- La membrane est sortie intacte de cet essai, ce qui confirme la stabilité mécanique et chimique vis-à-vis de la charge-décharge de la membrane.

- Seulement trois cycles ont été effectués, ce qui est évidemment faible, voire non significatif. En effet, la capacité lors des différents cycles diminue fortement (Premier cycle : 160 mAh/g, second cycle : 80 mAh/g, troisième cycle : 40 mAh/g). Cependant, l'objectif de cet essai n'était pas la performance en nombre de cycles, mais de vérifier qualitativement la viabilité de ce type de support comme électrolyte. Il est évident que de nombreuses modifications doivent être apportées lors de la mise en œuvre pour améliorer le résultat obtenu (quantité de LFP - Super P-PEG 1000 vaporisé, séchage, choix d'un autre sel de lithium...).

- Le cyclage montre que la conductivité est suffisante au fonctionnement d'une batterie si une faible puissance est nécessaire. Un long temps de charge (10 h) engendre l'application d'un courant faible, qui laisse le temps aux dynamiques électrochimiques d'avoir lieu.

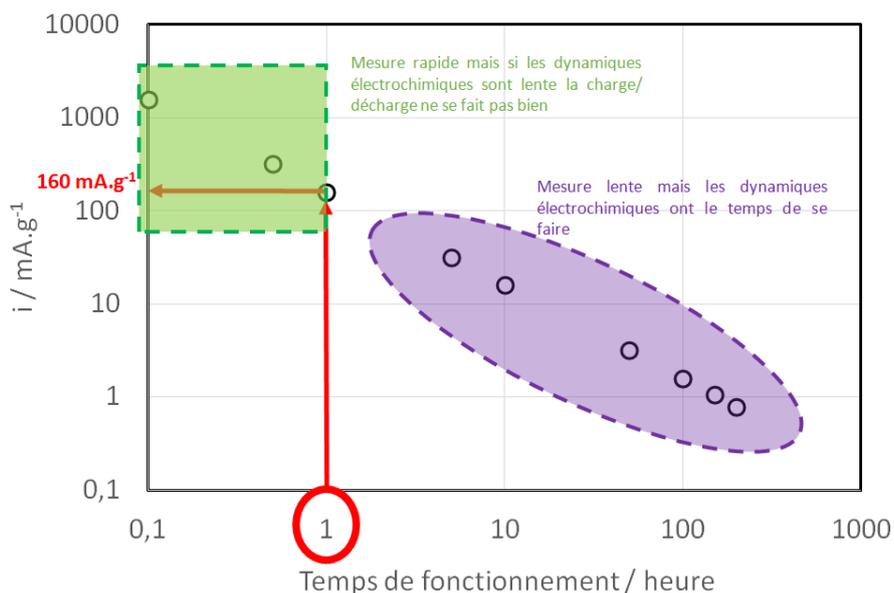


Figure 118: courbe de l'intensité en fonction du temps de fonctionnement

L'application d'un courant de faible intensité (ce qui implique un long temps de charge, ici 10 h) est adaptée aux électrolytes de faible conductivité ionique (typiquement les électrolytes polymères)¹³⁰.

De plus, on peut remarquer que l'électrolyte PEO-OSS gonflé avec une solution 0,5M de LiClO_4 dans le PC a une conductivité comparable aux meilleures conductivités obtenues pour les électrolytes single-ion PEO-OSS, après avoir été eux-mêmes gonflés avec du PC (figure 119). Cela laisse donc espérer de pouvoir effectuer dans les mêmes conditions des essais de cyclage sur ces derniers électrolytes.

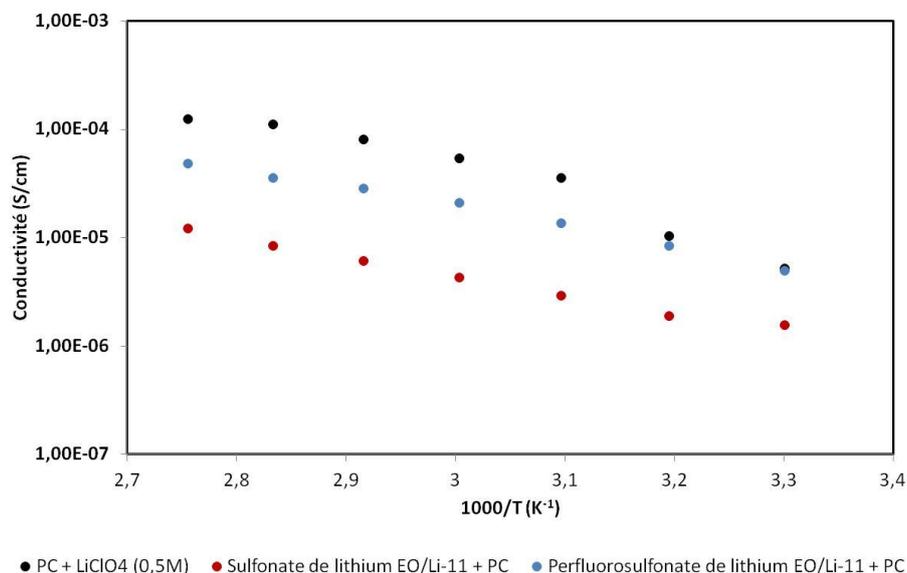


Figure 119: Comparaison des conductivités des électrolytes single-ion obtenues précédemment et de l'électrolyte gonflé avec une solution PC- LiClO_4 testée ici

iv. Mesure de charge - décharge pour les électrolytes formés

Des essais de charge - décharge ont été effectués sur des membranes électrolytes modifiées avec du sulfonate de lithium, de mise en œuvre plus aisée que celles modifiées avec du perfluorosulfonate de lithium. Le même système de pulvérisation du mélange cathodique que précédemment a été utilisé. Malheureusement tous les essais ont échoué. Il a été observé une réaction de passivation sur le lithium métal au cours de ces essais.

Cette réaction peut avoir plusieurs origines :

- la présence de solvant (éthanol, eau etc...) : cette hypothèse peut être écartée étant donné que les électrolytes ont été préalablement séchés. De plus, cette observation avait été faite lors de l'essai précédent.

- la présence d'impuretés : une des raisons de la formation d'une couche de passivation est la présence d'impuretés. Cela semble cependant peu probable, des essais de conductivités lithium / électrolyte / lithium ayant été menés et n'ayant conduit à aucune passivation.

La raison de cette passivation est donc peu évidente à déterminer.

D'autres paramètres peuvent expliquer la difficulté de mesurer la charge-décharge. La conductivité d'une membrane sulfonate de lithium est d'un ordre de grandeur inférieure à celle de l'essai réussi. Il est possible que cette conductivité soit trop faible pour permettre à la batterie d'avoir suffisamment de puissance pour fonctionner.

Un autre point qui peut aussi intervenir est l'épaisseur de la membrane électrolyte. Dans le cas de la membrane PEO-OSS-PC + 0.5M LiClO₄, l'épaisseur de la membrane était de 300 microns ce qui est déjà important. En ce qui concerne les membranes modifiées au sulfonate de lithium, à taux de lithium élevé, des épaisseurs de 500 microns ont été mesurées. Ces valeurs sont sûrement beaucoup trop grandes. Il sera donc nécessaire de minimiser les épaisseurs des membranes électrolytes avant de reprendre les essais de charge - décharge.

6. Conclusions

De nombreuses caractérisations électrochimiques ont été effectuées sur les systèmes électrolytes mis en œuvre et ont permis de mieux comprendre quels facteurs régissaient leur conductivité ionique. Les conductivités obtenues sont faibles par rapport à la littérature, quelle que soit la nature du sel immobilisé et quelque soit le taux de lithium inséré, mais sont nettement améliorées par un gonflement avec du carbonate de propylène. Celui-ci semble jouer à la fois les rôles de gélifiant et de plastifiant.

Le degré de réticulation élevé assuré par les «nœuds» OSS limite probablement les performances de conduction ionique des membranes en limitant la mobilité des chaînes PEO. En contrepartie, elle permet de maintenir les propriétés mécaniques des membranes à l'issue des gonflements dans le carbonate de propylène.

Il a été difficile de déterminer lors de ce chapitre le régime qui régit la cinétique de la conduction ionique dans nos électrolytes. Bien que les matériaux électrolytes soient amorphes

dans toute la gamme d'étude, il semble que les domaines OSS diminuent énormément la mobilité des chaînes polymères.

Enfin, des tests préliminaires de charge - décharge ont été effectués afin de pré-évaluer le comportement de nos matériaux en mode de cyclage. Ces essais n'ont malheureusement pas pu être conduits jusqu'à leur terme par manque de temps, mais ils ont au moins démontré la stabilité mécanique de nos membranes au cours d'un cyclage.

Chapitre V : Partie expérimentale

Les synthèses nécessitant une atmosphère inerte et contrôlée, ont été réalisées dans des tubes de Schlenk sous rampe à vide (3.10^{-2} mbar) / Argon.

Techniques utilisées :

Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire en solution

Tous les déplacements chimiques en solution (notés δ) sont exprimés en ppm et sont donnés par rapport au tétraméthylsilane (TMS, $\delta = 0$ ppm) en utilisant les signaux résiduels des solvants deutérés comme référence.

La multiplicité des signaux est désignée par les abréviations suivantes :

s : singulet, d : doublet, t : triplet, q : quadruplet, m : multiplet

Les constantes de couplage (J) sont reportées en Hz.

Les spectres RMN ont été réalisés sur les appareils suivants : RMN ^1H et RMN ^{13}C sur le Bruker DRX 300 et RMN ^{29}Si sur le Bruker DPX 400 à température ambiante.

Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire à l'état solide

Les spectres RMN ^{29}Si OP MAS ont été enregistrés au sein de la plateforme de l'ICGM sur le spectromètre Varian VNMRS 300 (7.05T) à une fréquence de 79 MHz et utilisant une sonde MAS 7.5 mm. Les expériences ont été effectuées avec une vitesse de rotation de 5 kHz et en utilisant une séquence de type « simple impulsion », avec un pulse d'excitation de $\pi/2$ à 2 μs et un découplage de type « continuous wave ».

Les pourcentages de T^1 , T^2 et T^3 caractéristiques de l'environnement chimique du silicium ont été estimés en utilisant DMFIT 2009¹³¹. Après déconvolution, les taux de condensation sont estimés par intégration des aires sous les signaux et déterminés par la formule suivante:

$$\text{Taux de condensation (\%)} = \frac{3 * T3 + 2 * T2 + T1}{3 * 100}$$

Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire à gradient de champs pulsé

Les expériences RMN-PFG ont été réalisées par Dr. Patrick Judeinstein (Laboratoire Léon Brillouin, CEA-CNRS UMR 12) à 70 °C sur l'appareil 9,4T Bruker Avance sur une sonde Bruker 5 mm. La température a été contrôlée par le système Bruker BVT3000 à une précision de ± 0.1 °C. Les fréquences utilisées pour les noyaux ^1H , ^7Li et ^{19}F sont respectivement de 400.13 MHz, 155.51 MHz et 376.50 MHz. Les mesures de diffusion ont été effectuées sous un gradient à champs pulsé.

Les composés **3** et **4** ont été étudiés en solution dans l'acétonitrile.

Spectrométrie de masse

Le spectromètre de masse que nous avons utilisé est un spectromètre de masse Q-TOF avec un ioniseur de type ESI.

Analyse élémentaire

Les mesures ont été réalisées au plateau technique de l'Université de Montpellier II sur l'appareil Thermo Finnigan, CHNS-O Analyser pour les atomes de carbone, d'hydrogène, d'azote et de soufre.

Chromatographie d'exclusion stérique

Les déterminations de masses molaires des PSS ont été effectuées sur une chromatographie d'exclusion stérique type Varian 390LC, équipée de trois détecteurs : réfractomètre, viscosimètre et diffusion de la lumière (deux angles 15 et 90°). Deux colonnes de type Resipore 300 (7,5 mm de diamètre) ont été utilisées à 60 °C dans le DMF contenant 0,1% en poids de LiCl comme éluant avec un débit de 0,8 mL/min.

La valeur du $(dn/dc)_{PSS}$ a été déterminée par une moyenne effectuée à partir de 5 échantillons de concentrations connues en composé **3** (1, 2, 5, 10 et 20 mg/mL).

Analyse thermogravimétrique

Analyse dynamique

Les analyses ont été effectuées sur l'appareil Netzsch STA 409 PC sous air avec une vitesse de montée en température de 5 °C/min entre 25 °C et 800 °C. Les mesures s'effectuent dans des creusets en alumine sur environ 30 mg de produit séché sous vide 18 heures au préalable.

Analyse statique

Les analyses ont été effectuées sur l'appareil Netzsch STA 409 PC selon le cycle suivant sous air:

- 1) Une rampe de 5 °C/min entre 25 et 100 °C
- 2) Une isotherme de 18 heures à 100 °C.

Calorimétrie différentielle à balayage

Les analyses ont été effectuées sous flux d'azote sur l'appareil Netzsch DSC 204-F1 dans des capsules en aluminium percées contenant environ 10 mg de produit selon deux types de cycles :

- 1) Le premier cycle consiste en :
 - une descente en température de 25 à -110 °C à une vitesse de 10 °C/min
 - une montée en température de -110 à 90 °C à une vitesse de 10 °C/min.
- 2) Le second cycle consiste en :
 - une montée en température à une vitesse de 10 °C/min de 25 à 90 °C
 - une descente en température à une vitesse de 10 °C/min entre 90 et -110 °C
 - une seconde montée en température à une vitesse de 10 °C/min entre -110 et 90 °C.

Il est à noter que les deux cycles présentés donnent des résultats similaires sur les échantillons étudiés.

Infrarouge

Les analyses infrarouge ont été effectuées sur l'appareil Avatar 320 FTIR en mode ATR (Attenuated Total Reflectance) en utilisant un accessoire ATR Orbit équipé d'un cristal de diamant. Les spectres ont été enregistrés entre 4000 et 400 cm^{-1} , avec 32 scans et une résolution de 4 cm^{-1} .

Diffraction des rayons X aux grands angles/ Diffraction des rayons X aux petits angles

La diffraction des rayons X aux grands angles a été effectuée au laboratoire MATEIS de l'INSA de Lyon par Cyril Vechambre sur un banc d'essai composé d'une anode mobile source en cuivre ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) (Rigaku Corporation, Tokyo, Japan), d'un système de « miroirs de Gobel » (Elexience, Verrières le Buisson, France) et d'un détecteur 2D (Princeton Instrument SCX2D, Trenton, NJ, USA).

La distance entre l'échantillon et le détecteur est de 55 mm et le temps d'exposition aux rayons est de 300 secondes.

Comme l'épaisseur des membranes mises en œuvre varie entre chaque échantillon et peut ne pas être constante en tout point d'un échantillon (15% de différence), la comparaison des intensités des signaux des différents échantillons n'est pas quantitative. Pour toutes les mesures, le signal background a été soustrait.

Analyse mécanique dynamique

La réponse thermo-mécanique des membranes a été évaluée par Analyse Mécanique Dynamique (DMA) sur un appareil fabriqué sur place, en mode torsion, à une fréquence de 1 Hz, un angle de rotation de 10^{-2} rad et sous une rampe de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ entre -180 à 90°C .

Les échantillons ont auparavant été découpés sous forme d'éprouvette de 20 mm de long, 3 mm de largeur et d'épaisseur comprise entre 0,35 et 0,45 mm.

Cette analyse permet d'obtenir la variation du module de cisaillement $G^* = G' + iG''$ en fonction de la température. La température correspondant au maximum du module de perte correspond à la température principale de relaxation mécanique T_{α} (température de transition vitreuse du matériau étudié).

Voltamétrie cyclique

L'essai de voltamétrie cyclique a été effectué sur une cellule à 3 électrodes. Le platine métal a été utilisé comme contre-électrode alors qu'une électrode saturée au calomel a été utilisée comme électrode de référence. L'électrode de travail est quant à elle en carbone. Avant toutes mesures, une solution électrolyte LiClO_4 (0,5 mol/L de LiClO_4 dans le carbonate de propylène) a été obtenue sous flux d'argon (15 min). Une vitesse de balayage de 0,1 mV/s a été appliquée. Le potentiostat utilisé est le Biologic, VSP-300.

La même manipulation a été effectuée avec une solution saturée de PSS-Eras dans le carbonate de propylène.

1. Chapitre 2 : Sels de lithium de type polysilsesquioxane : synthèse et potentiel d'application dans une batterie lithium

Liste des molécules:

- 4-(chlorométhylphényl)trichlorosilane (ABCR)
- Chlorure de lithium (Aldrich)
- Lithium 2-(4-Oxydophénylsulfanyl)-1,1,2,2-tétra-fluoroéthanésulfonate (ERAS LABO / Grenoble, France)

Liste de solvants utilisés:

Ether Diéthylique, pentane, carbonate de propylène et toluène (Aldrich)

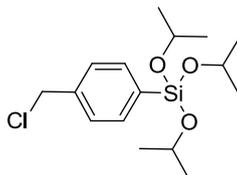
Diméthylformamide et triéthylamine (VWR)

Isopropanol et éthanol (API)

La triéthylamine et le diéthyl éther ont été séchés et distillés sous azote avant utilisation respectivement sur CaH₂ et sur sodium/benzophénone.

Synthèses effectuées :

Composé 1 : Synthèse du *p*-chlorométhylphényltriisopropoxysilane¹³²



Dans un ballon tricol de 500 mL placé sous argon et muni d'une agitation mécanique, 22 mL d'isopropanol sec et 140 mL de triéthylamine anhydre sont mis en solution dans 120 mL de diéthyl éther anhydre. Le mélange est refroidi à 0 °C et une solution de 12,44 g (37,6 mmol) de chlorométhylphényltrichlorosilane dans 40 mL d'éther sec est ajoutée lentement. Un précipité se forme immédiatement. Après deux heures d'agitation à 0 °C, le solvant est évaporé et le résidu blanchâtre est repris dans trois fois 200 mL de pentane. Après filtration des sels sur filtres milipores, le filtrat est concentré et un liquide jaune est obtenu. Les solvants sont évaporés sous pression réduite. le produit est purifié par distillation sous vide ($T_{eb0,1} = 91$ °C), et obtenu sous forme d'un liquide incolore. (11,4 g, 63%).

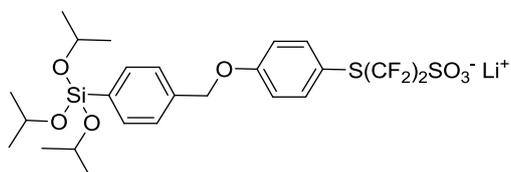
Caractérisations :

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): 7,72 (2H_{arom}, dd, ³J_{HH} = 6,4 Hz) ; 7,42 (2H_{arom}, dd, ³J_{HH} = 6,4 Hz) ; 4,62 (2H, s, CH₂Cl) ; 4,31 (3H, sept, ³J_{HH} = 6 Hz, OCH(CH₃)₂) ; 1,25 (18H, d, ³J_{HH} = 6 Hz, OCH(CH₃)₂) ;

RMN ¹³C (100,6 MHz, CDCl₃): 142,0 (C_{qArom}) ; 139,0 (C_{qArom}) ; 131,1 (CH_{Arom}) ; 127,7 (CH_{arom}) ; 65,5 (O-CH(-CH₃)₂) ; 46,1 (C-CH₂-Cl) ; 25,5 (CH-(CH₃)₂).

RMN ²⁹Si (75,5 MHz, CDCl₃) : -62,36

Composé 2: Précurseur silicié Eras



300 mg (0,94 mmol) de 2-(4-oxydophénylsulfanyl)-1,1,2,2-tétra-fluoroéthanesulfonate sont séchés par distillation azéotropique à l'aide d'un Dean-Starck dans un mélange toluène/DMF (2/3 : volume) pendant 18 heures à 120°C. A la solution séchée, est rajoutée sous argon une solution de 310 mg (0,94 mmoles, 1eq) de *p*-chlorométhylphényltriisopropoxysilane dans 10 mL de DMF. Le mélange est chauffé à 80 °C pendant 24 heures. Après évaporation du solvant, un solide marron est obtenu. Celui-ci est lavé avec 3 fois 50 mL de dichlorométhane. Une fois purifié, le solide marron est séché sous vide pendant 24 heures (500 mg, 87%).

RMN ¹H (300 MHz, d₆DMSO) : 7,64 (d, 2H, ³J_{HH} = 6Hz) ; 7,57 (d, 2H, ³J_{HH} = 6Hz) ; 7,51 (d, 2H, ³J_{HH} = 6Hz) ; 7,14 (d, 2H, ³J_{HH} = 6Hz) ; 5,18 (s, 2H) ; 4,26 (m, 3H, J_{HH} = 6Hz) ; 1,19 (d, 18H, ³J_{HH} = 6Hz).

RMN ¹⁹F (282,4 MHz, d₆-DMSO): -112,56 (t, ³J_{FF} = 15Hz, CF₂-SO₃) ; -84,81 (t, ³J_{FF} = 15Hz, S-CF₂).

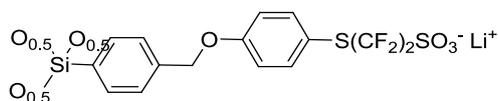
RMN ¹³C (100,6 MHz, d₆-DMSO) : 155,0 (C_{Arom}-O) ; 142,0 (CH_{Arom}-Si) ; 134,9 (CH=CH-C) ; 131,0 (C_{Arom}-S) ; 128,0 (C_{Arom}-S) ; 127,5 (CH=CH-C) ; 116,2 (CF₂, 2C) ; 114,0 (C_{Arom}-O) ; 71,1 (C-CH₂-O) ; 69,8 ((CH₃)₂-CH₂-O) ; 65,4 (Si-CH(-CH₃)₂) ; 25,8 (CH-CH₃).

RMN ²⁹Si (75,5 MHz, d₆-DMSO) : -62,0

ESI (-) MS : m/z : 599 [M]⁻

ESI (+) MS : m/z : 613,0 [M + 2Li⁺]⁺ ; 1219,0 [2M + 3Li⁺]⁺

Composé 3 : Polysilsesquioxane Eras

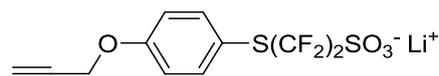


Le composé **2** est solubilisé dans 20 mL d'éthanol anhydre en présence de 250 μ L (10 eq) d'eau acide à un pH = 1,5. Le mélange est agité pendant 24 heures à 70°C. Après évaporation lente du solvant en conditions contrôlées (30 °C, 30 % d'humidité), le solide marron est lavé avec 100 mL d'acétonitrile afin d'éliminer par filtration toutes traces de LiCl formé. Après séchage, le composé **3** est obtenu sous forme d'un solide marron (300 mg, 88%)

RMN ^1H (300 MHz, d_6 -DMSO) : 7,70-7,48 (m, 6H), 7,20-7,05 (m, 2H) ; 5,40-5,10 (m, 2H)

RMN ^{19}F (282,4 MHz, d_6 -DMSO) : -112,56 (t, $^3J_{\text{FF}} = 7,5\text{Hz}$, $\underline{\text{CF}_2}$ -SO₃) ; -84,81 (t, $^3J_{\text{FF}} = 7,5\text{Hz}$, S- $\underline{\text{CF}_2}$) .

Composé 4 : Eras-Propargyle



Dans un Schlenk sous argon, 517 mg (1 eq) de lithium 2-(4-Oxydophénylsulfanyl)-1,1,2,2-tétra-fluoroéthanesulfonate, 1,08g (6 eq) de chlorure de propargyle et 9 mg (0,66 eq) d'hydrure de lithium sont mis en solution dans 9 mL d'acétonitrile anhydre. Après 24 heures de chauffage au reflux, la solution est filtrée pour éliminer l'excès d'hydrure de lithium non réagi et le chlorure de lithium formé et la solution est concentrée pour éliminer l'excès de chlorure de propargyle non réagi et l'acétonitrile. Le produit est obtenu sous d'une poudre marron beige (421 mg, 74%).

RMN ^1H (300 MHz, d_6 -DMSO): 7,57 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 9\text{Hz}$) ; 7,09 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 9\text{Hz}$) ; 4,87 (d, 2H, $^4J_{\text{HH}} = 2,4\text{ Hz}$) ; 3,61 (t, 3H, $^4J_{\text{HH}} = 2,4\text{Hz}$)

RMN ^{19}F (282,4 MHz, d_6 -DMSO): -112,63 (t, $^3J_{\text{FF}} = 7,5\text{Hz}$, $\underline{\text{CF}_2}$ -SO₃) ; -84,76 (t, $^3J_{\text{FF}} = 7,5\text{Hz}$, S- $\underline{\text{CF}_2}$) ;

RMN ^{13}C (100,6 MHz, d_6 -DMSO) : 159,6 ($\underline{\text{CAr}}$ -O) ; 139,0 (O- $\underline{\text{CCH}}_{\text{Arom}}$) ; 124,1 (tt, $^1J_{\text{CF}} = 288\text{ Hz}$, $^2J_{\text{CF}} = 32\text{ Hz}$, S- $\underline{\text{CF}_2}$) ; 116,3 (S- $\underline{\text{CCH}}_{\text{Arom}}$) ; 115,9 ($\underline{\text{C}}$ -S) ; 114,9 (tt, $^1J_{\text{CF}} = 288\text{ Hz}$, $^2J_{\text{CF}} = 32\text{ Hz}$, $\underline{\text{CF}_2}$ -SO₃) ; 79,2 (CH-C \equiv C) ; 79,1 ($\underline{\text{CH}}$ -C \equiv C) ; 56,1 ($\underline{\text{CH}_2}$ -O).

ESI (+) : MS : m/z (%) : 357.0 (8) [$\text{M}^- + 2\text{ Li}^+$] $^+$; 397.9 (17) [$\text{M}^- + 2\text{ Li}^+ + \text{CH}_3\text{CN}$] $^+$; 439 (8) [$\text{M}^- + 2\text{ Li}^+ + 2\text{ CH}_3\text{CN}$] $^+$.

2. Chapitre 3: Synthèses et caractérisations structurales de membranes hybrides de type « single-ion »

Liste des molécules:

- Poly(oxyde d'éthylène) $M_n = 1000$ g/mol (Alfa Aesar). Avant toute synthèse, le poly (oxyde d'éthylène) est séché sous vide à 70 °C pendant 18 heures afin d'éliminer toutes traces d'eau.
- 3-Isocyanatopropyltriéthoxysilane (ABCR)
- 2-(4-chlorosulphonylphényl)éthyl triméthoxysilane (50% en poids dans du dichloromethane) (Acros)
- Carbonate de propylène (Aldrich)
- Chlorure de lithium (Aldrich)
- Lithium 2-(4-Oxydophénylsulfanyl)-1,1,2,2-tétra-fluoroéthanesulfonate (ERAS LABO / Grenoble, France)

Liste des solvants utilisés:

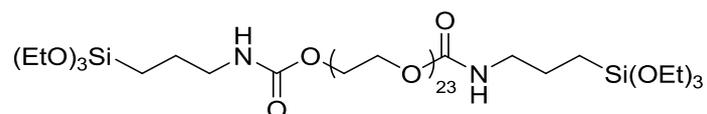
Pentane, Tétrahydrofurane (Aldrich)

Triéthylamine (VWR)

Ethanol (API / WVR)

La triéthylamine et le tétrahydrofurane ont été séchés et distillés sous azote avant utilisation respectivement sur CaH_2 et sur sodium/benzophénone.

A. Synthèse du PEG bi-silylé¹⁰⁹



Dans un Schlenk de 100 mL sous argon, 8,90 g de 3-isocyanatopropyltriéthoxysilane (3 eq.) sont solubilisés dans 50 mL de THF anhydre. 12,0 g de poly(oxyde d'éthylène) 1000 (1 eq.) et 4 mL (2,2 eq.) de triéthylamine anhydre ont été ajoutés. Le mélange est placé au reflux pendant 72 heures. Après retour à température ambiante, les solvants sont évaporés sous vide. Le produit final est lavé avec 3 fois 50 mL de pentane afin d'éliminer l'excès de 3-isocyanatopropyltriéthoxysilane puis séché sous vide. 16,45 g sont obtenus sous forme d'une cire légèrement jaune.

Rendement : 93%

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): 5,00 (s, 2H, NH) ; 4,14 (t, ³J = 9Hz, 4H, CH₂OC) ; 3,73 (q, ³J = 9Hz, 12H, CH₃CH₂OSi) ; 3,58 (s, 80H, CH₂CH₂O) ; 3,11 (q, ³J=9Hz, 4H, CH₂NH) ; 1,54-1,50 (m, 4H, CH₂CH₂NH) ; 1,16 (t, ³J = 9Hz, 18H, CH₃CH₂OSi) ; 0,55 (t, ³J = 9Hz, 4H, CH₂Si).

RMN ¹³C (100,6 MHz, CDCl₃): 156,5 (s, OCO); 70,5 (s, CH₂OCO); 63,8 (s, CH₂CH₂O); 57,8 (s, CH₃CH₂OSi); 43,4 (s, CH₂NH); 23,3 (s, CH₂CH₂Si); 18,3 (s, CH₃CH₂OSi); 7,6 (s, CH₂Si).

RMN ²⁹Si (75,5 MHz, CDCl₃): -45,7

IR (ν, cm⁻¹, ATR): 1715 (ν_{C=O}), 3345 (ν_{N-H}), 1074 (ν_{C-O})

B. Mise en œuvre des membranes

i. Membranes sulfonate de lithium "deux étapes"

Dans un pilulier, le PEO di-silylé et le 2-(4-chlorosulphonylphényl)éthyl triméthoxysilane sont solubilisés dans l'éthanol anhydre dans les quantités désirées (cf Tableau 31) en présence d'eau acide à pH=1,5. Après 24 heures d'agitation à température ambiante, la solution est coulée dans un support téflon et la membrane se forme par évaporation de solvant à l'étuve (30 °C, 30% d'humidité). Une fois la membrane formée, elle est séchée à 90 °C sous vide pendant 2 heures. La membrane est alors lavée au soxhlet dans l'éthanol pendant 24 heures (une cinquantaine de cycles). A l'issue du lavage, les membranes sont placées 24 heures à étuve (30°C, 30% d'humidité) puis sont séchées sous vide 2 heures à 90 °C. Les membranes sont alors placées dans des piluliers en présence d'un excès de solution éthanolique à 2M de LiCl pendant 4 à 7 jours. Une fois la lithiation effectuée, les membranes sont de nouveau lavées au soxhlet pendant 24 heures (cinquantaine de cycles) puis sont séchées tout d'abord 24 heures à l'étuve (30 °C, 30% d'humidité) puis 2 heures à 90 °C sous vide. Une fois séchées, les membranes sont conservées sous argon.

IR (ν, cm⁻¹, ATR) : 1030-1010 (ν_{S=O})

Tableau 31: Réactifs pour les membranes sulfonate de lithium "deux étapes"

	m _{PEG silylé} (mg)	m _{précurseur} (mg)	V _{EtOH} (mL)	V _{eau acide} (mL)
Matrice	350	0	6	0,3
EO/Li – 33	350	116	7	0,3
EO/Li – 21	350	176	7,5	0,3
EO/Li – 11	350	344	9,2	0,3

ii. Membranes sulfonate de lithium « une étape »

Dans un pilulier, le PEO bi-silylé, le 2-(4-chlorosulphonylphényl)éthyl triméthoxysilane et un excès de chlorure de lithium sont solubilisés dans l'éthanol anhydre dans les quantités désirées (tableau 32). Après 24 heures d'agitation à température ambiante, la solution est coulée dans un support téflon et la membrane se forme par évaporation de solvant en étuve (30 °C, 30% d'humidité). Une fois la membrane formée, elle est séchée à 90 °C sous vide pendant 2 heures. La membrane est alors lavée au soxhlet dans l'éthanol pendant 24 heures (une cinquantaine de cycles). A l'issue du lavage, les membranes sont placées 24 heures à l'étuve (30 °C, 30% d'humidité) puis sont séchées sous vide pendant 2 heures à 90 °C. Une fois séchées, les membranes sont conservées sous argon.

IR (ν , cm^{-1} , ATR) : 1030-1010 ($\nu_{\text{S=O}}$)

Tableau 32: Réactifs pour les membranes sulfonate de lithium "une étape"

	$m_{\text{PEG silylé}}$ (mg)	$m_{\text{précurseur}}$ (mg)	V_{EtOH} (mL)	m_{LiCl} (mg)	$V_{\text{eau acide}}$ (mL)
Matrice	350	0	6	0	0,3
EO/Li – 33	350	116	7	22	0
EO/Li – 21	350	176	7,5	34	0
EO/Li – 11	350	344	9,2	68	0

Afin de vérifier la lithiation des fonctions acide sulfonique, les membranes sont alors placées dans des piluliers en présence d'un excès de solution éthanolique à 2 M en LiCl pendant 4 à 7 jours.

iii. Membranes perfluorosulfonate de lithium

Dans un pilulier, le PEO di-silylé et le composé **2** sont solubilisés dans l'éthanol anhydre dans les quantités désirées (tableau 33) en présence d'eau acide à pH=1.5. Après 24 heures d'agitation à température ambiante, la solution est coulée dans un support téflon ou aluminium et la membrane se forme par évaporation de solvant à l'étuve (30 °C, 30% d'humidité). Une fois la membrane formée, elle est séchée à 90 °C sous vide pendant 2 heures. La membrane est alors lavée au soxhlet dans l'éthanol pendant 24 heures (une cinquantaine de cycle). A l'issue du lavage, les membranes sont placées 24 heures en étuve 30 °C, 30% d'humidité puis sont séchées sous vide 2 heures à 90 °C. Une fois séchées, les membranes sont conservées sous argon.

IR (ν , cm^{-1} , ATR) : 1030-1010 ($\nu_{\text{S=O}}$)

Tableau 33 : Réactifs pour les membranes perfluorosulfonate de lithium

	$m_{\text{PEG silié}} \text{ (mg)}$	$m_{\text{précurseur}} \text{ (mg)}$	$V_{\text{EtOH}} \text{ (mL)}$	$V_{\text{eau acide}} \text{ (mL)}$
Matrice	350	0	6	0,3
EO/Li – 45	350	109	7,9	0,3
EO/Li – 35	350	165	8,8	0,3
EO/Li – 11	350	331	11,7	0,3

C. Vérification de la lithiation des membranes sulfonate de lithium

La quantité d'HCl formée au cours de l'échange H^+/Li^+ est déterminée par dosage acido-basique avec une solution de soude en présence de phénolphtaléine comme indicateur.

Pour cela, à l'issue de la formation des membranes sulfonate de lithium, la solution éthanolique contenant du LiCl (2M) est dosée par une solution d'hydroxyde de sodium (0,02 M). Pour les membranes « deux étapes », le taux d'échange H^+/Li^+ est de l'ordre de 100%. Pour les membranes « une étape », le taux d'échange H^+/Li^+ est de l'ordre de 5% ; à l'issue de leur formation, il y a 95% de fonctions « sulfonate de lithium » et 5% de fonctions « acide sulfonique ».

D. Détermination des taux finaux EO/Li des électrolytes

Les taux EO/Li sont calculés de la manière suivante :

$$\frac{EO}{Li} = 23 * \frac{\frac{(m_{\text{inséré PEG}} - (\frac{\%N_{\text{extrait}}}{2} * m_{\text{extrait}}))}{M_{\text{PEG}}}}{\frac{(m_{\text{inséré Précurseur}} - (\frac{\%S_{\text{extrait}}}{2} * m_{\text{extrait}}))}{M_{\text{précurseur}}}}$$

Avec :

- 23 : le nombre de motifs répétitifs de la chaîne de PEO 1000
- $m_{\text{inséré PEG}}$: la masse de PEG di-silylé hydrolysé non condensé inséré dans la membrane
- $m_{\text{inséré Précurseur}}$: la masse de précurseur hydrolysé non condensé inséré dans la membrane
- $\%N_{\text{extrait}}$: pourcentage d'azote de l'extrait déterminé par analyse élémentaire
- $\%S_{\text{extrait}}$: pourcentage de soufre de l'extrait déterminé par analyse élémentaire
- M_{PEG} : la masse moléculaire du PEG hydrolysé non condensé
- $M_{\text{précurseur}}$: la masse moléculaire du précurseur hydrolysé non condensé

3. Chapitre 4 Caractérisations électrochimiques

Liste des molécules:

- Lithium fer phosphate (Aldrich)
- Super P Li (TIMCAL)
- Kynar (Arkema)
- Carbonate de propylène (Aldrich)
- Perchlorate de lithium (Aldrich)
- Poly(oxyde d'éthylène) M_n : 1000 g/mol (Alfa Aesar)

Liste des solvants utilisés:

Ethanol (API / WVR)

A. Mesures de conductivité

Les valeurs de conductivité sont mesurées par impédance électrochimique avec le potentiostat VSP-300 Biologic. Les membranes sont au préalable tirées sous vide pendant 18 heures et le montage des cellules type Swagelock est effectué sous argon.

L'étude a lieu lors d'une rampe en température entre 30 et 90 °C par pallier de 10 °C après 1 heure de stabilisation. Les mesures sont effectuées sur une gamme de fréquence compris entre 10^7 et 10^{-3} Hz.

Pour chaque échantillon, deux à trois mesures en rampe sont effectuées afin de vérifier la reproductibilité des mesures. Entre chaque rampe, les échantillons sont tirés sous vide pendant 18 heures.

B. Gonflements des membranes dans le carbonate de propylène

Les membranes sont placées dans un excès de carbonate de propylène pendant 24 heures. Après gonflement, les membranes sont tirées sous vide pendant 18 heures à température ambiante et sont placées sous argon.

C. Mise en œuvre du mélange cathodique pour la mesure de charges - décharges pour l'électrolyte liquide carbonate de propylène - LiClO₄ (0,5M)

Un mélange, de Lithium fer phosphate (LiFePO₄) 50 mg (80 wt%), de super P Li 6,3 mg (10 w%) et de KYNAR 6,3 mg (10 wt%) est préparé dans un petit pilulier. 0,5 mL de NMP (*N*-méthyl-2-pyrrolidone) sont ajoutés afin d'obtenir une viscosité optimale. Ce mélange est soigneusement versé sur du papier aluminium (préalablement trempé dans une solution de soude à 1 M afin d'éliminer les traces d'oxydes d'alumine). Le mélange est étalé par le biais d'une lame sur la feuille d'aluminium sur une épaisseur de 0,3 mm afin d'avoir une surface homogène. Ensuite, le tout est tiré sous vide à 120 °C pendant 18 heures afin de faire évaporer le solvant sur le papier d'aluminium. L'ensemble est alors placé en boîte à gants. Des poinçonnements sont effectués. Afin de connaître la masse de LiFePO₄ déposée, un poinçonnement de même diamètre sans LFP a été fait. Un séparateur est imbibé d'électrolyte carbonate de propylène / LiClO₄ en boîte à gants et la swagelock est montée en boîte à gants sous argon.

D. Vaporisation du mélange cathodique sur la membrane PEO -OSS - carbonate de propylène - LiClO₄ (0,5M)

Un mélange, de Lithium fer phosphate 50 mg (80 w%), de super P Li 6,3 mg (10 w%) et de PEO 1000 6,3 mg (10 w%) est préparé dans un petit pilulier. 0,5 mL d'éthanol est ajouté.

Le mélange est placé dans le réservoir de l'Air-brush puis vaporisé sur la membrane. L'ensemble est laissé une nuit à sécher à température ambiante puis est séché sous vide 2 heures à 90 °C et enfin 18 heures sous vide à température ambiante. L'ensemble électrolyte / cathode est placé en boîte à gants où le montage de la Swagulock est effectué.

E. Mesures de charge - décharge

Les mesures de charge-décharge ont été effectuées sur le Biologic VSP-300. La fenêtre de potentiel est de 4,2 à 2,5 V pour un régime C/10.

Annexes

1. Le sol-gel

A. Synthèse de matériaux hybrides organiques-inorganiques par procédé sol-gel

Le procédé sol-gel^{133, 134} permet l'élaboration de divers oxydes dans des conditions douces et sans recourir à la fusion. Découvert par *EBELMANN* en 1848 et développé au cours du 20^{ème} siècle, ce procédé permet la mise en œuvre d'un polymère inorganique (ou oxyde métallique) à partir de précurseurs moléculaires par des réactions chimiques simples à basses températures (température inférieure à 150 °C). En effet, par suite de réactions d'hydrolyse-polycondensation d'alcoxydes inorganiques en solution, un réseau d'oxyde tridimensionnel se forme. L'un des principaux intérêts de l'utilisation de ce procédé est sa parfaite compatibilité avec une grande variété de précurseurs alcoxydes. De plus, la solubilité de ces précurseurs dans des solvants organiques usuels (alcool, THF...) permet l'obtention de matériaux d'une grande homogénéité et d'une grande pureté.

Les oxydes de silicium (SiO₂) ont été particulièrement étudiés¹³⁵, mais on trouve d'autres oxydes tels que les oxydes de titane, de vanadium et de zirconium. Les oxydes trouvent des applications dans des domaines tels que l'électronique^{136, 137}, la catalyse¹³⁸ et les dispositifs électrochimiques comme nous le verrons par la suite.

L'élément déclencheur des réactions de ce procédé est la mise en contact des précurseurs métalliques avec une quantité stœchiométrique d'eau. La présence de cette dernière va tout d'abord engendrer une réaction d'hydrolyse des groupements alcoxysilanes, puis la réaction de condensation des produits hydrolysés va conduire à la gélification du système.

A partir du tétraéthoxysilane (TEOS), composé modèle du procédé sol-gel, nous allons décrire ces deux réactions:

Réaction d'hydrolyse :

Un procédé sol-gel hydrolytique débute par une réaction d'hydrolyse qui transforme les groupements alkoxy (OR) du précurseur moléculaire et forme une fonction Si-OH appelée « silanol » (Figure 120).

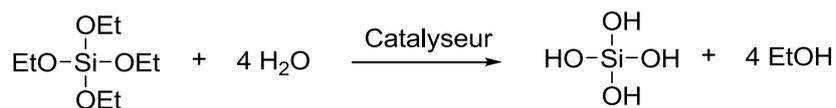


Figure 120: Hydrolyse du TEOS

Pour avoir lieu, cette réaction doit être catalysée en milieu acide, en milieu basique ou en milieu nucléophile.

Dans le cas de la catalyse acide, la réaction s'effectue sur l'acide conjugué de l'alcoxysilane (Figure 121).

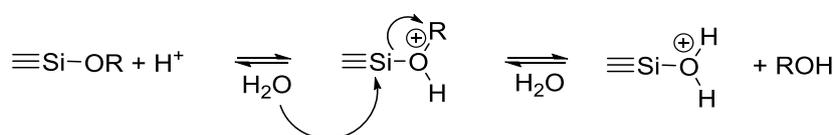


Figure 121: Hydrolyse par catalyse acide

La catalyse basique est décrite comme l'attaque nucléophile de l'ion OH^- sur l'atome de silicium avec déplacement de RO^- . Le silanol formé, étant plus acide qu'un alcool est déprotoné par RO^- pour donner naissance à un silanolate (Figure 122).

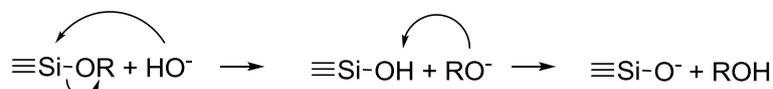


Figure 122: Hydrolyse par catalyse basique

La catalyse nucléophile, quant à elle, procède par extension de coordination sur l'atome de silicium. C'est le complexe pentacoordonné qui subit l'attaque nucléophile de l'eau (Figure 123).

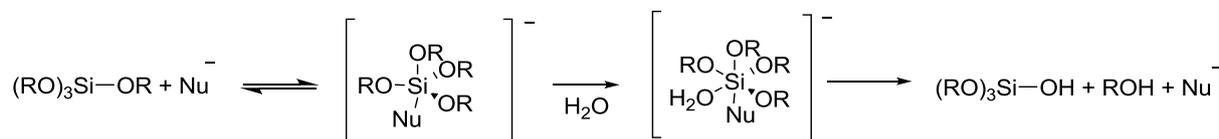


Figure 123: Hydrolyse par catalyse nucléophile

Réaction de condensation :

La réaction de condensation des molécules de TEOS hydrolysées, est quant à elle, gouvernée par deux mécanismes compétitifs : l'olation et l'oxolation.

La réaction d'olation¹³⁹ est une réaction de polycondensation qui permet la formation d'un pont siloxane (Si-O-Si) à partir de deux fonctions silanols. A l'issue de cette réaction, il y a libération d'une molécule d'eau (Figure 124).



Figure 124: Formation d'un pont siloxane par réaction d'olation

A la différence, la réaction d'oxolation permet la formation d'un pont siloxane entre un groupe alcoxy silane et un silanol. Cette réaction conduit à la formation d'une molécule d'alcool (Figure 125).



Figure 125: Formation d'un pont siloxane par réaction d'oxolation

La répétition des réactions d'olation et d'oxolation conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel de silice (SiO₂), formé des tétraèdres au centre desquels se trouve les atomes de siliciums entourés de 4 oxygènes.

Compétition hydrolyse / condensation :

Le découplage dans le temps des deux étapes du processus sol-gel que sont l'hydrolyse et la condensation peut être contrôlé chimiquement par le pH comme le montre la figure 126. Ce contrôle donne un autre avantage au procédé sol-gel puisqu'il permet de maîtriser la croissance des particules et leur agrégation.

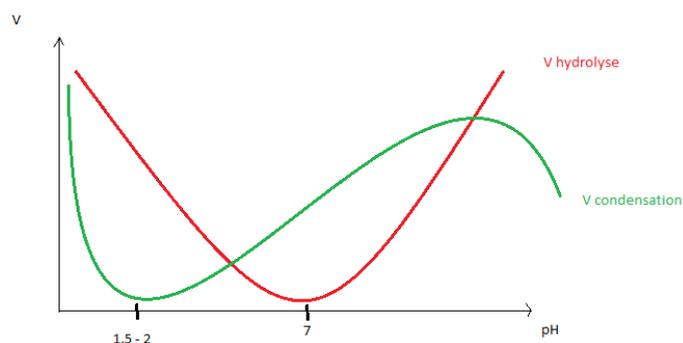


Figure 126: Vitesses d'hydrolyse et de condensation en fonction du pH

On peut alors observer trois cas de figures en fonction de la valeur du pH :

- En milieu acide, la vitesse de la réaction d'hydrolyse est plus rapide que la vitesse de la réaction de condensation. Les précurseurs hydrolysés forment des chaînes polymères de faible masse, qui par la suite, s'agrègent pour former des amas polymères très ramifiés de faible densité.

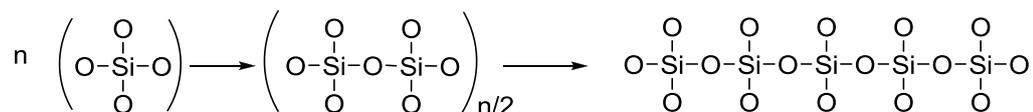


Figure 127: Formation d'oligomères

Ces amas restent en suspension sans précipiter pour former un *sol* (suspension colloïdale d'espèces macromoléculaires au sein d'un liquide). Ces amas occupent au fur et à mesure un volume plus important, la viscosité du milieu augmente et le liquide finit par se figer. On assiste à la transition sol-gel ou gélification (figure 128).

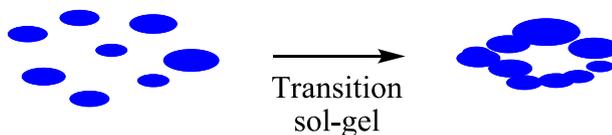


Figure 128: Schéma de la transition sol-gel

Cette transition est marquée par l'apparition au niveau macroscopique d'une rigidité et d'une élasticité caractéristique d'un solide. Ce gel est alors constitué d'un réseau polymère tridimensionnel de silice qui emprisonne le solvant et les amas encore en solution. Il est généralement amorphe.

Lors du vieillissement du matériau, les réactions de condensation se poursuivent. Le gel se contracte alors, rejetant le solvant hors du réseau, c'est le phénomène de « synérèse ».

Il existe un point particulier en milieu acide. Celui-ci est à $\text{pH} = 1,5-2$. Ce point correspond au « pH isoélectrique » de la silice. A ce pH, la vitesse de condensation est quasi-nulle contrairement à la vitesse d'hydrolyse. Travailler à ce pH permet d'avoir une hydrolyse quasi totale des alcoxy-silanes et permet la stabilisation de la solution colloïdale ainsi obtenue. Le gel pourra ainsi être obtenu par une variation contrôlée du pH.

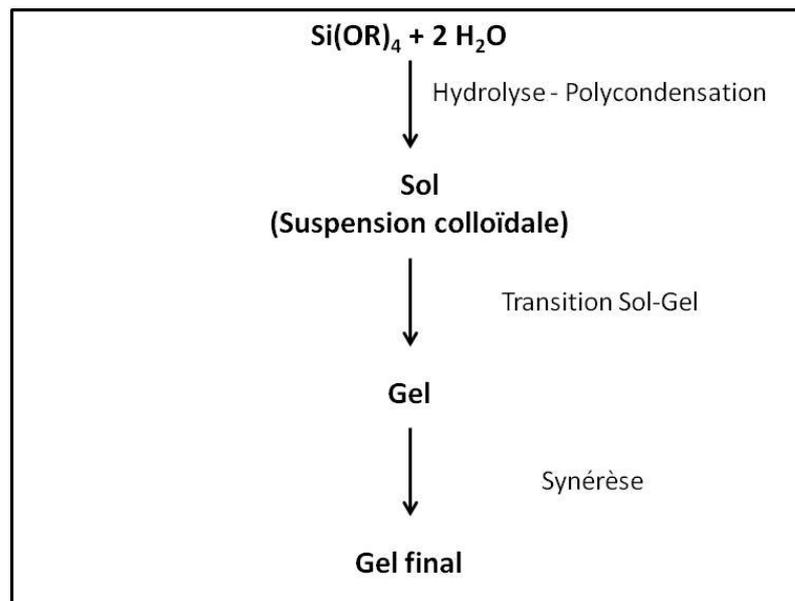


Figure 129: Etapes du procédé Sol-Gel

- A pH neutre ou légèrement basique, la vitesse de la réaction de condensation est plus importante que la vitesse de la réaction d'hydrolyse (qui peut être quasi nulle à $\text{pH}=7$). Le polymère est alors alimenté en monomère Si(OEt)_4 . Ce mécanisme de polymérisation conduit à la formation de particules de silice, dont la taille peut atteindre une centaine de nanomètre de diamètre.

Ces particules sont chargées négativement, charges qui, par répulsion électrostatique, empêchent toute nouvelle agrégation des particules. Elles restent donc en suspension formant de nouveau un sol.

En abaissant le pH, il est possible d'écranter ces interactions coulombiennes, permettant ainsi l'agrégation entre particules et ce qui conduit à la gélification du système (comme en milieu acide).

- En milieu très basique ($\text{pH} > 11$), les anions hydroxyles sont capables d'attaquer le réseau et de couper des ponts siloxanes. Cette dépolymérisation qui intervient préférentiellement en bout de chaîne conduit, par un processus de murissement (dissolution-redéposition), à la formation d'agrégats de silice très denses. Ce mécanisme est la base du procédé Stöber de fabrication de nanoparticules sphériques, monodisperses et lisses¹⁴⁰.

Le procédé sol-gel s'effectuant à basse température et dans des conditions douces, il permet l'incorporation de fonctions organiques dans le réseau de silice pour former « des matériaux hybrides organiques-inorganiques ».

B. Matériaux hybrides organiques-inorganiques

Les « matériaux hybrides organiques-inorganiques » constituent une classe de matériaux particulièrement attrayant, de par la combinaison des propriétés des parties organiques et inorganiques. Ainsi la partie organique va pouvoir apporter aux matériaux des propriétés optiques¹⁴¹⁻¹⁴⁵, électrochimiques^{109, 112, 141, 142}, biochimiques, catalytiques¹¹², médicale¹⁴² etc...

La partie inorganique confère quant à elle des propriétés mécaniques¹¹³, magnétiques, de résistance chimique et thermique, etc...

La nature des interactions liant les parties organiques et inorganiques permet de distinguer deux types de matériaux.

i. Matériaux de Classe I¹⁴⁵

Un matériau de classe I (figure 130) est un système où les parties organiques et inorganiques sont mélangées et ne présentent aucune liaison covalente ou ionique. La partie organique est généralement dispersée dans une matrice inorganique (type silice). Les interactions entre l'entité organique et la matrice minérale sont faibles (liaisons hydrogènes, liaisons de Van der Waals).

Ce type de matériaux hybrides présente plusieurs défauts qui limitent leurs applications :

- La dispersion de l'entité organique au sein de la matrice peut ne pas être suffisante pour atteindre une parfaite homogénéité

- L'entité organique est susceptible d'être extraite par lavage.

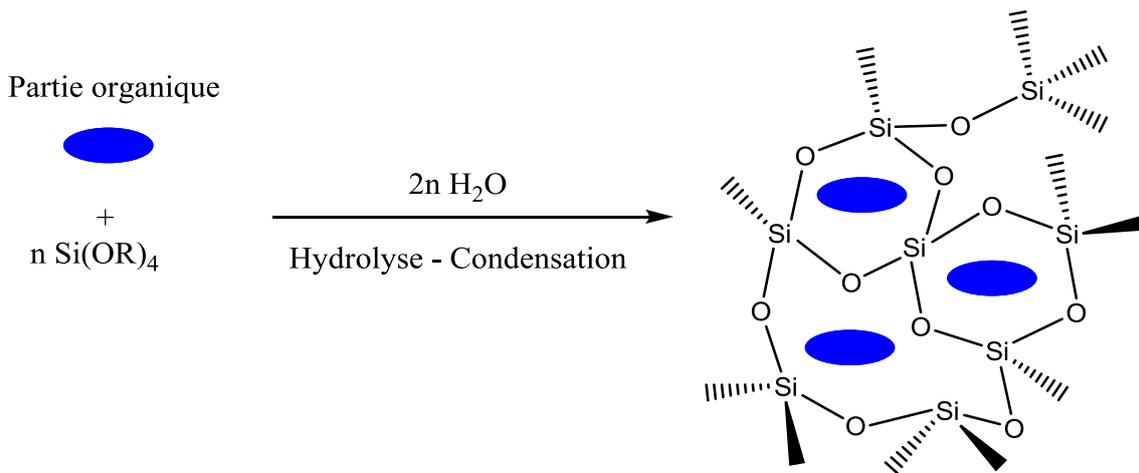


Figure 130: Représentation schématique d'un matériau hybride organique-inorganique de Classe I

ii. Matériaux de Classe II¹⁴⁶

A la différence des matériaux de classe I, ces matériaux ont pour caractéristique d'avoir la partie organique chimiquement liée à la partie inorganique. Cette liaison forte qui peut être covalente ou ionique donne de nouvelles propriétés au matériau mais implique d'autres stratégies de mise en œuvre.

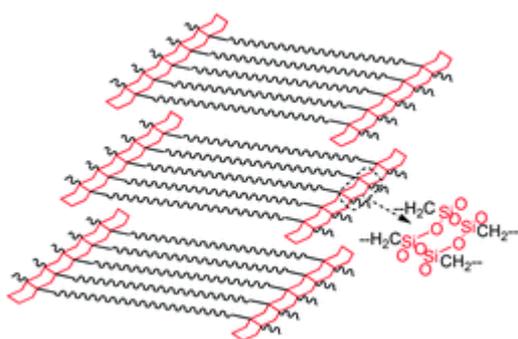
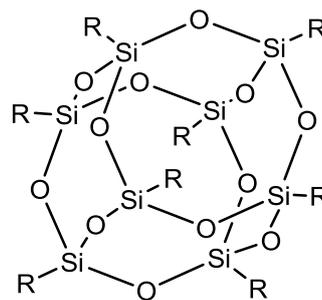
Les organosilanes sont les précurseurs les plus intéressants pour cette classe de matériaux, du fait de la stabilité des liaisons Si-C vis-à-vis de l'hydrolyse et de la large gamme de fonctions organiques disponible.

Les principaux précurseurs des matériaux de classe II ont pour formule générale $\text{R}_1\text{-Si(X)}_3$, où R_1 est un groupement organique fonctionnel et où X est un groupement hydrolysable.

On peut distinguer trois familles de matériaux de classe II :

a) Les oligosilsesquioxanes polyédriques (POSS)

L'un des principaux challenges dans l'obtention de matériaux hybrides organiques-inorganiques est le contrôle de la structure finale après polycondensation. Le matériau obtenu est alors de type $\text{R}_1\text{-SiO}_{1.5}$ et peut notamment prendre la forme d'une structure lamellaire ou devenir une cage type « POSS » (figure 131).

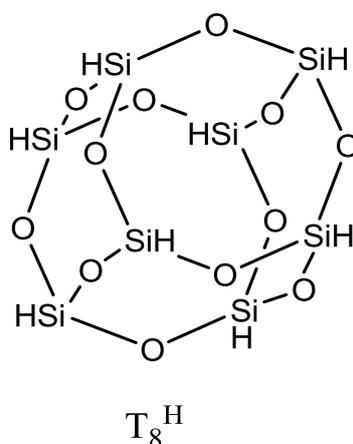
Structure lamellaire⁷⁴

Structure type « POSS »

Figure 131: Exemples de structures de matériaux hybrides organiques-inorganiques

Les Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane POSS (oligosilsesquioxanes polyédriques) sont constitués d'un cœur inorganique tridimensionnel (Polyèdre à base de motifs $\text{SiO}_{1.5}$ et portant des groupements organiques aux sommets de la « cage » polyédrique) (figure 132).

Les POSS peuvent être obtenus par hydrolyse incomplète de tétraalcoxysilanes⁷² ou même à partir de mélanges de précurseurs.

**Figure 132: Structures de POSS**

On trouve des applications des POSS dans de nombreux domaines comme l'optique⁸², l'électronique⁸³ et la catalyse⁸⁴. Avec une taille de l'ordre de 1 à 3 nm, ils sont considérés dans le domaine des polymères comme la charge inorganique la plus petite⁷³.

Notons que l'obtention de POSS dépend fortement de la nature du groupement organique et des conditions opératoires (dilution, pH etc.) ; la formation de résine (et/ou de « ladder polymers ») est plus généralement obtenue^{74, 78}.

b) Matériaux de type co-gel¹⁴⁷

Les matériaux de type co-gel sont des matériaux hybrides obtenus par cohydrolyse-polycondensation de tétralcoxysilane et d'organotrialkoxysilane $R_1\text{-Si(OR)}_3$ (figure 133).

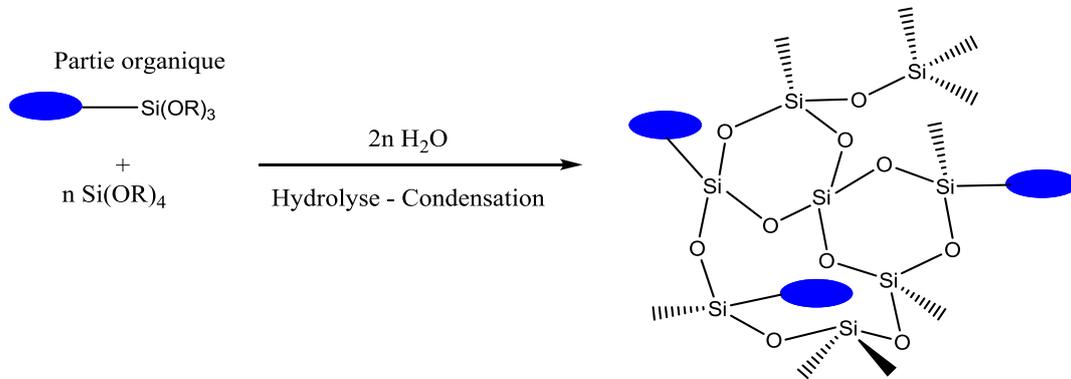


Figure 133: Représentation schématique d'un matériau hybride organique-inorganique de type Co-gel

Il est cependant nécessaire de préciser que cette méthode de mise en œuvre ne permet pas de greffer uniformément les entités organiques sur la surface des matériaux. De plus, ces solides présentent une structure instable dans le temps¹⁴⁷, leurs textures ne sont pas contrôlées et les groupements organiques sont repartis de manière inhomogène à leur surface. Ces inconvénients peuvent être contournés par l'utilisation d'agents structurants (tensio-actifs) lors de la synthèse.

iii. Matériaux mésostructurés ou silice mésoporeuse

La première famille de silices mésostructurées réalisées en présence de tensioactifs (TA) cationiques de type $C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_3, X^-$, jouant le rôle d'agent structurant, apparaît en 1992¹⁴⁸. Elle regroupe l'ensemble des silices de type MCM (Mobil Corporation Materials)¹⁴⁸⁻¹⁵⁰. Elle se compose de silices mésoporeuses où la porosité est contrôlée par le choix du tensioactif. Ce sont des matériaux stables dans le temps et qui sont organisés en réseau hexagonal de pores cylindriques (MCM-41, Mobil Corporation Materials), en réseau cubique de pore sphériques (MCM-48), ou en réseau lamellaire (MCM-50). De plus, ces matériaux présentent de grandes surfaces spécifiques (700 à 1400 m²/g), des volumes poreux importants (0,7 à 1,5 cm³/g) et une distribution homogène de pores avec une large gamme de diamètres poreux (de 15 Å à 100 Å). Toutefois, l'utilisation de tensioactifs ioniques implique des fortes interactions électrostatiques (TA/réseau inorganique) mises en jeu et rend difficile

dans lequel un groupement organique, qui peut être de masse moléculaire relativement élevée, est porteur d'au moins deux groupements du type $\text{Si}(\text{OR})_3$. Dans ce cas, les matériaux obtenus ne comportent plus de domaines de silice, la partie inorganique jouant le rôle de ponts ou de nœuds de réticulations au sein d'une matrice qui peut être majoritairement organique.

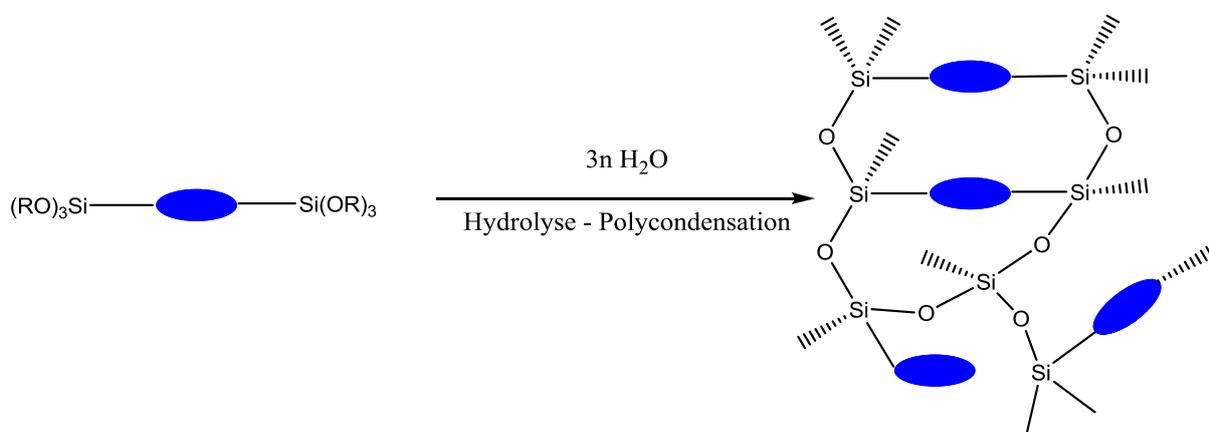


Figure 135: Représentation schématique d'un matériau hybride organique-inorganique de classe II, type polysilsesquioxane

Ces matériaux sont généralement considérés comme amorphes. Cependant, des études ont mis en évidence une organisation locale (à l'échelle nanométrique) des entités organiques¹⁵⁴.

On trouve des applications de matériaux hybrides organiques-inorganiques type PEO-alcoxysilane pour batterie lithium dès 1984¹⁵⁵. Une variante de ces matériaux type PEO-alcoxysilane est apparue plus récemment qui porte une fonction uréthane (figure 136).

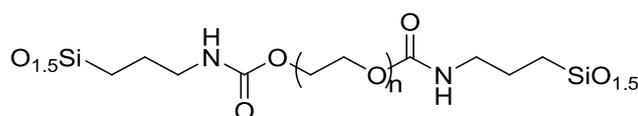


Figure 136: Matériaux hybrides porteurs de fonction uréthane

Ces matériaux sont faciles à mettre en œuvre et possèdent des propriétés mécaniques et une fonctionnalité importante une fois condensés. Ils ont été étudiés à plusieurs reprises dans le cadre de la mise en œuvre de membranes à conductivités protoniques^{109, 156}. Après réaction sol-gel, les membranes formées ont pour caractéristiques d'avoir des domaines inorganiques espacés par des chaînes PEO d'une distance d'environ 3 nm dans le cas de PEO 2000^{119, 120}.

. Il est cependant important de noter un abus de langage fréquent dans le cas de ces matériaux. La partie inorganique n'est pas formée de nanocharges de silice type SiO_2 mais de POSS ; il existe en effet une liaison Si-C.

D. Application du sol-gel dans les électrolytes de batteries lithium

Dans le domaine des batteries lithium-ion, et plus particulièrement l'élaboration d'électrolytes hybrides, le procédé sol-gel paraît intéressant puisqu'il permet d'incorporer de manière quantitative et contrôlée d'importantes quantités d'oxydes inorganiques.

Cependant, il existe très peu de références bibliographiques sur ce sujet. On peut citer une étude sur un matériau PEO/Silice/Sel de lithium dans lequel la silice a été obtenue par réactions d'hydrolyse et de polycondensation du tétraéthoxysilane (TEOS)^{50, 157}. Une autre étude a montré que la présence de silice répartie de manière homogène assure au composite d'excellentes propriétés mécaniques, tout en permettant aux chaînes PEO d'avoir un minimum de mobilité afin d'assurer la conductivité du lithium⁷⁶.

2. Essais de lithiation de POSS-T₈

Au cours de la mise en œuvre des PSS-Eras, des essais de lithiation ont été menés sur des molécules types Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) (figure 137).

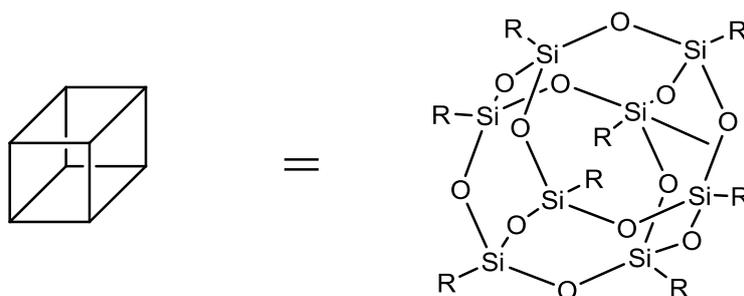


Figure 137: Structure du POSS

A. Premier essai par réaction nucléophile

Le premier essai a consisté en une réaction de substitution nucléophile sur l'octakis(3-iodopropyl)octasilsesquioxane (POSS-iodé, Sikémia) par le sel d'ERAS (Figure 138). Ce POSS a été choisi car l'iode est un bon groupe partant. Des synthèses ont été réalisées avec différents solvants comme l'acétonitrile, le DMF, le THF et le dioxane. Malheureusement, quels que soient les solvants utilisés et leurs polarités, les conversions obtenues n'ont jamais dépassé 30%.

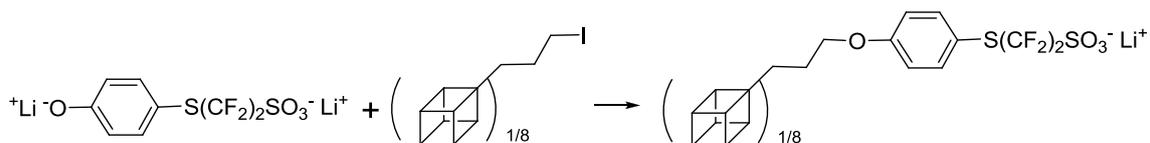


Figure 138: Essai de substitution nucléophile sur le POSS

Des réactions similaires ont déjà été réalisées au laboratoire avec de bonnes conversions en utilisant comme nucléophile un imidazole. Les faibles conversions obtenues dans notre cas semblent donc être dues à la faible réactivité du nucléophile choisi, ici le sel d'ERAS. Comme le montre la figure 139, l'oxygène du cycle benzénique en para de la fonction sulfonate, bien que chargé négativement, est désactivé par effet mésomère.

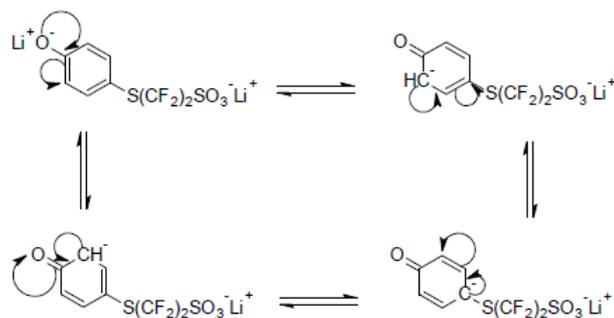


Figure 139: Mésonérie du "Sel-Eras"

B. Second essai par réaction « click »

Devant l'échec de la réaction par substitution nucléophile, nous avons utilisé une réaction de click-chemistry développé par Sharpless¹⁵⁸ entre un azoture l'octakis(3-azidopropyl)octasilsesquioxane (POSS-azoture Sikémia) et le sel d'ERAS fonctionnalisé par un groupement propargyle.

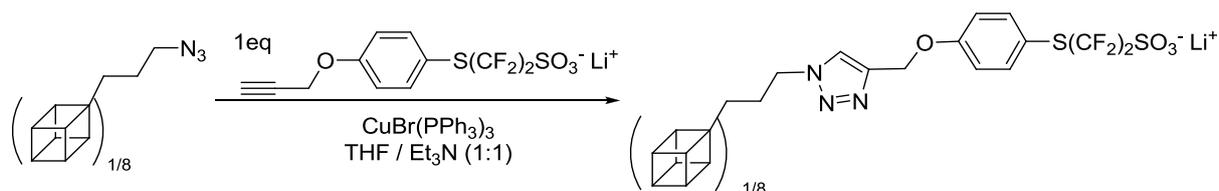


Figure 140: Essai de click-chemistry

Les essais sont réalisés sous micro-ondes avec différentes quantités de catalyseur (bromure de cuivre triphénylphosphine), différents temps de réaction et différentes températures. La conversion maximale obtenue est de 50% mais une dépolymérisation systématique de la cage inorganique a été observée.

3. Autres voies de synthèses étudiées de précurseur silylé lithié

Afin de mettre en œuvre les électrolytes perfluorosulfonate de lithium, plusieurs voies de synthèses de précurseurs silylés lithiés ont été mises en œuvre à partir du « Sel-Eras » et de sulfonimidure de lithium.

A. Essais de fonctionnalisation du sel d'ERAS

i. Première voie : réaction de thiol-ène.

Les réactions de thiol-ène sont des réactions radicalaires qui ont lieu entre une fonction thiol et un alcène en présence d'un initiateur de radicaux, ici l'Irgacure 651[®]. Pour cela, nous avons préalablement préparé le sel d'Eras fonctionnalisé par un allyle en faisant réagir le sel d'ERAS avec du chlorure ou de l'iodure d'allyle. Cette réaction s'effectue en présence d'hydrure de lithium afin de déplacer l'équilibre phénol/phénate. La seconde étape entre le sel d'ERAS allylique et le 3-mercaptopropyltriisopropoxysilane est réalisée sous irradiations micro-ondes.

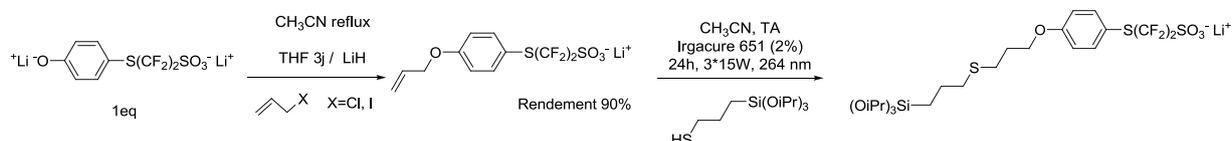


Figure 141: Voie de synthèse dite de "thiol-ène"

Des conversions de l'ordre de 70-80% sont obtenues pour cette seconde étape mais une hydrolyse partielle des groupements alcoxysilanes est observée. Le « Sel-Eras » n'a pas été séché au préalable lors de ces essais. Il se peut que malgré l'utilisation d'hydrure de lithium, il reste quelques traces d'eau lors de l'étape de thiolène ce qui affecte la stabilité des groupements isopropoxysilanes.

ii. Seconde voie : réaction de click-chemistry

Cette réaction est analogue à celle présentée en Annexe 2 et s'effectue entre le 3-(azidopropyl)triéthoxysilane et le sel d'ERAS propargyle.

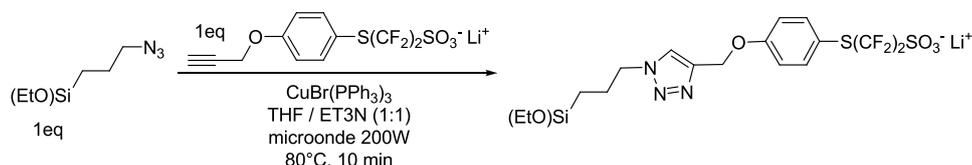


Figure 142: voie dite click-chemistry

Malgré une conversion de l'ordre de 50%, une hydrolyse des groupements alcoxysilanes est observée comme pour la première voie. Les conditions étant parfaitement anhydres, il est probable que l'usage de microondes soit des conditions trop dures pour la stabilité d'un groupement alcoxysilane. Des réactions semblables sans recours aux micro-ondes ont été décrites dans la littérature en utilisant d'autres catalyseurs de cuivre, mais leur utilisation nécessite la présence d'eau, ce qui est inenvisageable dans notre cas avec les groupements hydrolysables.

B. Fonctionnalisation de sels de sulfonimide de lithium

i. 1^{ère} voie

La première voie consiste en la modification d'une fonction chlorosulfonyle en sulfonimide de triéthylammonium puis en une transalcoolyse (trans estérification) suivie d'une réaction d'insertion du lithium (figure 143).

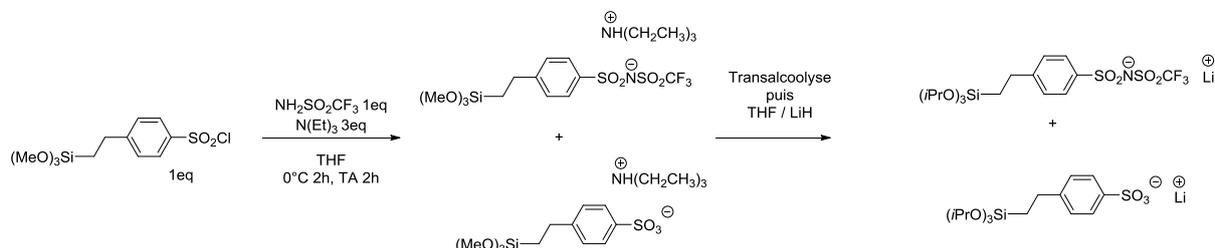


Figure 143 : Fonctionnalisation directe d'une molécule silylée en sulfonimide de lithium

Par RMN ^1H en solution, il a été observé la formation de deux sels de lithium : un sulfonate de lithium et un sulfonimidure de lithium. Il n'a malheureusement pas été possible de séparer les deux produits formés.

ii. Seconde voie

Les deux premières étapes ont été réalisées selon le protocole décrit par El Kadib et al.¹⁵⁹. La dernière étape est une réaction de type Mickael-ène.

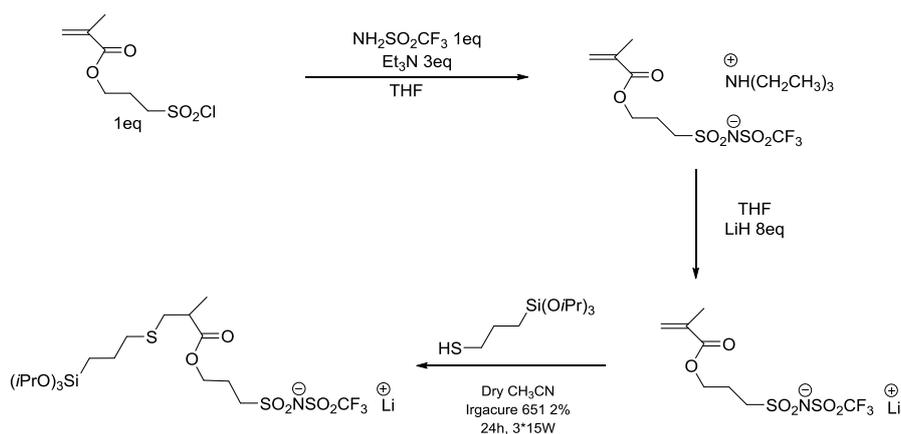


Figure 144: réaction de thiolène pour la voie de sulfonimidure

La RMN ^1H du produit final montre des signaux plutôt larges, caractéristique d'un polymère.

Toutes les voies décrites ici ont été abandonnées au profit de la substitution nucléophile décrite au chapitre 2.

4. Membranes sulfonate de lithium : Une étape vs deux étapes

Dans le chapitre 3, seuls les résultats portant sur les membranes sulfonate de lithium obtenues en deux étapes ont été décrits.

Il est cependant intéressant de vérifier que les deux voies de synthèses mènent aux mêmes structures.

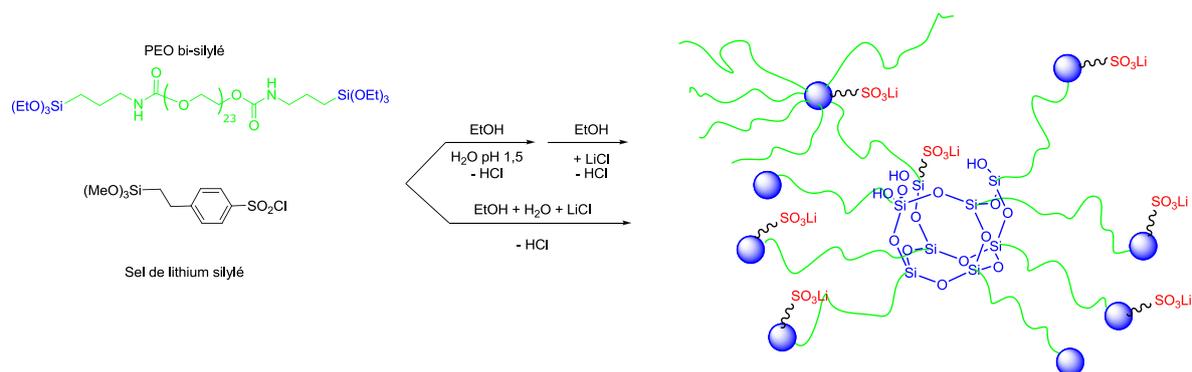


Figure 145: Rappel des voies de synthèses

Tableau 34: Comparaison des caractérisations obtenues par les méthodes en une et deux étapes

	Une étape			Deux étapes		
	EO/Li-30	EO/Li-20	EO/Li-10	EO/Li-30	EO/Li-20	EO/Li-10
Extraits (%)	6,5	7,7	10,1	7,1	8,4	9,5
Taux de condensation (%)	85	90	92	85	90	90
Structure (DSC)	Amorphe	Amorphe	Amorphe	Amorphe	Amorphe	Amorphe
T_g (°C)	-47	-33	-24	-45	-34	-18

Ces différents résultats montrent la similitude des matériaux formés par les différentes voies et montrent l'efficacité de la voie « une étape » où l'acide est formé *in-situ*.

Les analyses DMA confirment elles aussi la proximité de structures :

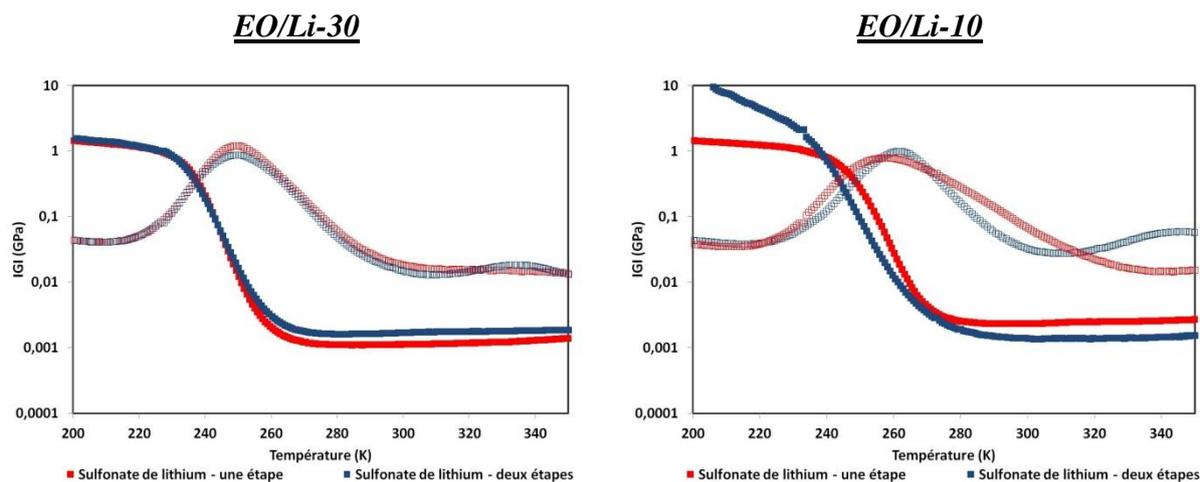


Figure 146: Comparaison des DMA pour les membranes sulfonate de lithium "une étape" vs "deux étapes"

Les deux voies de synthèses mènent à des membranes de mêmes caractéristiques mécaniques. Les modules sont du même ordre de grandeur et les températures de transition sont proches (entre 0 et 4 degrés de différence).

La figure 147 montre en diffraction des rayons X une structure semblable puisqu'on observe les mêmes valeurs caractéristiques des pics de diffraction.

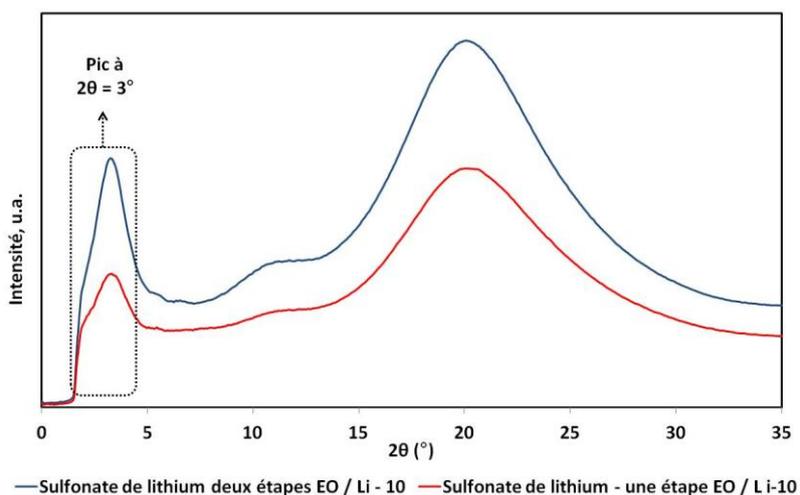


Figure 147: Diffractogrammes SAXS / WAXS pour les différentes voies de mise en œuvre des électrolytes sulfonate de lithium

De même, les valeurs de conductivités obtenues sont équivalentes, peu importe la voie de synthèse.

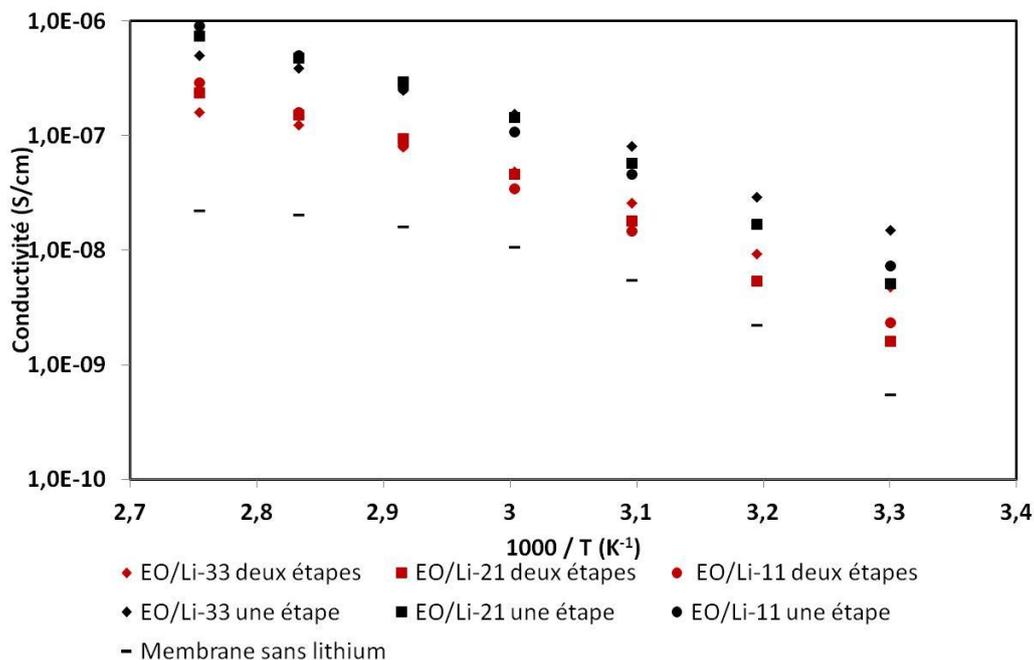


Figure 148: Conductivités des sulfonate de lithium en fonction de leur mise en œuvre

Les deux voies de mises en œuvre des électrolytes sulfonate de lithium mènent donc à des matériaux dont les caractérisations thermiques, mécaniques, structurales et électrochimiques sont semblables.

5. Pourcentages de T_i obtenues par déconvolution RMN

Chapitre 2 : PSS-Eras

Tableau 35: Pourcentages de T1, T2 et T3 issus du spectre RMN ^{29}Si obtenus après déconvolution avec DMFIT 2009

	T1 (%)	T2 (%)	T3 (%)
PSS	0	31,2	68,8

Chapitre 3 : Membranes sulfonate de lithium

Tableau 36: Pourcentages de T1, T2 et T3 issus du spectre RMN ^{29}Si obtenus après déconvolution avec DMFIT 2009 pour les membranes sulfonate de lithium

	T1 (%)	T2 (%)	T3 (%)
Membrane sans lithium	6,6	77,8	15,6
EO / Li - 33	0	45,7	54,3
EO / Li - 21	0	30,4	69,6
EO / Li - 11	0	30,2	69,8

Chapitre 3 : Membranes perfluorosulfonate de lithium

Tableau 37: Pourcentages de T1, T2 et T3 issus du spectre RMN ^{29}Si obtenus après déconvolution avec DMFIT 2009 pour les membranes perfluorosulfonate de lithium

	T1 (%)	T2 (%)	T3 (%)
Membrane sans lithium	6,6	77,8	15,6
EO / Li - 38	28,6	42,2	29,2
EO / Li - 24	40,3	36,1	24,2
EO / Li - 11	13,5	58,5	28,0

6. Explication d'une courbe de charge-décharge en mode galvanostatique

Voici une courbe de différence de potentiel en fonction du temps obtenue à la fin d'une acquisition d'essai de charge - décharge pour un électrolyte carbonate de propylène - LiClO₄.

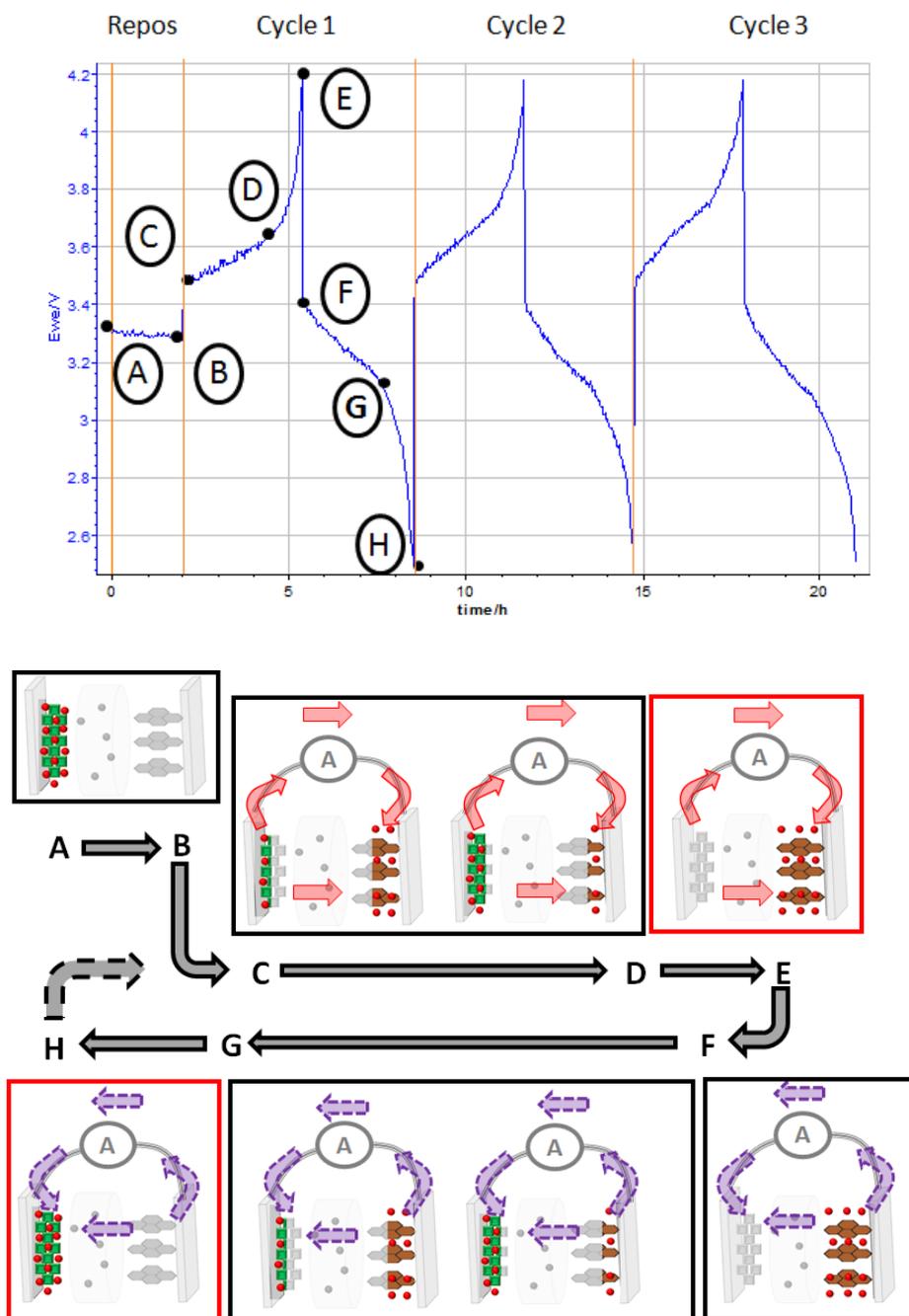


Figure 149: Courbes montrant la différence de potentiel de la batterie en fonction du temps, selon les courants appliqués (boules rouges : lithium, boules grises : anions, hexagones marrons : anode carbonée, carrés verts : matériaux d'insertion (cathode)).

Suite aux différentes intensités appliquées, la réponse de la batterie en termes de différence de potentiel varie en fonction de celles-ci. Les différentes réponses sont clairement visibles sur la figure 149 que nous allons détailler :

De A à B, la batterie est « laissée au repos » afin d'équilibrer la cellule électrochimique, pendant quelques heures. Ce temps est réglable. Le potentiel ne varie presque pas, il reste autour de 3,3 V, **les interfaces électrodes/électrolytes s'équilibrent.**

De B à C, une intensité positive a été appliquée: c'est **une partie de la charge**. Le potentiel fait un saut et pour appliquer un potentiel autour de 3,5 V. A cet instant, le lithium est concentré au niveau de la cathode.

De C à D, l'ion lithium traverse la cathode pour arriver à l'anode.

De D à E, tout le lithium est **stocké dans l'anode**, à ce stade **la batterie est déjà chargée**. Cependant, si le courant circule toujours alors les électrodes vont chercher une différence de potentiel pour répondre à cette valeur de courant, **on attaque alors l'électrolyte.**

Ensuite, contrairement à la charge, c'est une intensité négative qui est appliquée à la demi-batterie. On retrouve les mêmes phases que pour la charge mais inversées, c'est-à-dire que dès que l'appareil se met en mode décharge, le potentiel fait un saut vers un plus petit potentiel (**E à F**). Puis, de la même façon que la charge, le potentiel diminue jusqu'à atteindre le potentiel minimal fixé (**F à H**) : **la batterie est déchargée.**

Ces deux phases (charge/décharge) définissent le cycle. Plusieurs cycles peuvent être faits.

Conclusion Générale

A l'origine, le projet SLiM s'est fixé comme objectif l'élaboration de nouvelles membranes polymères pour batterie au lithium présentant une conductivité ionique élevée et un nombre de transport du cation lithium proche de l'unité. L'un des concepts de base était de réticuler par voie sol-gel des chaînes PEO fonctionnalisées en bouts de chaîne par des groupements alcoxysilane (résines de type uréthanosil) tout en fonctionnalisant les nano-domaines silsesquioxanes ainsi formés avec des groupements de type sel de lithium.

Ce concept de base a été validé ; les membranes de type di-uréthanosil ont des propriétés mécaniques satisfaisantes (module caoutchoutique de l'ordre du MPa caractéristique d'un élastomère) et le procédé sol-gel permet, en effet, la fonctionnalisation *in-situ* par un sel de lithium (jusqu'à des taux voisins de un Li^+ pour 10 fonctions éthers). Liés à la nanocharge de façon covalente, les anions sont ainsi immobilisés, ce qui assure à la membrane électrolyte une conduction de type single-ion. De plus, la fonctionnalisation des domaines a pu être effectuée avec des sels de lithium de nature différente.

Néanmoins, à l'issue de cette thèse, les objectifs n'ont été que partiellement atteints. Ainsi la conductivité ionique de ces membranes électrolytes nanocomposites reste très faible ($4,6 \cdot 10^{-8}$ S/cm à 60°C pour les membranes de type sulfonate de lithium à un taux de lithium EO/Li-11 et $2,3 \cdot 10^{-7}$ S/cm à 60°C pour les membranes de type perfluorosulfonate de lithium à un taux EO/Li-11), même si on prend en compte qu'un électrolyte single-ion peut avoir des performances équivalentes à un électrolyte classique de conductivité dix fois plus élevée^{67, 130}. L'addition d'un solvant comme le carbonate de propylène, qui joue un rôle à la fois de plastifiant et de gélifiant, permet d'améliorer cette conductivité (jusqu'à un facteur 250), mais on perd alors en partie les avantages d'un électrolyte « tout solide ».

Plusieurs voies d'amélioration sont envisageables, que nous allons très rapidement passer en revue. Tout d'abord le choix de chaînes polyéthers (PEO) de faible longueur ($M_n = 1000$ g/mol) a été justifié pour leur caractère amorphe et leur capacité exceptionnelle à solvater le cation lithium. La fonctionnalisation de ces chaînes par des groupements alcoxysilane aux deux extrémités conduit à des réseaux très denses où la mobilité des chaînes devient très réduite. Cette faible mobilité des chaînes inhibe en grande partie leur contribution au transport

du cation lithium. Une première amélioration consisterait à utiliser des chaînes PEO de masse molaires un peu plus grandes ($M_n = 2000$ ou 5000 g/mol). L'ajout de tétraéthoxysilane dans le procédé sol-gel permettrait de conserver le même taux d'inorganique et éventuellement de maintenir le caractère essentiellement amorphe des membranes. Il serait aussi possible d'utiliser des chaînes PEO fonctionnalisées à une seule extrémité (en partant de PEG méthyl éther par exemple).

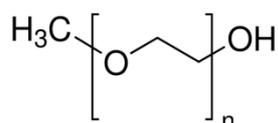


Figure 150: PEG méthyl éther

Ces chaînes monofonctionnelles conduiraient à des systèmes polymères « en étoile ». De tels systèmes perdraient leur caractère caoutchoutique, mais pourraient être utilisés sous forme de mélanges avec des PEO à longue chaîne, où ils pourraient jouer le rôle à la fois de plastifiant et de source de lithium. D'autres formulations où ces polymères uréthanosil en étoile seraient incorporés dans des résines di-uréthanosil sont tout à fait envisageables, de même que la co-gélification des deux types de chaînes PEO, mono et difonctionnelles.

Une autre voie serait d'utiliser un liquide ionique comme plastifiant plutôt qu'un solvant moléculaire, voire d'utiliser un sel de lithium liquide ionique, du type de ceux synthétisés au LEPMI dans le cadre du projet SLiM. Ces sels (sulfonates ou imidures) comportent une courte chaîne éther oxyde sur la partie anionique, qui est susceptible d'assurer à la fois la compatibilité avec la membrane PEO et de participer à la complexation de Li⁺.

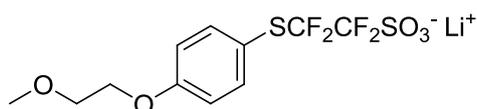


Figure 151: Sel de lithium de type liquide ionique (LEPMI)

Dans le même ordre d'idée, l'addition, tout simplement, de tétraglyme, complexant bien connu du cation lithium¹⁶⁰, serait aussi à explorer. Un autre additif intéressant à tester serait une base de Lewis susceptible de complexer les groupements sulfonate, comme le tris(pentafluorophényl)borane^{161, 162}, ou tout simplement l'étherate de trifluorure de bore, composé bon marché qui a déjà été utilisé dans ce contexte^{163, 164}.

En conclusion, le travail réalisé a jeté des jalons supplémentaires pour le développement de systèmes électrolytes solides originaux, associant de façon intime chaînes organiques, nanocharges organosiliciées et porteurs de charges, et susceptibles d'offrir une alternative aux électrolytes polymères à blocs et polymères composites. Des systèmes hybrides analogues pourraient par ailleurs démontrer un intérêt pour d'autres applications (par exemple dans les batteries lithium-air ou lithium-soufre, les piles à combustible), ce qui ne peut qu'encourager la poursuite des recherches dans cette voie.

Références

1. P. Yang; J. M. Tarascon, *Nature Materials* **2012**, *11*, 560-563.
2. P. G. Bruce; S. A. Freunberger; L. J. Hardwick; J. M. Tarascon, *Nature Materials* **2012**, *11*, 19-29.
3. J. Tarascon; M. Armand, *Nature* **2001**, *414*, 359-367.
4. A. Kraytsberg; Y. Ein-Eli, *Journal of Power Sources* **2011**, *196*, 886-893.
5. C. Barchasz. Développement d'accumulateurs lithium/soufre Université de Grenoble, Grenoble, 2011.
6. C. Li; O. Fontaine; S. A. Freunberger; L. Johnson; S. Grugeon; S. Laruelle; P. G. Bruce; Armand, M., *Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118*, 3393-3401.
7. J. W. Fergus, *Journal of Power Sources* **2010**, *195*, 4554-4569.
8. J.B. Goodenough; Y. Kim, *Chemistry of Materials* **2010**, *22*, 587-603.
9. P.G. Bruce; B. Scrosati; J. Tarascon, *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 2930-2947.
10. N.-S. Choi; Y. Yao; Y. Cui; J. Cho, *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 9825-9840.
11. R. Koksang; I. I. Olser; D. Shackle, *Solid State Ionics* **1994**, *69*, 320-335.
12. P. R. Sorensen, *Electrochimica Acta* **1982**, *27*, 1671-1675.
13. C. Naudin. Etude par spectroscopies infrarouge et raman des composants d'un accumulateur lithium-metal polymère. Université de Bordeaux, Bordeaux, 2002.
14. M. L. Le; F. Alloin; P. Strobel; J. C. Leprête; C. Pérez del Valle; P. Judeinstein, *Journal of Physical Chemistry B* **2010**, *114*, 894-903.
15. D. Linden; T. Reddy, *Handbook of batteries third edition*. **2002**.
16. D. Guyomard; J. Tarascon, *Journal of the Electrochemical Society* **1993**, *140*, 3071-3081.
17. H. Niedermeyer; J. P. Hallett; I. J. Villar-Garcia; P. A. Hunt; T. Welton, *Chemical Society Reviews* **2012**, *41*, 7780-7802.
18. S. Seki; Y. Kobayashi; H. Miyashiro; Y. Ohno; A. Usami; Y. Mita; M. Watanabe; N. Terada, *Chemical Communications* **2006**, *5*, 544-545.
19. Y. S. Fung; D. R. Zhu, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2002**, *149*, 319-324.
20. M. Armand; F. Endres; D. R. MacFarlane; H. Ohno; B. Scrosati, . *Nature Materials* **2009**, *8*, 621-629.
21. Z. B. Zhou; H. Matsumoto; K. Tatsumi, *Chemistry - A European Journal* **2006**, *12*, 2196-2222.
22. L.C. Branco; J.N. Rosa; J.J. Moura Ramos; C.A.M. Afonso, *Chemistry - A European Journal* **2002**, *8*, 3671-3677.
23. S. Ferrari; E. Quatarone; P. Mustarelli; A. Magistris; S. Protti; S. Lazzaroni; M. Fagnoni; A. Albini, *Journal of Power Sources* **2009**, *194*, 45-50.
24. P. Bonhite; A.P. Dias; N. Papageorgiou; K. K. Alyanasundaram; M. Gratzel, *Inorganic Chemistry* **1996**, *35*, 1168-1178.
25. S. V. Dzyuba; R. A. Bartsch, *ChemPhysChem* **2002**, *3*, 161-166.
26. J.-H. Shin; W. A. Henderson; S. Passerini, *Electrochemistry Communications* **2003**, *5*, 1016-1020.
27. V. Fleury; J. N. Chazalviel; M. Rosso; B. Sapoval, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1990**, *290*, 249-255.
28. P.C. Howlett; D. R. Macfarlane; A. F. Hollenkamp, *Journal of Power Sources* **2003**, *114*, 277-284.
29. P. Wright, *British Polymer Journal* **1973**, *7*, 319-327.
30. M. Armand; J. Chabagno; M. Duclot, In *Second international meeting on solid electrolyte*, St Andrews, 1978.
31. W. H. Meyer, *Advanced Materials* **1998**, *10*, 439-448.
32. J. R. MacCallum; C.A. Vincent, *Polymer Electrolyte*. **1987**, *1*.

33. C. Chauvin. Utilisation d'anions à fonction sulfate dans des électrolytes pour batterie au lithium.
Etude des mécanismes de transport. Institut National Polytechnique de Grenoble, Grenoble, 2005.
34. E. Paillard; C. Iojoiu; F. Alloin; J. Guindet; J.-Y. Sanchez, *Electrochimica Acta* **2007**, *52*, 3758-3765.
35. E. Paillard; F. Toulgoat; C. Iojoiu; F. Alloin; J. Guindet; M. Medebielle; B. Langlois; J.Y. Sanchez, *Journal of Fluorine Chemistry* **2012**, *134*, 72-76.
36. E. Paillard; F. Toulgoat; R. Arvai; C. Iojoiu; L. Cointeaux; M. Medebielle; F. Alloin; B. Langlois; J.-Y. Sanchez, *Journal of Fluorine Chemistry* **2011**, *132*, 1213-1218.
37. H. Zhang; S. Kulkarni; S. L. Wunder, *Journal of Physical Chemistry B* **2007**, *111*, 3583-3590.
38. T. Caruso; S. Capoleoni; E. Cazzanelli; R. G. Agostino; P. Villano; Passerini, S., *Ionics* **2002**, *8*, 36-43.
39. K. Xu, *Chemical Reviews* **2004**, *104*, 4304-4418.
40. A. Hammami; R. Raymond; M. Armand, *Nature* **2003**, *424*, 635-636.
41. S. Franz Lux; J. Chevalier; I. T. Lucas; R. Kostecki, *ECS Electrochemistry Letters* **2013**, *12*, 121-123.
42. M. Jaipal Reddy; P. Chu, *Electrochimica Acta* **2002**, *47*, 1189-1196.
43. C.Y. Pan; J.H. Gao; Q. Zhang; Q. Feng; M. Chao, *Journal of Central South University of Technology* **2008**, *15*, 295-300.
44. O. Geiculescu; J. Yang; H. Blau; R. Bailey-Walsh; S. Creager; W. Pennington; D. Desmarteau, *Solid State Ionics* **2002**, *148*, 173-183.
45. M.A.K.L. Dissanayake; P.A.R.D. Jayathilaka; R.S.P. Bokalawala; I. Albinsson; B.-E. Mellande, *Journal of Power Sources* **2003**, *119*, 409-414.
46. J.W. Kim; K. S. Ji; J.P. Lee; J.W. Park, *Journal of Power Sources* **2003**, *415*, 119-121.
47. M. Rosso; T. Gobron; C. Brissot; J.N. Chazalviel; S. Lascaud, *Journal of Power Sources* **2001**, *98*, 804-806.
48. M. Rosso; C. Brissot; A. Teyssot; M. Dollé; L. Sannier; J.M. Tarascon; R. Bouchet; S. Lascaud, *Electrochimica Acta* **2006**, *51*, 5334-5341.
49. C. Brissot; M. Rosso; J.-N. Chazalviel; S. Lascaud, *Journal of Power Sources* **1999**, *81-82*, 925-929.
50. J.O. Kweon; S.T. Noh, *Journal of Applied Polymer Science* **2001**, *81*, 2471-2479.
51. A. Manuel Stephan; K. S. Nahm, *Polymer* **2006**, *47*, 5952-5964.
52. M. Wetjen; M.A. Navarra; S. Panero; S. Passerini; B. Scrosati; J. Hassoun, *ChemSusChem* **2013**, *6*, 1037-1043.
53. J.Xi; X.Qiu; W. Zhu; X. Tang, *Microporous Mesoporous Materials* **2006**, *88*, 1-7.
54. Ch. V. Subba Reddy; G.P. Wu; C.X. Zhao; Q.Y. Zhu; W. Chen; R.R. Kalluru, *Journal of Non-Crystalline Solids* **2007**, *353*, 440-445.
55. J.L. Schaefer; Y. Lu; S.S. Moganty; P. Agarwal; N. Jayaprakash; L.A. Archer, *Applied Nanoscience* **2012**, *2*, 91-109.
56. G. B. Appetecchi; F. Croce; L. Persi; L. Ronci; B. Scrosati, *Electrochimica Acta* **2000**, *45*, 1481-1490.
57. M. Armand, *Advanced Materials* **1990**, *2*, 278-286.
58. D.W. Meek, *Lewis Acid-base interactions in polar non-aqueous solvent*. 1966; Vol. 1.
59. M. Kumar; S.S. Sekhon, *Ionics* **2002**, *8*, 223-233.
60. S. Ramesh; O. Poh Ling, *Polymer Chemistry* **2010**, *1*, 702-707.
61. Y. H. Liang; C. Y. Hung; C. C. Wang, *Journal of Power Sources* **2009**, *188*, 261-267.
62. M. S. Khan; A. Shakoor; Nisar, J., *Ionics* **2010**, *16*, 539-542.
63. R. Frech; S. Chintapalli, *Solid States Ionics* **1996**, *85*, 61-67.
64. S. Chintapalli; R. Frech, *Solid State Ionics* **1996**, *86*, 341-346.
65. M. R. Johan; O. H. Shy; S. Ibrahim; S. M. M. Yassin; T. Y. Hui, *Solid State Ionics* **2011**, *196*, 41-47.
66. J. Cowie; G. Spence, *Solid State ionics* **1999**, *123*, 233-242.

67. R. Bouchet; S. Maria; R. Meziane; A. Aboulaich; L. Lienafa; J.-P. Bonnet; T. N. T. Phan; D. Bertin; D. Gignes; D. Devaux; Denoyel, R.; M Armand, *Nature Materials* **2013**, *12*, 452-457.
68. J. L. Schaefer; D. A. Yanga; L. A. Archer, *Chemical of Materials* **2013**, *25*, 834-839.
69. I. Villaluenga; X. Bogle; S. Greenbaum; I. Gil de Muro; T. Rojo; M. Armand, *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, *1*, 8348-8352.
70. Y.-S. Lee; J. H. Lee; J.-A. Choi; W. Y. Yoon; D.-W. Kim, *Advanced Functional Materials* **2013**, *23*, 1019-1027.
71. Y.-S. Lee; S. H. Ju; J.-H. Kim; S. S. Hwang; J.-M. Choi; Y.-K. Sun; H. Kim; B. Scrosati; D.-W. Kim, *Electrochemistry Communications* **2012**, *17*, 18-21.
72. A. Boullanger; G. Gracy; N. Bibent; S. Devautour-Vinot; S. Clément; A. Mehdi, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2012**, 143-150.
73. G. Li; L. Wang; H. Ni; C. U. Pittman Jr., *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers* **2001**, *11*, 123-154.
74. A. Mehdi, *Journal of Materials Chemistry A* **2010**, *20*, 9281-9286.
75. P. R. Chinnan; S. L. Wunder, *Chemistry of Materials* **2011**, *23*, 5111-5121.
76. N. C. Mello; T. J. Bonagamba; H. Panepucci; K. Dahmouche; P. Judeinstein; M. A. Aegerter, *Macromolecules* **2000**, *33*, 1280-1288.
77. K. Murata; S. Izuchi; Y. Yoshihisa, *Electrochimica. Acta* **2000**, *45* (1501-1508).
78. C. Tourné-Péteilh; G. Gracy; S. Clément; J.M. Devoisselle; A. Mehdi, *RSC Advances* **2013**, *3*, 8160-8163
79. R. H. Baney; M. Itoh; A. Sakakibara; T. Suzuki, *Chemical Reviews* **1995**, *95*, 1409-1430.
80. D. B. Cordes; P. D. Lickiss; Rataboul, F., *Chemical Reviews* **2010**, *110*, 2081-2173.
81. S.-W. Kuo; F.-C. Chang, *Progress in Polymer Science* **2011**, *36*, 1649-1696.
82. M. Y. Lo; K. Ueno; H. Tanabe; A. Sellinger, *The Chemical Record* **2006**, *6*, 157-168.
83. E. Massera; A. Castaldo; L. Quercia; G. Di Francia, *Sensors and Actuators B* **2008**, *129*, 487-490.
84. Y. Zhang; Z. Ye, *Chemical Communications* **2008**, 1178-1181.
85. E. Markovic; M. Ginic-Markovic; S. Clarke; J. Matison; M. Hussain; G. P. Simon, *Macromolecules* **2007**, *40*, 2694-2701.
86. P. Maitra; S. L. Wunder, *Chemistry of Materials* **2002**, *14*, 4494-4497.
87. W. Zhang; J. Li; S. Jiang; Z.-S. Wang, *Chemical Communications* **2014**, *50*, 1685-1687.
88. T.A. Witten; L.M. Sander, *Physical Review Letters* **1981**, *47*, 1400-1403.
89. C. Brissot; M. Rosso; J.-N. Chazalviel; P. Baudry; S. Lascaud, *Electrochimica Acta*, **1998**, *43*, 1569-1574.
90. T. Matsui; K. Takeyama, *Electrochimica Acta*, **1995**, *40*, 2165-2169.
91. G.L.M.K.S. Kahanda; M. Tomkiewicz, *Journal of The Electrochemical Society* **1989**, *136*, 1497-1502.
92. H. Ota; X. Wang; E. Yasukawa, *Journal of the Electrochemical Society* **2004**, *151*, 427-436.
93. M. Dollé; L. Sannier; B. Beaudoin; M. Trentin; J.M. Tarascon, *Electrochemical and Solid-State Letters* **2002**, *5*, 286-289.
94. C. Brissot. Ecole Polytechnique, 1998.
95. T. Osaka; T. Homma; T. Homma; Yarimizu, H., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1997**, *421*, 153-156.
96. S. Yaacoub; S. Calas-Etienne; J. Jabbour; R. Courson; R. Tauk; A. Khoury; A. Mehdi; P. Etienne, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2013**, 348-259.
97. K. Rahimian; D. A. Loy; D. R. Wheeler, *Macromolecules* **2002**, *35*, 2452-2454.
98. B. D. Ghosh; K. F. Lott; J. E. Ritchie, *Chemistry of Materials* **2006**, *18*, 504-509.
99. C.-M. Leu; G. M. Reddy; K.-H. Wei; C.-F. Shu, *Chemistry of Materials* **2003**, *15*, 2261-2265.
100. J. Ghilane; M. Guilloux-Viry; C. Lagrost; J. Simonet; P. Hapiot, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 6654-6661.
101. P. S. Pregosin; K. Anil; I. Fernández, *Chemical Reviews* **2005**, *105*, 2977-2998.
102. P. S. Pregosin; E. Martínez-Vivente; K. Anil, *Dalton Transactions* **2003**, 4007-7014.

103. P. S. Pregosin, *Applied Chemistry* **2009**, *81*, 615-633.
104. K. Ito; N. Nishina; H. Ohno, *Journal of Materials Chemistry* **1997**, *7*, 1357-1362.
105. X. G. Sun; J. B. Kerr; C. L. Reeder; G. Liu; Y. B. Han, *Macromolecules* **2004**, *37*, 5133-5135.
106. X.-G. Sun; C. A. Angell, *Solid State Ionics* **2004**, *175*, 743-746.
107. R. Meziane; J.-P. Bonnet; M. Curty; K. Djellab; M. Armand, *Electrochimica Acta* **2011**, *57*, 14-19.
108. S. Feng; D. Shi; F. Liu; L. Zheng; J. Nie; W. Feng; X. Huang; M. Armand; Z. Zhou, *Electrochimica Acta* **2013**, *93*, 254-263.
109. A. Cheick Ibrahim; S. Devautour; D. Naoufal; A. Mehdi, *New Journal of Chemistry* **2012**, *36*, 1218-1223.
110. R. Mouawia; A. Mehdi; C. Reye; R. J. P. Corriu, *Journal of Materials Chemistry* **2008**, *18*, 2028-2035.
111. P. Judenstein; C. Sanchez, *Journal of Materials Chemistry* **1996**, *6*, 511-525.
112. P. Audebert; G. Cerveau; J.P. Corriu; N. Costa, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1996**, *413*, 83-96.
113. D. A. Loy; K. J. Shea, *Chemical Reviews* **1995**, *95*, 1431-1442.
114. K. Sinha; J.K. Maranas, *Macromolecules* **2011**, *44*, 5381-5391.
115. Y. G. Andreev; P. G. Bruce, *Electrochimica Acta* **2000**, *45*, 1417-1423.
116. L. Yang; F. Heatley; T. T. G. Blease; R. I. G. Thompson, *European Polymer Journal* **1996**, *32*, 535-549.
117. A. S. S. Lee; J. H. Lee; J. C. Lee; S. M. Hong; S. S. Hwang; C. M. Koo, *Journal of Materials Chemistry* **2014**, *2*, 1277-1284.
118. D. B. James; R. E. Wetton; D. S. Brown, *Polymer* **1979**, *20*, 187-195.
119. I. Honma; Y. Takeda; J.M. Bae, *Solid State Ionics* **1999**, *120*, 255-264.
120. I. Honma; S. Hirakawa; K. Yamada; J.M. Bae, *Solid State Ionics* **1999**, *118*, 29-36.
121. C. Gabrielli, Mesures électrochimiques: Mesures d'impédance. *Technique de l'ingénieur* 1994, pp 1-21.
122. C. Berthier; W. Gorecki; M. Minier; M. Armand; J. M. Chabagno; Riguaud, P., *Solid State Ionics* **1983**, *11*, 91-95.
123. T. Henri. Synthèses et propriétés électrochimiques de polymères conjugués solvatants et de verres moléculaires dérivés de carbazole. Cergy-Pontoise, 2005.
124. J.-L. Souquet; M. Duclot; M. Levy, *Solid State Ionics* **1996**, *85*, 149-157.
125. M.H. Cohen; D. Turnbull, *Journal of Chemical Physics* **1959**, *31*, 1164-1169.
126. Z. Cai; Y. Liu; S. Liu; L. Li; Y. Zhang, *Energy Environ.Sci.* **2012**, *5*, 5690-5693.
127. A. Manuel Stephan, *European Polymer Journal* **2006**, *42* 21-42
128. J.M. Tarascon, Matériaux organiques/polymères dans le contexte des accumulateurs à ions Li pour un développement durable. France, C. d., Ed. 2011.
129. M. P. Park; H. S. Kim; J. H. An; J. Kim, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2005**, *11*, 222-227.
130. M. Doyle; T.F. Fuller; J. Newman, *Electrochimica Acta* **1994**, *39*, 2073-2081.
131. D. Massiot; F. Fayon; M. Capron; I. King; S. Le Calve; B. Alonso; J.-O. Durand; B. Bujoli; Z. Gan; G. Hoatson, *Magnetic Resonance in Chemistry* **2002**, *40*, 70-76.
132. R. J. P. Corriu; E. Lancelle-Beltran; A. Mehdi; C. Reyé; S. Brandès; R. Guillard, *Chemistry of Materials* **2013**, *15*, 3152-3160.
133. K. Kamiya; S. Sakka; Y. Tatemichimi, *Journal of Materials Science* **1980**, *15*, 1765-1771.
134. L.C. Klein, *Annual Review of Materials Research* **1985**, *15*, 227-248.
135. J. Livage; M. Henzy; C. Sanchez, *Progress in Solid State Chemistry* **1988**, *18*, 259-341.
136. S. Mathur; M. Veith; T. Ruegamer; E. Hemmer; H. Shen, *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 1304-1312.
137. L. G. Hubert-Pfalzgraf; C. Sirio; C. Bois, *Polyhedron* **1998**, *17*, 821-830.
138. M. Ahrens; G. Scholz; M. Feist; E. Kemnitz, *Solid State Science* **2006**, 798-806.
139. M. H. J. P. Jolivet; J. Livage, In *Savoirs Actuels-Interédition* Edition, I. C., Ed.

140. W. Stöber; A. Fink, *Journal of colloid and interface science* **1968**, *26*, 62-69.
141. C. Sanchez; P. Belleville; M. Popall; L. Nicole, *Chemical Society Reviews* **2011**, *40*, 696-753.
142. C. Sanchez; B. Julián; P. Belleville; M. Popall, *Journal of Materials Chemistry* **2005**, *15*, 3559-3592.
143. C. Desroches; C. Lopes; V. Kessler; S. Parola, *Dalton Trans.* **2003**, 2085-2092.
144. M. J. A. E. S. Gawalt; N. Koch; J. Schwartz, *Langmuir* **2001**, *17*, 5736-5738.
145. M. Oertenblad; S. Parola; F. Chaput; C. Desroches; C. Sigala; J. M. Letoffe; P. Miele; P. L. Baldeck; B. Eliasson; A. Eriksson; C. Lopes, *Mater. Res. Soc. Symp.* **2005**, *847*, 405-410.
146. O. Fontaine; A. Toudjine; M. Maréchal; C. Bonhomme; F. Ribot; B. Geffroy; B. Jousseme; C. Sanchez; Laberty-Robert, C., *New Journal of Chemistry* **2014**, *38*, 2008-2015.
147. S. Marcinko; Y. Fadeev, *Langmuir* **2004**, *20*, 2270-2273.
148. J. S. Beck; J. C. Vartuli; W. J. Roth; M. E. Leonowicz; C. T. Kresge; K. D. Schmitt; C. T. W. Chu; D. H. Olson; E. W. Sheppard, *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114*, 10834.
149. C. T. Kresge; M. E. Leonowicz; W. J. Roth; J. C. Vartuli; J. S. Beck, *Nature* **1992**, *359*, 710-712.
150. Q. Huo; D. I. Margolese; U. Ciesla; D. G. Demuth; P. Feng; T. E. Gier; P. Sieger; A. Firouzi; B. F. Chmelka, *Chemistry of Materials* **1994**, *6*, 1176-1191.
151. R. W. Baker; L. C. Roman; H. K. Lonsdale, *Journal of Membrane Science* **1987**, *31*, 15-29.
152. C. T. Kresge; M. E. Leonowicz; W. J. Roth; J. C. Vartuli; J. S. Beck, *Nature* **1992**, *359*, 710-712.
153. C. Sanchez; F. Ribot, *New Journal of Chemistry* **1994**, *18*, 1007-1047.
154. J. Alauzun; A. Mehdi; R. Mouawia; C. Reye; J.P Corriu, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2008**, *46*, 383-392.
155. D. Ravaine; A. Seminel; Y. Charbouillot; M. Vincens, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1986**, *82*, 210-219.
156. H. Y. Chang; C. W. Lin, *Journal of Membrane Science* **2003**, *218*, 295-306.
157. Y. Liu; J.Y. Lee; L. Hong, *Journal of Power Sources* **2004**, *129*, 303-311.
158. H. C. Kolb; M. G. Finn; K. B. Sharpless, *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40*, 2004-2021.
159. A. El Kadib; P. Hesemann; K. Molvinger; J. Brandner; C. Biolley; P. Gaveau; J. J. E. Moreau; D. Brunel, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 2882-2892.
160. T. M. Pappenfus; W. A. Henderson; B. B. Owens, *Journal of the Electrochemical Society* **2004**, *151*, 209-215.
161. L.F. Li; H.S. Lee; H. Li; X.Q. Yang; K.W. Nam; W.S. Yoon; J. McBreen; X.J. Huang, *Journal of Power Sources* **2008**, *184*, 517-521.
162. Y. M. Lee; J. E. Seo; N.-S. Choi; J.-K. Park, *Electrochimica Acta* **2005**, 2843-2848.
163. E. Zygadło-Monikowska; Z. F. Czyk; P. Kubisa; T. Biedron; A. Tomaszewska; J. Ostrowska; N. Langwald, *Journal of Power Sources* **2010**, *195*, 6202-6206.
164. S. S. Zhang, *Journal of Power Sources* **2006**, *162*, 1379-1394.

Résumé

La demande actuelle en batteries lithium-ion « tout solide » adaptées aux applications mobiles a suscité d'importantes recherches sur des membranes électrolytes polymères de plus en plus sophistiquées. Cette thèse porte sur la synthèse et la caractérisation mécanique, thermique et structurale de nouveaux matériaux électrolytes polymères *nanocomposites* résultant de la réticulation par procédé sol-gel de chaînes de poly(oxyde d'éthylène) (PEO) fonctionnalisées aux deux extrémités par des groupements alcoxysilane. Les nano-domaines polysilsesquioxanes ainsi formés par hydrolyse-condensation, génèrent un haut degré de réticulation et jouent le rôle de nanocharges, apportant une résistance mécanique permettant d'incorporer des quantités élevées de plastifiant. En outre, le procédé sol-gel permet de fonctionnaliser ces nano-domaines avec des groupements de type sulfonate ou perfluorosulfonate de lithium, qui fournissent des porteurs de charge Li^+ de façon uniforme au sein de la membrane. De plus, l'immobilisation des anions par liaisons covalentes supprime leur contribution à la conductivité, ce qui assure au sein de l'électrolyte (alors dit single-ion) une conduction unipolaire cationique, indispensable pour éviter ultérieurement la formation de dendrites de lithium au cours des cycles de charge et décharge. L'étude de la conductivité ionique de ces membranes, à l'état sec ou après gonflement dans le carbonate de propylène, a conduit à une réflexion sur la dynamique du cation lithium au sein des membranes nanocomposites et sur les différentes voies envisageables pour améliorer les performances de ces électrolytes.

Abstract:

The topical demand in all-solid lithium-ion batteries suitable for portable consumer electronic devices has triggered extensive research on more and more sophisticated polymer electrolyte membranes (PEM). This PhD work deals with the synthesis and the mechanical, thermal and structural characterization of new nanocomposite PEM arising from the sol-gel cross-linking of PEO chains end-capped with alcoxysilane groups. Thus, the polysilsesquioxane nano-domains formed by hydrolysis-condensation reactions form a high density of cross-links and play the role of nanocharges, giving rise to mechanical resistance, which allows incorporating high amounts of plasticizer. Moreover, sol-gel process allows the functionalization of these nanodomains with lithium sulfonate or perfluorosulfonate groups, which supply Li^+ charge carriers homogeneously dispersed throughout the membrane. In addition the immobilization of the anions via covalent bonds prevents them from contributing to the overall conductivity, thus ensuring a single-ion conduction, which is a compulsory condition to prevent the further formation of lithium dendrites on charge-discharge cycles. The ionic conductivity study of the membranes, in the dry state or after swelling in propylene carbonate, was done. It led to discuss the dynamics of lithium cation in the nanocomposite membranes and the possible ways to improve their conduction performances.