

Étude d'électrolytes hybrides solides destinés aux batteries lithium

Florent Leclercq

► To cite this version:

Florent Leclercq. Étude d'électrolytes hybrides solides destinés aux batteries lithium. Matériaux. Université Paris sciences et lettres, 2019. Français. NNT: 2019PSLET068. tel-04015415

HAL Id: tel-04015415 https://hal.science/tel-04015415

Submitted on 3 Jul 2023 $\,$

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 DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ PSL

Préparée au Collège de France

Étude d'électrolytes solides hybrides destinés aux batteries lithium

Soutenue par Florent LECLERCQ

Le 09/10/2019

Ecole doctorale n°397

Physique et chimie des matériaux

Spécialité Chimie des Matériaux

Composition du jury :

Jean-Marie TARASCON Professeur au Collège de France Président Cristina IOJOIU Directrice de Recherche CNRS, Rapporteur Grenoble INP Mathieu MORCRETTE Ingénieur de Recherche CNRS, Rapporteur Université de Picardie

Examinateur

Directeur de thèse

Elise NANINI-MAURY Ingénieur, Laborelec (ENGIE)

Christel LABERTY-ROBERT Professeur à Sorbonne Université

 $\frac{COLLÈGE}{DE FRANCE}$

SOMMAIRE

Chapitre 1 : État de l'art

1.	La te	echno	ologie Li-ion	11		
1	.1.	Fond	ctionnement d'une batterie Li-ion	19		
1	.2.	L'éle	ectrode négative	20		
	1.2.3	1.	L'utilisation de lithium métallique	20		
	1.2.2	2.	L'avènement du carbone	21		
	1.2.3	3.	Les autres matériaux	23		
1	.3.	L'éle	ectrode positive	24		
	1.3.3	1.	Les matériaux à structure lamellaire (LCO, NMC, NCA)	24		
	1.3.2	2.	Les matériaux à structure spinelle (LMO, LNMO)	25		
	1.3.3	3.	Les matériaux à structure olivine (LFP)	26		
1	.4.	Prér	equis de l'électrolyte	27		
2.	Les	électi	rolytes liquides	29		
2	.1.	Le so	olvant	29		
2	.2.	Le se	el de lithium	30		
2	.3.	Les a	additifs	31		
	2.3.2	1.	Aide à la formation d'une SEI à l'électrode négative	32		
	2.3.2	2.	Stabilité à l'électrode positive	33		
	2.3.3	3.	Sécurité	34		
2	.4.	Les l	liquides ioniques	35		
2	.5.	Le se	éparateur	36		
3.	Les	électi	rolytes solides	38		
3	.1.	Les e	électrolytes solides inorganiques	38		
3	.2.	Les e	électrolytes polymères	39		
	3.2.2	1.	Les électrolytes polymères gélifiés	40		
	3.2.2	2.	Les électrolytes polymères solides à base de PEO	41		
	3.2.3	3.	L'utilisation de copolymères	49		
3	.3.	Les p	polyélectrolytes	50		
	3.3.2	1.	Les poly(ionic liquids) (PILs)	50		
	3.3.2	2.	Les single-ion polymers (SIP)	51		
4.	Bila	n		54		
5.	Posi	tionn	nement de notre étude	56		
Réf	Références bibliographiques					

Chapitre 2 : Étude du système préparé par coulée-évaporation

1.	Intr	oduct	tion et objectifs	69
2.	Préparation et caractérisation physico-chimique de l'électrolyte			
2.1. Mét		Mét	hode de préparation par coulée-évaporation	70
2.2. Étu		Étud	le du système polymère-sel de lithium	70
	2.2.	1.	Mesure de la cristallinité des polymères	71
	2.2.	2.	Mesure des propriétés mécaniques	78
	2.2.	3.	Mesure de la conductivité ionique	81
	2.2.	4.	Étude par RMN du solide	87
	2.2.	5.	Conclusion	89
	2.3.	Influ	ence de la partie inorganique	90
	2.3.	1.	Caractérisation du réseau de silice	90
	2.3.	2.	Mesure de la cristallinité	93
	2.3.	3.	Mesure des propriétés mécaniques	95
	2.3.	4.	Mesure de la conductivité	97
	2.3.	5.	Conclusion	98
	2.4.	Fond	tionnalisation par un groupement imidazolium	98
	2.4.	1.	Synthèse du liquide ionique	99
	2.4.	2.	Mesure de la cristallinité	102
	2.4.	3.	Mesure des propriétés mécaniques	104
	2.4.	4.	Mesure de la conductivité	105
	2.4.	5.	Conclusion	106
3.	Cara	actéri	sation électrochimique de l'électrolyte1	108
	3.1.	Choi	x des électrodes	108
	3.1.	1.	Stabilité face au lithium	108
	3.1.	2.	Détermination de la fenêtre de stabilité électrochimique	110
	3.1.	3.	Définition du système d'électrodes choisi	111
	3.2.	Mes	ures galvanométriques	112
	3.2.	1.	Résultats pour les électrolytes de type SPE1 (mélange de polymères + LiTFSI)	112
	3.2.	2.	Influence de l'ajout du réseau inorganique (électrolyte SPE2)	113
	3.2.	3.	Influence de la fonctionnalisation du réseau de silice par l'imidazolium (électrol	yte
	SPE	3)		114
	3.3.	Mes	ure du nombre de transport du lithium	116
	3.3.	1.	Définition du nombre de transport	116

	3.3.2	Les différentes méthodes de	mesure
	3.3.3	8. Résultats	
4.	Cond	lusion	
Ré	férenc	es bibliographiques	
<u>Ch</u>	apitre	3 : Introduction d'une micro-s	tructuration par extrusion électro-assistée
1.	Intro	duction et objectifs	
2.	Prép	aration de l'électrolyte solide	
	2.1.	Intérêts de l'électrospinning dans	le domaine de l'énergie135
	2.1.1	Pour les électrodes	
	2.1.2	2. Pour les électrolytes et les s	parateurs
	2.2.	Principe de l'extrusion électro-as	sistée
	2.3.	Influence des différents paramèt	es
	2.3.1	La tension appliquée	
	2.3.2	Le débit	
	2.3.3	La solution	
	2.3.4	La distance entre la buse et	e collecteur142
	2.3.5	5. L'humidité relative	
	2.3.6	5. Le type de collecteur utilisé.	
	2.4.	Montage d'électrospinning et pa	amètres expérimentaux 142
	2.4.1	Le montage	
	2.4.2	2. Réalisation d'une membrane	hybride PVDF-HFP/silice143
	2.4.3	8. Réalisation d'une membrane	hybride PVDF-HFP/silice fonctionnalisée145
	2.5.	Imprégnation par la solution de F	EO
3.	Cara	ctérisation physico-chimique de	'électrolyte151
3	3.1.	Mesure de la cristallinité des poly	mères
	3.1.1	Avant imprégnation	
	3.1.2	 Après imprégnation par le m 	élange PEO/LiTFSI152
	3.2.	Mesure des propriétés mécaniqu	es
3	3.3.	Mesure de la conductivité	
4.	Cara	ctérisation électrochimique de l'	lectrolyte157
4	4.1.	Stabilité électrochimique	
4	4.2.	Mesure du nombre de transport.	
4	4.3.	Montage en batterie LFP/Li	
5.	Cond	lusion	

Ré	Références bibliographiques165					
<u>Ch</u>	apitre	e 4 : F	Réalisation d'un séparateur hybride pour électrolyte super-concentré	aqueux		
1.	Intro	oduct	tion et objectifs	171		
2.	État	de l'	art	172		
	2.1.	Les	systèmes Li-ion aqueux	172		
	2.1.	1.	Principe de fonctionnement	172		
	2.1.	2.	Propriétés des électrolytes aqueux	173		
	2.1.	3.	Les électrodes	175		
	2.1.4	4.	Conclusion	177		
	2.2.	Les e	électrolytes aqueux super-concentrés	177		
	2.2.	1.	Les "water-in-salt"	178		
	2.2.	2.	Les "water-in-bisalt"	179		
	2.2.	3.	Les électrolytes hybrids aqueux/non-aqueux	180		
	2.2.4	4.	Conclusion	181		
	2.3.	Les	séparateurs	182		
3.	Le c	ouple	e séparateur electrolyte	184		
	3.1.	Rap	pel sur l'élaboration du séparateur	184		
	3.2.	L'éle	ectrolyte hybride	184		
	3.3.	Impi	régnation du séparateur séparateur par l'électrolyte hybride water-in-salt	184		
	3.4.	Test	de flamme et de résistance en température	186		
4.	Perf	forma	ances électrochimiques	187		
	4.1.	Choi	ix et préparation des électrodes	187		
	4.1.	1.	Tests préliminaires	187		
	4.1.	2.	Préparation des électrodes	188		
	4.2.	Mes	ures galvanométriques	189		
	4.2.	1.	Comparaison entre le Whatman et le séparateur hybride électrospinné	189		
	4.2.	2.	Mesure de la pression interne pendant le cyclage	192		
	4.2.	3.	Comportement en puissance	193		
5.	Con	clusic	on et perspectives	195		
Ré	Références bibliographiques197					
Со	Conclusion générale					
Ar	Annexes					

Introduction générale

Après les deux épisodes de canicule qui ont touché l'Europe en juillet 2019, il est difficile de nier que le changement climatique est d'origine humaine. D'après les chiffres de l'Agence Internationale de l'Energie en 2018, le secteur des transports représente à lui seul environ un quart des émissions de CO₂ dans le monde. De nombreux pays ont ainsi mis en place des réglementations afin d'augmenter la part de véhicules propres dans leur parc automobile. En France, de plus en plus de mesures sont mises en place afin d'atteindre un objectif d'un million de voitures électriques en 2022 (contre 200 000 aujourd'hui), puis d'interdire à la vente les véhicules essence et diesel à l'horizon 2040. Cette hausse du nombre de véhicules électriques devra ainsi être accompagnée d'une hausse de la production en électricité. Le développement de réseaux électriques intelligents (*smart grids*) est nécessaire afin de gérer la recharge de ces véhicules et d'éviter d'accentuer les pics de consommation journaliers. L'association de l'énorme capacité de stockage du parc automobile électrique et de ces *smart grids* pourrait même permettre de faciliter l'introduction des énergies renouvelables dans le mix énergétique mondial.

Aujourd'hui dans le monde, 64 % de l'électricité est produite à partir d'énergies fossiles, et même si les parts d'éolien et de solaire sont en hausse respectives de 12,2 % et de 31,2 % sur l'année 2017-2018, ces deux sources d'énergie renouvelable ne représentent que 5 % et 2 % de la génération d'électricité. Le principal problème de ces énergies est leur intermittence. Pour le photovoltaïque, la production dépend de l'heure de la journée (le pic de production a lieu vers midi alors que les pics de consommation ont plutôt lieu le matin et le soir), mais aussi de la saison et de la météo. La production éolienne est quant à elle très difficilement prévisible sur le long terme, et il peut arriver qu'il y ait des périodes de plusieurs semaines sans le moindre vent. Il est donc nécessaire de combiner ces sources d'énergie renouvelable à des moyens de stockage afin de garder en réserve l'énergie lors des périodes de surproduction et de la redistribuer lors des périodes de forte demande.

Il existe déjà des solutions pour stocker cette énergie de façon efficace à grande échelle. On peut utiliser des stations de pompage-turbinage ou encore se servir de l'électricité excédentaire pour produire du dihydrogène par électrolyse de l'eau. Les batteries de type « *redox-flow* » permettent également de stocker une grande quantité d'énergie. Ces technologies sont idéales pour le stockage à long terme sur de gros sites de production mais elles sont lentes à mettre en œuvre. Le stockage par batterie a quant à lui pour avantage de mettre à disposition l'électricité de façon immédiate et de pouvoir décentraliser le stockage. Les batteries des véhicules électriques reliées au réseau pourraient ainsi être mises à profit afin de stocker pendant quelques heures l'éventuel surplus d'énergie produite, puis de lisser la courbe de consommation en mettant à disposition cette énergie lors des pics de demande journaliers. Cela éviterait d'avoir à mettre en marche les centrales thermiques à flamme (qui

11

Introduction générale

consomment du charbon ou du gaz) pour réduire la différence entre la production d'énergie (principalement à partir du nucléaire en France) et sa consommation comme c'est le cas aujourd'hui.

La technologie dominant le marché des batteries aujourd'hui est la technologie lithium ion. Ces batteries ont été commercialisées pour la première fois par Sony en 1991 et ont rapidement pris le dessus sur les anciennes technologies aqueuses (comme les batteries nickel-hydrure métallique) en raison de leur meilleure densité énergétique, de leur faible auto-décharge, et de l'absence d'effet mémoire. Ces batteries sont ainsi omniprésentes dans les domaines de l'électronique portable et des véhicules hybrides et électriques. Elles pourraient être remplacées à plus ou moins long terme par de nouvelles technologies comme le sodium ion ou le lithium soufre, qui offrent respectivement des couts plus faibles et une plus grande densité énergétique, mais ces dernières ne seront pas prêtes avant plusieurs années. Ainsi, une activité de recherche importante reste aujourd'hui encore consacrée à l'amélioration de la technologie Li-ion. Les problèmes de sécurité, liés à l'inflammabilité des solvants organiques utilisés, restent encore notamment à résoudre. Une solution étudiée est de remplacer ces électrolytes organiques inflammables par des électrolytes solides sans solvant. Parmi ces électrolytes solides, on distingue les électrolytes céramiques et les électrolytes polymères. Dans le cadre de cette thèse, nous avons choisi de travailler sur le développement d'un électrolyte solide polymère hybride et sur sa mise en forme.

Le premier chapitre de ce travail sera ainsi consacré à une étude de la technologie lithium ion afin de comprendre le fonctionnement des différents composants de la batterie. Une analyse des électrolytes organiques liquides utilisés aujourd'hui permettra de mettre au point un cahier des charges. Une revue des différents types d'électrolytes solides développés à ce jour permettra ensuite de définir plus précisément notre projet.

Le second chapitre aura pour objectif d'étudier l'influence des différents composants de notre électrolyte préparé par coulée-évaporation. Une caractérisation systématique des propriétés physicochimiques sera associée à une caractérisation électrochimique afin de comprendre les performances obtenues en batterie.

Le troisième chapitre sera dédié à l'élaboration d'une micro-structuration au sein de notre électrolyte grâce à la technique de mise en forme par extrusion électro-assistée. Après une brève introduction de ce procédé, nous analyserons son influence sur les propriétés de l'électrolyte et sur ses performances en batterie.

Enfin, dans le quatrième chapitre nous utiliserons la membrane mise au point par électrofilage dans le chapitre trois comme support d'un électrolyte aqueux super-concentré de type *water-in-salt*.

12

Les propriétés physico-chimiques de ce composite ainsi que ses performances électrochimiques dans une batterie seront étudiées.

CHAPITRE 1 État de l'art

Table des matières

1.	. La technologie Li-ion			19
	1.1.	Fond	ctionnement d'une batterie Li-ion	19
	1.2.	L'éle	ectrode négative	20
	1.	.2.1.	L'utilisation de lithium métallique	20
	1.	.2.2.	L'avènement du carbone	21
	1.	.2.3.	Les autres matériaux	23
	1.3.	L'éle	ectrode positive	24
	1.	.3.1.	Les matériaux à structure lamellaire (LCO, NMC, NCA)	24
	1.	.3.2.	Les matériaux à structure spinelle (LMO, LNMO)	25
	1.	.3.3.	Les matériaux à structure olivine (LFP)	26
	1.4.	Prér	equis de l'électrolyte	27
2.	Le	es élect	rolytes liquides	29
	2.1.	Le so	olvant	29
	2.2.	Le se	el de lithium	30
	2.3.	Les a	additifs	31
	2.	.3.1.	Aide à la formation d'une SEI à l'électrode négative	32
	2.	.3.2.	Stabilité à l'électrode positive	33
	2.	.3.3.	Sécurité	34
	2.4.	Les l	liquides ioniques	35
	2.5.	Le se	éparateur	36
3.	Le	es élect	rolytes solides	38
	3.1.	Les	électrolytes solides inorganiques	38
	3.2.	Les	électrolytes polymères	39
	3.	.2.1.	Les électrolytes polymères gélifiés	40
	3.	.2.2.	Les électrolytes polymères solides à base de PEO	41
		3.2.2.1	Les systèmes PEO-LiX	42
		3.2.2.2	Influence de l'ajout de charges inorganiques	45
		3.2.2.3	Influence de l'ajout de liquides ioniques	47
		3.2.2.4	Conductivité dans la phase cristalline du PEO	48
	3.	.2.3.	L'utilisation de copolymères	49
	3.3.	Les	polyélectrolytes	50
	3.	.3.1.	Les poly(ionic liquids) (PILs)	50
	3.	.3.2.	Les single-ion polymers (SIP)	51

4.	Bilan	54
5.	Positionnement de notre étude	56
Réfé	rences bibliographiques	57

1. La technologie Li-ion

1.1. Fonctionnement d'une batterie Li-ion

La technologie Li-ion repose sur le transport réversible de l'ion Li⁺ d'une électrode à l'autre. Lors de la décharge, une oxydation se produit à l'électrode négative, libérant un ion Li⁺ dont le transport vers l'électrode positive est assuré par l'électrolyte, ainsi qu'un électron, qui est récupéré par un circuit externe. Simultanément une réduction est opérée à l'électrode positive, permettant l'insertion du lithium dans le matériau. Lors de la charge, les réactions inverses se produisent. Le séparateur assure l'isolation électrique entre les deux électrodes afin d'éviter les courts-circuits^[1].



Figure 1.1 : Fonctionnement d'une batterie Li-ion en charge.

Trois éléments se distinguent dans la composition d'une batterie Li-ion : l'électrode positive, l'électrode négative, et enfin le couple électrolyte/séparateur. Les électrodes sont, mis à part le lithium métallique, elles-mêmes constituées de quatre éléments en général :

- un matériau actif qui permet l'intercalation de Li⁺,
- du carbone qui assure la conductivité électronique entre les particules de matériau actif,
- un liant polymère qui apporte une tenue mécanique,
- un collecteur de courant métallique (du cuivre à l'électrode négative, de l'aluminium à l'électrode positive).

Six grandeurs permettent de caractériser une batterie :

- La tension (en V), également appelée force électromotrice, correspond à la différence de potentiel entre les deux électrodes. Le potentiel d'une électrode dépend lui du matériau actif.
- La capacité (en A.h ou en C) représente la quantité d'électricité délivrable à un courant donné.
 Le régime de charge/décharge est communément noté « nC », ce qui signifie que la charge/décharge se fait idéalement en 1/n heures. Afin de comparer les performances de différents matériaux, la capacité spécifique est préférée (en A.h/kg ou en mA.h/g), elle peut

être calculée selon la formule suivante, avec *F* la constante de Faraday (en s.A/mol), *n* le nombre d'électrons échangés au cours de la charge/décharge, et *M* la masse molaire du matériau (en g/mol).

$$C_{sp\acute{e}cifique} = \frac{F * n}{3600 * M}$$

- La cyclabilité (en nombre de cycles de charge/décharge) représente la durée de vie.
- L'efficacité coulombique (en %) représente la part d'énergie récupérable en décharge après une charge.
- La puissance (en W) est le produit de la tension et du courant délivrés à un instant donné. Elle représente la vitesse à laquelle la charge ou la décharge de la batterie s'effectue. Elle est souvent ramenée au volume ou à la masse de cette dernière, on parle alors de densité volumique/massique de puissance (en W/L ou en W/kg). Une densité volumique élevée signifie une batterie de petite taille alors qu'une densité massique élevée signifie une batterie légère. Les densités théoriques calculées à partir des matériaux actifs sont toujours supérieures aux densités réelles car dans la batterie finale il faut prendre en compte tous les composants non électroactifs.
- L'énergie (en Wh) est le produit de la tension délivrée et de la capacité de la batterie. Elle peut également être ramenée au volume ou à la masse de cette dernière.

Nous allons maintenant effectuer une revue succincte des différents matériaux d'électrode à notre disposition avant de nous intéresser à l'électrolyte.

1.2. L'électrode négative

1.2.1. L'utilisation de lithium métallique

Les premières batteries lithium utilisaient du lithium métallique à l'électrode négative. Ce dernier possède plusieurs avantages : de par son fort caractère réducteur il a un potentiel standard très bas (-3,04 V par rapport à l'électrode standard à hydrogène), ce qui permet de développer des batteries fournissant une tension élevée, et il est également très léger (M = 6,941 g/mol et $\rho = 0,534$ g/cm³), ce qui lui confère une capacité massique théorique de 3860 mAh/g. Son rayon ionique de 76 pm en fait le plus petit des ions métalliques et lui permet de s'intercaler dans de nombreuses structures cristallines^[1]. Ainsi, Whittingham est le premier à proposer dans les années 1970 une cellule composée à l'électrode positive de TiS₂, un composé d'insertion du lithium, et à l'électrode négative de lithium métallique^[2]. Exxon reprend par la suite ces travaux et propose des batteries délivrant environ 2,1 V sur plusieurs dizaines de cycles et atteignant 45 Wh.



Figure 1.2: Courbes de décharge d'une cellule Li/TiS₂ dans une solution de LiAlCl₄ dans le chloroformiate de méthyle^[2].

Cependant, ces batteries souffrent de problèmes de sécurité liés à l'utilisation de lithium métallique. En effet, le dépôt non uniforme de lithium sur l'électrode négative au cours de la charge peut conduire à la formation de dendrites^[3], engendrant à terme un court-circuit entre les électrodes. Les points d'échauffement ainsi créés entrainent la dégradation de l'électrolyte organique volatile, ce qui peut mener à l'explosion de la batterie. Deux solutions ont alors été proposées :

- l'utilisation d'électrolytes polymères,
- le développement de nouveaux matériaux d'électrodes négatives.



Figure 1.3: Une dendrite de lithium formée lors d'un électrodépôt^[4].

1.2.2. L'avènement du carbone

En 1983, Yazami démontre l'insertion réversible du lithium entre les plans du graphite mais il ne peut empêcher la dégradation de l'électrolyte organique au cours de la charge et doit utiliser un électrolyte solide polymère^[5].

$C_6 + Li^+ + e^- = LiC_6$

L'utilisation de carbone en tant qu'électrode négative permet d'améliorer considérablement la sécurité des batteries en limitant la formation de dendrites tout en conservant un potentiel de lithiation proche de celui du lithium métallique (autour de 0,1 V *vs* Li/Li^{+ [6]}) et une capacité spécifique de stockage correcte (en théorie de 370 mAh/g), même si elle reste bien inférieure à celle du lithium métallique. Le carbone est un matériau abondant et peu cher, il a une bonne conductivité électrique, et son volume change peu lors de l'insertion du lithium, ce qui en fait un excellent candidat au

1. La technologie Li-ion

remplacement du lithium métallique. Cette découverte, couplée à celle de l'électrode positive LiCoO₂ en 1980 par Goodenough^[7], conduit à la mise sur le marché en 1991 par Sony de la première batterie Li-ion LiCoO₂/C avec le succès que l'on connait. Le carbone est encore aujourd'hui utilisé dans la majorité des batteries Li-ion, malgré sa faible densité volumique d'énergie et sa limitation à des régimes de charge bas.



*Figure 1.4: Représentation schématique de la structure de LiC*₆^[6].

Énormément d'études ont été menées afin de comprendre les mécanismes d'insertion du lithium dans le graphite et d'améliorer la capacité de ces matériaux. Il a notamment été prouvé que le lithium s'insère d'abord entre des plans graphitiques très éloignés avant d'occuper des plans voisins^[8]. La capacité irréversible observée lors du premier cycle de l'électrode de carbone est causée par la formation d'une couche de passivation à sa surface. Cette dernière est appelée *Solid Electrolyte Interphase* (SEI) et sera traitée plus en détail dans la partie 2.3.1.

Le passage au carbone non graphitique donne accès à des courants de charge/décharge plus élevés. On distingue le carbone « graphitisable » (ou *soft carbon*), qui a une capacité spécifique plus faible que le graphite, du carbone « non-graphitisable » (ou *hard carbon*), qui a une capacité spécifique supérieure mais fonctionne sur une plage de potentiel plus large (voir Figure 1.5). Les différences structurelles entre ces trois types de carbone sont également illustrées par des schémas en insert sur la Figure 1.5. De nouvelles morphologies du carbone ont également été développées avec des résultats mitigés. Il est en effet possible de largement améliorer les performances du matériau en augmentant sa surface spécifique comme l'ont fait Zhou *et al.*^[9] par exemple. La mésostructuration du carbone permet d'atteindre une capacité réversible de 1100 mAh/g mais cela se fait aux dépends d'une plage de charge/décharge élargie (de 0 à 3 V *vs* Li/Li⁺) et d'une capacité irréversible énorme (2000 mAh/g environ).



Figure 1.5 : Courbes de charge/décharge du graphite (gauche), « soft carbon » (milieu), « hard carbon » (droite)^[10].

1.2.3. Les autres matériaux

Li₄Ti₅O₁₂ (ou LTO) est un matériau d'électrode bon marché qui représente une alternative crédible au carbone. Sa structure spinelle permet l'insertion de trois ions Li⁺ supplémentaires :

$Li_4Ti_5O_{12} + 3Li^+ + 3e^- = Li_7Ti_5O_{12}$

Il a pour avantages d'être stable à haute température, d'avoir une très bonne durée de vie, ainsi que de fonctionner à haut régime. Ces propriétés viennent contrebalancer son potentiel d'insertion plus élevé (1,55 V vs Li/Li⁺) et sa capacité spécifique plus faible (175 mAh/g en théorie). Sa stabilité trouve son origine dans le faible changement de volume provoqué par l'insertion du lithium (seulement 0,2 %)^[11]. De plus, son potentiel de travail élevé le place dans la fenêtre de stabilité électrochimique de la plupart des électrolytes liquides, ce qui limite la formation d'une couche de passivation.

Récemment, énormément d'attention a été portée sur l'utilisation de silicium à l'électrode négative. En effet, celui-ci est abondant, bon marché, stable chimiquement, non toxique, et surtout il est capable de stocker le lithium par la formation d'un alliage à un potentiel de l'ordre de 0,3 V vs Li/Li⁺ selon la réaction suivante :

$\text{Si} + x\text{Li}^+ + x\text{e}^- = \text{Li}_x\text{Si}$

Cela permet d'atteindre des capacités spécifiques considérablement plus élevées que les matériaux évoqués précédemment (4200 mAh/g pour Li₂₂Si₅, atteignable à haute température, 3580 mAh/g pour Li₁₅Si₄, atteignable à température ambiante), mais au détriment d'un important changement de volume (plus de 200 %) qui compromet l'intégrité de l'électrode^[12]. Une solution possible est d'incorporer des particules de silicium de petite taille dans du carbone afin de doper la capacité de l'électrode tout en donnant aux particules l'espace nécessaire à leur changement de volume. En 2010, Magasinski *et al.* ont ainsi montré qu'une électrode composée de nanoparticules de silicium déposées par dépôt chimique en phase vapeur sur des particules dendritiques de noir de

carbone (*carbon black*) pouvait atteindre une capacité de l'ordre de 1500 mAh/g sur une centaine de cycles^[13]. Le potentiel de lithiation est cependant plus élevé que pour le graphite.



Figure 1.6 : Schéma de la structure des composites C-Si avec en noir la particule dendritique de carbone et en bleu les nanoparticules de silicium (gauche). Comparaison des courbes de charge/décharge des composites C-Si (milieu) et du graphite (droite) à différents régimes galvanostatiques entre 0 et 1,1 V vs Li/Li⁺.

Matériau	Capacité spécifique théorique (mAh/g)	Potentiel (V <i>vs</i> Li/Li⁺)	Changement de volume	Commentaires
Lithium	3860	0	0 %	Haute capacité/dendrites
Graphite	370	≈ 0,1	10 %	Bon marché/limité aux bas régimes
Si	4200	0,1-0,4	>200%	Haute capacité/mauvaise cyclabilité
LTO	175	1,55	0,2 %	Fonctionne à haut régime mais faible capacité

Tableau 1.1: Résumé des principales propriétés des matériaux d'électrode négative.

1.3. L'électrode positive

Dans les années 1970, Exxon commercialise les premières batteries lithium métal en se basant sur les découvertes de Whittingham. Comme écrit plus haut, l'électrode positive est composée de LiTiS₂, un chalcogénure de métal à la structure lamellaire possédant une capacité spécifique théorique de 225 mAh/g mais fonctionnant à un potentiel d'intercalation limité de 1,9 V *vs* Li/Li⁺. Le remplacement du soufre par l'oxygène, qui est plus électronégatif, permet d'obtenir des batteries délivrant des tensions supérieures à 3 V, bien plus intéressantes.

1.3.1. Les matériaux à structure lamellaire (LCO, NMC, NCA)

Goodenough est le premier à s'intéresser à $LiCoO_2$ en tant que matériau de stockage de l'énergie. En effet, sa structure est similaire à celle de $LiTiS_2$, avec une couche d'ions lithium située entre des couches d'octaèdre CoO_6 . La désinsertion du lithium doit cependant rester partielle car elle provoque un changement de structure impliquant une grande perte de réversibilité^[7].

 $LiCoO_2 = Li_xCoO_2 + xLi^+ + xe^- (avec x < 0,5)$

Le succès commercial de ce matériau, qui a dominé le marché pendant une quinzaine d'années, est lié à sa capacité spécifique théorique élevée (274 mAh/g, mais seulement 140 mAh/g si on n'utilise que 0,5 Li), son haut potentiel d'intercalation (environ 3,8 V vs Li/Li⁺), et à sa bonne tenue

en cyclage^[14]. Le LCO a cependant de nombreuses limitations : son coût et sa toxicité sont importants à cause de la présence de cobalt, il subit d'importantes pertes de capacité à haut régime, il se dégrade en libérant de l'oxygène en cas de surcharge, et il souffre d'une mauvaise stabilité thermique (environ 200°C)^[15].



Figure 1.7 : Structure cristallographique lamellaire de LiCoO₂.

Une solution est de remplacer une partie du cobalt par d'autres métaux moins toxiques et moins coûteux qui vont également venir stabiliser la structure. Cela donne par exemple LiNi_{0,33}Mn_{0,33}Co_{0,33}O₂, aussi connu sous le nom de NMC^[16], ou encore LiNi_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,05}O₂, plus couramment appelé NCA (voir Tableau 1.2). Ces matériaux possèdent des capacités spécifiques et des potentiels d'intercalation du lithium similaires à ceux du LCO, et sont notamment utilisés dans le domaine des batteries destinées aux véhicules électriques par de nombreux constructeurs^[17].

1.3.2. Les matériaux à structure spinelle (LMO, LNMO)

LiMn₂O₄, qui adopte une structure spinelle, bénéficie de l'abondance, du bas prix, ainsi que de la non toxicité du manganèse. Sa capacité spécifique théorique est plus basse que celles des électrodes citées précédemment (148 mAh/g) mais son potentiel d'intercalation atteint 4,1 V vs Li/Li⁺. Il fonctionne à des régimes de décharge plus élevés (jusqu'à 10C contre seulement 1 à 2C pour la famille LCO/NMC/NCA). L'accès à des vitesses de décharge plus rapides est dû au fait qu'ici l'intercalation de Li⁺ se fait dans un réseau 3D et non plus lamellaire. Le LMO est donc surtout utilisé pour les applications de puissance (comme les batteries présentes dans les véhicules électriques hybrides), où on le retrouve alors associé à une électrode de LTO. Le principal problème de ce matériau est la dissolution du manganèse dans l'électrolyte au cours du cyclage et son dépôt sur l'électrode négative^[18] ainsi que sa mauvaise tenue en température^[19]. Cela peut être résolu par le remplacement d'une partie du manganèse par du nickel, ce qui donne LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄ ou LNMO, qui, de plus, présente un potentiel d'intercalation du lithium plus élevé (4,7V vs Li/Li⁺)^[20].



Figure 1.8 : Structure cristallographique spinelle de LiMn₂O₄.

1.3.3. Les matériaux à structure olivine (LFP)

En 1997, Goodenough met en évidence les matériaux d'électrode de structure olivine^[21] (LiMPO₄), dont le principal représentant est LiFePO₄, particulièrement intéressant au niveau du prix et de la toxicité. Celui-ci a une capacité spécifique théorique de 170 mAh/g et fonctionne à régime élevé, tout en restant stable à haute température.



Figure 1.9 : Structure cristallographique olivine de LiFePO₄.

Il est néanmoins limité par son faible potentiel d'intercalation (3,4 V vs Li/Li⁺) et sa conductivité électronique relativement faible, qui doit être contrebalancée par la réduction de la taille des particules et par l'utilisation d'une plus grande quantité de carbone dans la formulation de l'électrode, notamment sous forme de coque de carbone autour des particules électroactives^[22].

1. La technologie Li-ion

Matériau	Capacité spécifique théorique (mAh/g)	Potentiel (V <i>vs</i> Li/Li⁺)	Commentaires
LiCoO ₂	274	3,8	Cher, capacité limitée, mauvaise stabilité thermique
LiNi _{0,33} Mn _{0,33} Co _{0,33} O ₂	280	3,7	Meilleure stabilité thermique que le LCO
LiNi _{0,8} Co _{0,15} Al _{0,05} O ₂	279	3,7	Excellente durée de vie, bonne densité d'énergie/très réactif
LiMn ₂ O ₄	148	4,1	Fonctionne à haut régime/dissolution du Mn, mauvaise stabilité thermique
LiNi _{0,5} Mn _{1,5} O ₄	147	4,7	Fonctionne à haut régime/potentiel à la limite de stabilité des électrolytes
LiFePO₄	170	3,4	Fonctionne à haut régime, bon marché/faible potentiel

Tableau 1.2: Résumé des principales propriétés des matériaux d'électrode positive évoqués.

1.4. Prérequis de l'électrolyte

L'électrolyte choisi doit respecter les critères suivants :

- être isolant électroniquement et avoir une conductivité ionique suffisante (supérieure à 10⁻³ S/cm) sur une large gamme de température (entre -20 et 80°C),
- être stable thermiquement,
- avoir une stabilité électrochimique sur une large gamme de potentiel (jusque 5 V vs Li/Li⁺ au moins) ou permettre la formation d'une couche de passivation efficace à la surface de l'électrode,
- être sûr, c'est-à-dire ininflammable, non explosif, et le moins toxique possible.

Pour évaluer ces paramètres, différentes grandeurs vont donc être mesurées.

• La conductivité

Elle définit la capacité d'un matériau à conduire un courant électrique. Dans le cas de la conductivité ionique, elle est égale à la somme des contributions des cations et des anions. Elle dépend de l'état physique du matériau, de sa capacité à dissocier et à solvater les ions, ou encore de la nature de ces ions. Elle peut être mesurée à l'aide d'un conductimètre pour les électrolytes liquides ou par spectroscopie d'impédance pour les électrolytes solides.

• Le nombre de transport

Il correspond à la fraction de courant transportée par un ion par rapport à la conductivité totale. Dans notre cas, on s'intéresse surtout à la conductivité de Li⁺. Il peut par exemple être mesuré par une méthode de polarisation associée à la spectroscopie d'impédance (appelée méthode de Bruce Vincent) ou par résonance magnétique nucléaire à gradient de champ pulsé, qui permet de mesurer les coefficients d'auto-diffusion des différentes espèces chargées. Ces méthodes seront décrites plus précisément dans le Chapitre 2.

• La stabilité thermique

Le fonctionnement et la sécurité de la batterie doivent être garantis sur une plage de températures allant de -50°C à 80°C environ. La température de décomposition de l'électrolyte doit être la plus élevée possible (au-dessus de 100°C). Elle peut être mesurée par analyse thermogravimétrique (ATG). Des grandeurs comme la température de transition vitreuse (T_g) ou la température de fusion (T_f) ont une influence sur la conductivité des électrolytes polymères et peuvent être mesurées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ou par analyse mécanique dynamique (DMA).

• La stabilité électrochimique

La fenêtre de stabilité électrochimique de l'électrolyte est définie par ses potentiels d'oxydation et de réduction. Elle doit dans le meilleur des cas contenir les potentiels de fonctionnement des deux électrodes. Lorsque cela n'est pas le cas, la formation d'une couche de passivation stable est nécessaire. On peut mesurer cette fenêtre par voltamétrie cyclique dans des montages à trois électrodes pour les électrolytes liquides ou à deux électrodes pour les électrolytes solides. Le choix des électrodes reste discuté à ce jour : il est possible d'utiliser du platine, du carbone vitreux, ou encore du LMO comme électrode de travail avec du lithium comme contre et comme électrode de référence^[23] mais il est difficile de savoir si ces résultats sont transposables aux batteries complètes. Pour les électrolytes solides, des mesures de spectroscopie d'impédance sur des cellules symétriques Li/électrolyte/Li permettent également de suivre la stabilité des interfaces au cours du temps^{[24],[25]}.

Toutes ces mesures permettent de préparer le test final permettant de valider le fonctionnement de l'électrolyte : le cyclage en batterie. Ce test consiste à effectuer plusieurs mesures de charge-décharge galvanostatiques successives entre les électrodes de notre choix.

La suite de ce chapitre est dédiée à la revue des différents électrolytes liquides ou solides.

28

2. Les électrolytes liquides

La plupart des électrolytes liquides utilisés aujourd'hui sont constitués d'un sel de lithium et d'additifs dissous dans un mélange de solvants organiques aprotiques. Il est également possible d'utiliser des électrolytes aqueux mais cela sera traité dans le Chapitre 4.

2.1. Le solvant

Le solvant choisi doit être polaire afin de favoriser la dissolution et la dissociation du sel de lithium. Il doit également être aprotique afin d'éviter de produire du dihydrogène lors du fonctionnement de la batterie, et le moins visqueux possible afin de favoriser la mobilité ionique. La famille des carbonates organiques a été largement étudiée car elle rassemble un grand nombre de propriétés intéressantes. En effet, les carbonates cycliques ont une constante diélectrique élevée mais sont très visqueux, alors que les carbonates linéaires sont au contraire moins visqueux mais possèdent aussi une constante diélectrique plus faible.

solvant	T _{fusion} (°C)	T _{ébullition} (°C)	Point éclair (°C)	η (mPa.s)	ε (à 25°C)
	36,4	248	160	1,90 à 40°C	89,78
PC PC	-48,8	242	132	2,53 à 25°C	64,92
	4,6	91	18	0,59 à 20°C	3,11
	-74,3	126	31	0,75 à 25°C	2,81
EMC	-53	110	/	0,65 à 25°C	2,96

Tableau 1.3 : Propriétés physiques des principaux solvants carbonates – η : viscosité dynamique – ε : constante diélectrique

Le carbonate d'éthylène (EC), bien que solide à température ambiante, est présent dans la majorité des compositions d'électrolyte car il permet la formation d'une couche de passivation sur le

graphite qui empêche son exfoliation lors de l'insertion de lithium, contrairement au carbonate de propylène (PC) qui vient se co-insérer^[27]. Les électrolytes liquides majoritairement utilisés aujourd'hui sont donc composés d'un mélange de carbonates linéaires et de EC. Le LP30 vendu par Sigma par exemple est une solution à 1 mol/L de LiPF₆ dans un mélange de EC et de carbonate de diméthyle (DMC) à 1/1 en masse. L'association de ces deux solvants permet d'obtenir une conductivité ionique de l'ordre de 10⁻² S/cm, une viscosité de l'ordre de quelques mPa.s à température ambiante, ainsi qu'une fenêtre de stabilité en température suffisante (-20°C à 70°C). Son problème majeur reste son inflammabilité élevée avec un point éclair autour de 30°C et sa stabilité électrochimique limitée à 5 V *vs* Li/Li⁺ environ, ce qui freine le développement et l'utilisation de cathodes fonctionnant à plus haut potentiel^[28].

2.2. Le sel de lithium

Le sel de lithium choisi doit être soluble à hauteur d'environ 1 mol/L dans les solvants organiques cités précédemment, être non toxique, stable électrochimiquement entre 0 et 5 V vs Li/Li⁺, et stable thermiquement jusque 100°C environ. Le Tableau 1.4 récapitule les principales propriétés physiques des sels dont l'utilisation a été envisagée et la Figure 1.10 explicite la structure des anions cités.

Sel	M (g/mol)	T _{fusion} (°C)	Tdécomposition (°C) *	σ _{ion} (mS/cm)*
LiClO ₄	106,4	236	>100	8,4
LiPF ₆	151,9	200	80	10,7
LiAsF ₆	195,9	340	>100	11,1
LiBF4	93,9	293	>100	4,9
LiTf	155,9	>300	>100	≈ 2
LiTFSI	286,9	234	>100	9,0
LiFSI	187,1	143	>300	12,0

Tableau 1.4 : Propriétés physiques des principaux sels de lithium^[26]. * dans un solvant EC/DMC à 1 mol/L.

Le perchlorate de lithium (LiClO₄) a surtout été étudié au début du développement des batteries car il est peu onéreux, très soluble dans les solvants organiques, et possède une bonne conductivité ionique. Il n'a cependant été que très peu utilisé au niveau industriel car le niveau d'oxydation élevé du chlore le rend fortement réactif avec les solvants organiques en cas d'échauffement du milieu. La grande majorité des électrolytes utilisés commercialement aujourd'hui sont formulés à base d'hexafluorophosphate de lithium (LiPF₆), et ce malgré sa faible stabilité thermique et sa sensibilité à l'humidité qui conduit notamment à la formation de HF.

 $LiPF_6 = LiF + PF_5$ $PF_5 + H_2O \rightarrow POF_3 + 2HF$

L'hexafluoroarsenate de lithium (LiAsF₆) a des propriétés plus intéressantes à tous les niveaux mais il se décompose à 1,15 V vs Li/Li⁺ en As(+III) qui est hautement toxique^[29].

$$AsF_{6}^{-} + 2e^{-} = AsF_{3} + 3F^{-}$$

Le tetrafluoroborate de lithium (LiBF₄) connait un regain d'intérêt, porté par sa bonne stabilité thermique et chimique ainsi que par sa faible toxicité. Il reste cependant moins utilisé que LiPF₆ à cause de sa moins bonne conductivité ionique (liée à sa faible constante de dissociation) et de sa contribution négligeable à la formation d'une couche de passivation.

Les familles des sulfonates et des sulfonimides de lithium ont été particulièrement étudiées en raison de leur non toxicité, de leur bonne conductivité ionique, et de leur excellente stabilité thermique et électrochimique. Il a cependant été montré que ces anions corrodent les collecteurs de courant en aluminium dès 3,8 V *vs* Li/Li^{+[30]}, ce qui est rédhibitoire dans le cas des électrolytes liquides mais laisse la porte ouverte à une utilisation dans les électrolytes polymères. Il est toutefois possible d'inhiber cette corrosion en mélangeant LiTFSI et LiPF₆^[31] ou en augmentant la concentration en LiTFSI^[32].



Figure 1.10 : Structure des anions des principaux sels de lithium utilisés.

2.3. Les additifs

Nous avons pu voir dans les parties précédentes que la technologie Li-ion, bien que déjà très performante, souffre encore de nombreux problèmes, que ce soit au niveau des électrodes, de l'électrolyte, ou de l'interface entre les deux. Un grand nombre d'additifs ont été étudiés au cours des dernières années afin d'améliorer les performances, la durée de vie, ou encore la sécurité des batteries. Il est cependant important de noter que le choix des additifs dépend énormément des électrodes choisies ainsi que de la composition de l'électrolyte.

2.3.1. Aide à la formation d'une SEI à l'électrode négative

Le lithium métallique étant fortement réducteur, il réagit immédiatement lors de sa mise en contact avec l'électrolyte organique. Cela forme une fine couche solide à sa surface qui va croitre jusqu'à la passivation complète du lithium. Peled nomme cette couche *Solid Electrolyte Interphase* (SEI)^[33] et montre que sa composition dépend de la formulation de l'électrolyte, tandis que son épaisseur est déterminée par le blocage du passage par effet tunnel des électrons.

On retrouve également cette SEI à la surface des électrodes de carbone. Elle se forme lors de la première charge par réduction de l'électrolyte, ce qui explique la perte irréversible de capacité observée, comme l'ont montré Dahn *et al.* en 1980^[27].



Figure 1.11 : Représentation schématique de la formation de la SEI sur le carbone^[34]*.*

Les électrolytes utilisés aujourd'hui (LiPF₆ dans un mélange de carbonates organiques) conduisent à une SEI composée majoritairement de Li_2O , LiF, Li_2CO_3 , et $RCO_3Li^{[34]}$. Cela va jouer sur la résistivité, la conductivité ionique, ainsi que les propriétés mécaniques et la structure de cette couche.



Figure 1.12 : Représentation schématique de la structure de la SEI^[34].

Le rôle des additifs est d'optimiser au mieux la formation de la SEI afin d'obtenir une faible résistivité et une conductivité ionique élevée pour ne pas dégrader les performances de la batterie. De plus, une épaisseur limitée et une surface aussi lisse que possible permettent d'éviter une consommation trop grande de lithium et donc une perte irréversible de capacité trop élevée. Les molécules choisies doivent ainsi être réduites à la surface de l'électrode négative avant l'électrolyte. Le carbonate de vinylène (VC), par exemple, est un additif reconnu entre autres pour sa diminution de la perte irréversible de capacité^[35]. En polymérisant à la surface du carbone, il forme une couche de passivation qui non seulement abaisse cette perte irréversible de capacité mais permet aussi d'améliorer la cyclabilité des électrodes en termes de capacité et de de réversibilité^[36].



Figure 1.13 : Le carbonate de catechole, le carbonate de vinylène, et le succinimide sont des additifs facilitant la formation de la SEI à l'anode^{[36],[37]}.

2.3.2. Stabilité à l'électrode positive

De la même façon, l'électrolyte peut être oxydé à l'électrode positive lorsque les potentiels sont trop élevés. Sa dégradation implique souvent la production exothermique de gaz, ce qui pose des problèmes de sécurité. Il est donc possible d'ajouter des additifs qui vont former une couche de protection et empêcher cette dégradation. Dans le cas de LiCoO₂, l'o-terphenyl forme par exemple un film polymère qui rend inerte les sites actifs de l'électrode et permet de pousser la charge jusqu'à 4,5 V au lieu de 4,2 V sans dégrader l'électrolyte et sans modifier la structure cristalline de LiCoO₂^[38].

La dissolution des métaux (comme le manganèse pour LiMn₂O₄) dans l'électrolyte peut être résolue de la même façon. Des molécules complexantes comme la 2,4-pentanedione ou des éthers couronnes permettent de directement piéger le Mn²⁺ présent en solution avant qu'il se dépose sur

l'anode^[39]. Il est aussi intéressant de capter les impuretés présentes dans l'électrolyte telles que HF ou H_2O qui participent aux mécanismes de dissolution de la cathode en les faisant réagir avec des amines, des silazanes, ou des carbodiimides par exemple^[40]. L'ajout de silanes comme le TEOS^[41] dans l'électrolyte permet également de former une couche protectrice à la surface du carbone et diminue légèrement la perte de capacité du LMO au cours du cyclage. La stabilisation de LiPF₆ ou de PF₅ par des bases de Lewis faibles donne également de bons résultats.



Figure 1.14 : Mécanismes de réaction de l'hexaméthyldisilazane and de l'heptaméthyldisilazane avec HF et H₂O ^[42].

2.3.3. Sécurité

Surcharger une batterie consiste à forcer le passage de courant alors que cette dernière est complètement chargée. Cela provoque généralement une oxydation de l'électrolyte qui conduit à un échauffement qui peut être dangereux. L'utilisation de navettes rédox à un potentiel légèrement inférieur au potentiel de dégradation de l'électrolyte permet de rediriger cet excès de courant de façon sûre : au lieu de participer à la dégradation de l'électrolyte, l'excès d'électrons vient oxyder la navette, qui est ensuite réduite à l'autre électrode. Dans le cas des batteries LFP/C, Dahn *et al.*^[43] ont utilisé des dérivés de diméthoxybenzène. La Figure 1.15 illustre le fonctionnement de ces navettes : le plateau au-dessus de 4 V correspond à l'oxydation de l'additif. Son effet disparait après 490 heures de cyclage, sans doute à cause de la polymérisation ou de la dégradation de la molécule.



Figure 1.15 : À gauche est schématisé le mécanisme de protection de la surcharge par navette rédox ^[42]. À droite le potentiel (en V) en fonction du temps (en h) d'une cellule LFP/C contenant 0,2 M de 2,5ditertbutyl-1,4-dimethoxybenzene chargée à C/2^[43] illustre le fonctionnement des navettes.

Développer des batteries plus sûres passe aussi par la diminution de l'inflammabilité des solvants utilisés. Pour ce faire, il est possible d'utiliser des retardateurs de flamme qui stoppent les réactions de combustion par leur activité anti-radicalaire^[44]. Les molécules à base de phosphore ou de fluor sont relativement efficaces et sont compatibles avec les systèmes étudiés. Le phosphate de

triphényl par exemple (TPP) diminue le temps d'auto-extinction de l'électrolyte sans toutefois modifier son point éclair et ne nuit quasiment pas aux performances en cyclage d'une cellule C/LiNi_{0,8}Co_{0,2}O₂^[45]. Les liquides ioniques semblent également prometteurs : le remplacement de 50 % en masse d'un mélange de carbonates EC:DMC:EMC par du *N*-methyl-*N*-propylpiperidinium TFSI (PP13-TFSI) rend l'électrolyte ininflammable sans nuire aux performances de la batterie^[46].

En cas d'emballement (qui se traduit généralement par une augmentation de la température interne), il est nécessaire de pouvoir complètement arrêter la batterie. Il existe deux classes de *« shutdown additives »* : les premiers se décomposent sous forme de gaz au-dessus d'une certaine température, ce qui fait monter la pression interne et déclenche un interrupteur qui coupe le courant^[47], alors que les seconds polymérisent au-dessus d'une température palier, ce qui bloque le transport des ions^[48].

2.4. Les liquides ioniques

Il est également possible de complètement se passer de solvants organiques inflammables et de les remplacer par un liquide ionique. Les liquides ioniques sont définis comme des sels organiques ayant une température de fusion inférieure à 100°C (ils sont généralement liquides à température ambiante). Ils sont connus pour leur excellente stabilité thermique et chimique, leur constante diélectrique élevée, leur non volatilité, et leur ininflammabilité. Le grand nombre de combinaisons entre cation et anion accessible donne accès à une large plage de propriétés physico-chimiques (masse volumique, viscosité, stabilité thermique, hydrophilie ...). Ils ont d'abord été utilisés comme solvants de synthèse avant d'être étudiés d'un point de vue électrochimique.



Figure 1.16 : Structure de quelques cations utilisés dans les liquides ioniques.

Les chaines alkyles portées par le cation jouent sur la viscosité du liquide ionique : plus cellesci sont longues, plus les interactions de van der Waals sont fortes et plus il est visqueux^[49]. La viscosité des liquides ioniques est plusieurs dizaines voire même parfois plusieurs centaines de fois supérieure à celle de l'eau^[49], ce qui nuit à leur conductivité et complexifie l'imprégnation des électrodes et du séparateur. La conductivité dépend largement de la famille de cation utilisée : les imidazoliums exhibent les conductivités les plus hautes (autour de 10⁻² S/cm)^[50] alors que les ammoniums
quaternaires sont plutôt autour de 10⁻³ S/cm^[51]. La nature de l'anion a également une influence sur les propriétés du liquide ionique comme on peut le voir sur le Tableau 1.5.

Miscibilité avec l'eau	PF ₆ ⁻ ; TFSI ⁻ ; BR ₄ ⁻ < BF ₄ ⁻ ; OTf ⁻ ; N(CN) ₂ ⁻ < CH ₃ CO ₂ ⁻ ; CF ₃ CO ₂ ⁻ ; NO ₃ ⁻ ; Br ⁻ , Cl ⁻ , l ⁻ ; Al _x Cl _x ⁻
T° _{décomposition}	Al _x Cl _x ⁻ < TFSI ⁻ ; BF ₄ ⁻ ; PF ₆ ⁻
Viscosité	$TFSI^{-} < NO_{3}^{-} < BF_{4}^{-} < PF_{6}^{-} < CI^{-}$
Conductivité	$Cl^{-} < PF_{6}^{-} < BF_{4}^{-} < NO_{3}^{-} < TFSI^{-}$

Tableau 1.5 : Influence de l'anion sur les propriétés physico-chimiques des liquides ioniques^[49].

Nous avons vu plus haut qu'il est important d'avoir un solvant avec une constante diélectrique élevée afin d'avoir une bonne dissociation du sel de lithium. Pour les liquides ioniques, elle est en général autour de 15 à 25°C^[52], ce qui est bien inférieur à la constante diélectrique des carbonates ($\varepsilon \approx 90$ pour EC). Ainsi, l'ajout d'un sel de lithium au liquide ionique renforce les liaisons ioniques et augmente la viscosité de l'électrolyte, ce qui abaisse sa conductivité. Il a également été montré que le liquide ionique participe fortement à la conductivité globale de l'électrolyte : le nombre de transport du lithium est généralement compris entre 0,05 et 0,1^[53], ce qui est relativement bas comparé aux électrolytes organiques standards où il est en général compris entre 0,2 et 0,4^[54].

Il est compliqué d'évaluer la fenêtre de stabilité électrochimique des liquides ioniques car celle-ci dépend fortement des impuretés (eau, oxygène, halogénures ...) qui peuvent être présentes et qui sont très difficiles à éliminer au vu de la non volatilité et de la viscosité du milieu, ainsi que des électrodes utilisées. Il a cependant été montré que les imidazoliums sont généralement stables jusqu'à environ 5 V *vs* Li/Li⁺ et que les phosphoniums et les ammoniums quaternaires le sont jusqu'à 7 V *vs* Li/Li^{+[55]}. La stabilité à l'électrode négative n'est pas aussi bonne et il est généralement nécessaire d'aider à la formation d'une SEI en ajoutant quelques pourcents de solvant organique^{[56],[57]} ou en travaillant sur la structure des ions. Seki *et al.*^[58] ont fait cycler des cellules LiCoO₂/Li avec des électrolytes constitués d'imidazoliums TFSI à la chaine alkyle plus ou moins longue dans lesquels sont dissous 0,32 mol/kg de LiTFSI. Ils ont obtenu de meilleures performances en termes de rétention de capacité et d'efficacité coulombique après cent cycles à C/8 avec des imidazoliums à chaine alkyle longue (plus de six carbones), possiblement grâce à la formation d'une meilleure SEI.

2.5. Le séparateur

Le séparateur est au contact des deux électrodes et doit donc être un isolant électronique. Associé à l'électrolyte, il assure également le transport des ions d'une électrode à l'autre et doit ainsi être poreux et mouillable par l'électrolyte. Les séparateurs les plus utilisés aujourd'hui pour le Li-ion sont constitués de polyoléfines (polyéthylène et polypropylène) ou de polymère fluorés (PVDF)

assemblés en mono ou en multi-couches PP/PE/PP^[59]. La microporosité de ces séparateurs tri-couche leur permet de participer à la sécurité de la batterie (voir Figure 1.17). En effet, une élévation trop importante de la température (supérieure à 135°C) provoque la fusion du PE ce qui ferme les pores et coupe la cellule, tandis que le PP, qui fond à une température supérieure, assure le maintien du séparateur et empêche le court-circuit.



Figure 1.17 : Cliché en microscopie électronique à balayage de la surface (a) et d'une coupe (b) d'un séparateur tri-couche PP/PE/PP Celgard[®] 2325^[59].

Les séparateurs en fibre de verre de type Whatman[™] sont utilisés comme séparateurs modèles en raison de leur bonne mouillabilité avec la plupart des électrolytes. La taille élevée des pores (de l'ordre de 1 µm pour une épaisseur de quelques centaines de microns) facilite le transport du lithium même dans les solvants les plus visqueux^[60] mais elle ne permet pas de bloquer la croissance de dendrites^[61], ce qui empêche toute utilisation commerciale.

La cellulose est un biopolymère abondant et bon marché qui existe sous forme de fibres allant du micromètre au nanomètre. Elle a été utilisée commercialement dans les batteries alkalines en raison de son excellente mouillabilité vis-à-vis de l'électrolyte aqueux, de sa porosité élevée, de ses bonnes propriétés mécaniques, et de sa légèreté^[62]. Son utilisation en tant que séparateur dans les systèmes Li-ion reste limitée en raison de sa forte hygroscopie, de sa faible résistance à la croissance de dendrites, mais surtout de l'absence d'effet *shutdown*, la cellulose se décomposant à 150°C^[63]. La cellulose est ainsi surtout utilisée à des fins de renforcement mécanique dans des électrolytes solides composites.

Le rôle du séparateur ne doit pas forcément se limiter à assurer l'isolation électronique des deux électrodes : il peut être multi-fonctionnel. Comme nous l'avons vu plus haut, il est par exemple possible de jouer sur sa structure pour le faire participer à la sécurité de la batterie. De même, sa fonctionnalisation par des additifs ignifugeants^[64] ou complexant les métaux de transition^[65] permettent à ces molécules de jouer pleinement leur rôle tout en limitant leur influence sur les performances de la batterie.

3. Les électrolytes solides

La façon la plus efficace de garantir la sécurité des batteries est tout simplement de développer des électrolytes sans solvant organique. Cette solution est étudiée depuis les débuts de la batterie lithium : dès 1983, Yazami, qui ne parvient pas à faire cycler son électrode de carbone dans le PC à cause de la co-intercalation des molécules de solvant entre les plans de graphite, utilise un électrolyte polymère à base de poly(oxyde d'éthylène) et de LiClO₄ ^[5]. Les électrolytes solides jouent à la fois le rôle d'isolant électronique et de conducteur ionique. Ils permettent d'augmenter les densités d'énergie et de puissance de la batterie en utilisant un design plus compact. On peut distinguer les électrolytes solides inorganiques, qui sont des céramiques rigides, des électrolytes solides polymères, qui eux sont plus flexibles.

3.1. Les électrolytes solides inorganiques

Les électrolytes solides inorganiques ont pour avantage d'être stables en température, d'avoir une très faible conductivité électronique, ainsi qu'une bonne conductivité ionique. Ils sont censés être suffisamment peu réactifs vis-à-vis des matériaux actifs d'électrode pour permettre l'utilisation de cathodes à haut potentiel et de lithium métallique. Les ions Li⁺ se déplacent via les lacunes ou les sites interstitiels d'une matrice qui peut être cristalline ou amorphe et ne sont donc pas entourés d'une sphère de solvatation, contrairement aux électrolytes liquides ou polymères.

Parmi les matériaux les plus prometteurs, on trouve les grenats comme Li₇La₃Zr₂O₁₂ (LLZO), avec une conductivité de l'ordre de 10⁻⁴ S/cm à température ambiante^[66] et qui est stable face au lithium^[67]. Le LIPON (pour *lithium phosphorus oxinitride*) présente des conductivités faibles (de l'ordre de 10⁻⁶ S/cm à température ambiante^[68]) et a l'avantage de pouvoir être déposé en fine couche par pulvérisation magnétron de LiPO₄ sous atmosphère de N₂^[69]. Il est ainsi utilisé dans la fabrication de micro-batteries. Les meilleures conductivités sont obtenues dans la famille des thio-LISICON grâce au remplacement des oxydes par des sulfures, qui sont plus gros et plus polarisables. Ainsi, Li₁₀GeP₂S₁₂ (LGPS) présente une excellente conductivité ionique de l'ordre de 10⁻² S/cm à température ambiante^[70], mais il se décompose à l'électrode négative suivant la réaction^[71] :

Li₁₀GeP₂S₁₂ + 23,75 Li → 12 Li₂S + 2 Li₃P + 0,25 Li₁₅Ge₄



Figure 1.18 : Conductivité ionique en température des principaux électrolytes solides inorganiques (à gauche)^[72]*. Fenêtre de stabilité électrochimique des principaux électrolytes solides inorganiques calculés par théorie de la fonctionnelle de la densité, ou DFT (à droite)*^[73]*.*

Cependant, la rigidité et la faible épaisseur nécessaires au fonctionnement de ces électrolytes solides inorganiques compliquent l'assemblage des batteries. De plus, ces électrolytes ne sont pas tous capables d'absorber les changements de volume liés à l'insertion de lithium dans les matériaux d'électrode comme peuvent le faire les électrolytes liquides ou polymères, ce qui implique des pertes de contact et donc de capacité^[74]. Leur stabilité thermodynamique n'est pas non plus aussi grande que ce que l'on pense^[73] : la plupart présentent des cinétiques de décomposition lente face au lithium et aux électrodes positives à haut potentiel et des stratégies d'enrobage autour des matériaux actifs sont développées pour les protéger.

Enfin, l'optimisation de l'interface entre le lithium et l'électrolyte inorganique est cruciale dans le but d'empêcher l'apparition de dendrites. Une bonne mouillabilité du lithium permet d'avoir une répartition uniforme du courant et de diminuer la résistance interfaciale^{[75],[76]}. L'utilisation de petites particules et la multiplication des joints de grain (qui ont généralement une meilleure conductivité ionique) permettent également d'abaisser la résistance interfaciale et de mieux répartir la densité de courant à la surface de l'électrode, ce qui retarde la formation de dendrites.

3.2. Les électrolytes polymères

Les électrolytes polymères peuvent être séparés en deux catégories suivant la solvatation de l'ion lithium : lorsqu'il est complexé par le polymère en lui-même on parle d'électrolyte polymère solide (SPE), alors que lorsqu'il est complexé par un solvant on parle plutôt d'électrolyte polymère gélifié (GPE). Les premiers présentent généralement de moins bonnes conductivités ioniques à température ambiante (environ 10⁻⁵ S/cm contre 10⁻³ S/cm pour les GPE) mais possèdent des propriétés mécaniques supérieures. L'utilisation de polymères a de nombreux avantages : ils sont bon marché, faciles à mettre en forme, et apportent de la flexibilité.

3.2.1. Les électrolytes polymères gélifiés

Les GPE sont constitués d'une matrice polymère gonflée par un électrolyte liquide. Ils combinent ainsi les propriétés physiques des électrolytes polymères solides aux propriétés de conduction des électrolytes liquides. Les matrices polymères les plus étudiées sont le polyacrylonitrile (PAN), le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA), le poly(chlorure de vinyle) (PVC), le poly(oxyde d'éthylène) (PEO), et le poly(fluorure de vinylidène-co-hexafluoropropylène) (PVDF-HFP)^[77] dont les structures sont décrites dans la Figure 1.19. Ces membranes sont généralement préparées par des méthodes de coulée-évaporation puis activées par immersion dans l'électrolyte. Des techniques de mise en forme comme l'inversion de phase^[78] ou l'électrospinning^[79] permettent d'obtenir des structures plus poreuses et donc de retenir jusqu'à deux fois plus d'électrolyte.



Figure 1.19 : Les principales matrices polymères utilisées dans les GPE.

L'exemple le plus connu de GPE est celui des cellules Bellcore développées par Tarascon *et al.* en 1996^[80]. Le choix de remplacer le PVDF, qui est très cristallin, par un copolymère PVDF-HFP qui contient beaucoup plus de parties amorphes, permet d'augmenter sensiblement la part d'électrolyte piégé. L'innovation principale repose sur l'utilisation du phtalate de dibutyle comme plastifiant et comme porogène. Celui-ci est mélangé au polymère avant de couler la membrane et est ensuite retiré à l'aide de solvants à basse température d'ébullition, ce qui libère une porosité qui peut ensuite être occupée par l'électrolyte lors de l'étape d'activation. Des particules de silice sont également ajoutées afin d'améliorer la conductivité. Le GPE obtenu a une bonne tenue mécanique jusque 100°C, absorbe 60 % en volume de LiPF₆ à 1 mol/L dans EC/DMC, et a une conductivité de 3.10^{-3} S/cm à température ambiante, ce qui a permis de commercialiser des cellules LMO/graphite avec des densités d'énergie de 110 Wh/kg.



Figure 1.20 : Conductivité ionique des films de PVDF-12%HFP imprégnés de 1M LiPF₆ dans EC/PC à température ambiante (à gauche). Influence de la quantité de SiO₂ sur la conductivité de l'électrolyte hybride imprégné (au milieu). Cyclage d'une batterie plastique Li-ion Bellcore à température ambiante à 1C (à droite). Adapté de la référence ^[80].

Cependant, ces GPE restent soumis aux risques de fuite et d'évaporation de l'électrolyte liquide, ce qui dégrade fortement leurs performances. De plus, ils ne permettent pas d'éliminer les risques inhérents à l'utilisation de solvants organiques volatiles. Une solution est de gonfler le réseau de polymère avec une solution de sel de lithium dissout dans un liquide ionique, qui est plus sûr et moins volatile. Fernicola *et al.*^[81] ont par exemple gonflé une membrane de PVDF-HFP préparée par coulée-évaporation avec une solution de LiTFSI à 0,2 mol/kg dans du N-butyl-N-éthylpiperidinium TFSI (PP₂₄TFSI). Le gel obtenu a une conductivité de l'ordre de 10⁻⁴ S/cm, ce qui est comparable au mélange liquide ionique/LiTFSI *bulk*. Des mesures RMN montrent que le confinement de l'électrolyte dans la membrane améliore considérablement le nombre de transport du lithium : le ratio des coefficients d'auto-diffusion TFSI/Li passe de 2 environ dans le mélange « bulk » à 1 dans la membrane imprégnée.

3.2.2. Les électrolytes polymères solides à base de PEO

Les électrolytes polymères solides sont constitués d'un polymère dans lequel est dissout un sel de lithium : les chaines polymères vont à la fois solvater les ions et assurer la tenue mécanique de l'ensemble. Ils peuvent être mis en forme par coulée-évaporation, par pressage à chaud, par lamination, par extrusion, ou encore par polymérisation *in situ*. Si le PVDF-HFP reste le polymère le plus utilisé dans les GPE, le domaine des SPE est dominé par le PEO. Ce polymère semi-cristallin a une température de transition vitreuse autour de - 60°C et une température de fusion autour de 65°C. Sa constante diélectrique, élevée pour un polymère ($\epsilon = 8$ dans la phase amorphe), lui permet de dissoudre une grande variété de sels à différents rapports molaires [EO]/Li.



Figure 1.21 : Représentation schématique de l'organisation d'un polymère semi-cristallin. Les domaines cristallins (en bleu) coexistent avec les domaines amorphes (en noir).

3.2.2.1. Les systèmes PEO-LiX

Il a été montré dans les années 1980 que le transport ionique se fait principalement dans la phase amorphe du polymère^[82] : le mouvement des ions est assuré par un mécanisme de *hopping* entre les oxygènes d'une même chaine ou entre chaines, c'est pourquoi le volume libre de celles-ci est une donnée cruciale.



Figure 1.22 : Représentation schématique du mécanisme de transport de Li+ dans le PEO^[83].

La conductivité évolue ainsi selon la mobilité du polymère^[84]. Lorsque celui-ci est en phase cristalline ou lorsqu'on se place en-dessous de la température de transition vitreuse, les ions se déplacent dans un système figé et la conductivité évolue suivant la loi d'Arrhenius:

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

où σ_0 est lié au nombre de porteurs de charge, E_a est l'énergie d'activation du mécanisme, et k est la constante de Boltzmann.

Au-dessus de la température de transition vitreuse, des domaines amorphes, dans lesquels les chaines sont libres de bouger localement, coexistent avec les domaines cristallins. Au-dessus de la température de fusion de ces domaines cristallins, les chaines sont complètement libres, ce qui améliore grandement la conductivité. Celle-ci suit alors la loi Vogel-Tammann-Fulcher (VTF) :

$$\sigma = \sigma_0 \sqrt{T} e^{-\left(\frac{B}{T-T_0}\right)}$$

où *B* est la pseudo-énergie d'activation (exprimée en E_a/k) et T_0 une température de référence qui correspond en général à T_g - 50°C.

La Figure 1.23 illustre clairement l'existence de ces deux domaines séparés par la température de fusion du PEO. Il est généralement nécessaire de se placer au-dessus de 60°C afin de fondre

l'intégralité des domaines cristallins qui peuvent subsister. Une conductivité de l'ordre de 10⁻³ S/cm est atteinte à 80°C. La longueur des chaines de PEO a bien entendu une importance capitale. En effet, plus ces chaines sont longues, plus elles ont tendance à s'enchevêtrer et à former des domaines cristallins importants, ce qui améliore la tenue mécanique de l'électrolyte mais diminue sa conductivité. Teran *et al.*^[85] ont étudié la conductivité d'électrolytes PEO-LiTFSI au-dessus de la température de fusion du système et en fonction du poids moléculaire du polymère. Ils ont ainsi montré qu'à partir de 1000 g/mol, la longueur de la chaine polymère a peu d'influence sur la conductivité ionique (voir Figure 1.23 B).



Figure 1.23 : (A) Conductivité ionique en fonction de la température d'un électrolyte PEO-LiTFSI avec un rapport molaire [EO]/Li de 20^[86]. (B) Évolution de la conductivité ionique d'un électrolyte PEO-LiTFSI avec un rapport molaire [EO]/Li de 12 en fonction du poids moléculaire du polymère à 57°C (en bleu), 76°C (en noir), et à 95°C (en rouge)^[85].

Il existe de nombreux autres paramètres qui peuvent influencer les performances de l'électrolyte solide. La quantité de sel introduite dans l'électrolyte, qui s'exprime par le rapport du nombre de motifs [EO] par ion lithium, ne modifie pas la conductivité de façon linéaire. En effet, une concentration en sel trop élevée augmente le nombre de paires d'ion et diminue ainsi le nombre de porteurs de charge, ce qui nuit à la conductivité comme on peut le voir sur la Figure 1.24.



Figure 1.24 : Influence du rapport [EO]/Li sur la conductivité ionique d'un système PEO-LiBOB^[87].

Parmi les nombreux sels de lithium étudiés dans la littérature, LiTFSI donne des résultats très intéressants. En effet, la charge négative est particulièrement délocalisée sur l'anion, ce qui assure une bonne dissociation du sel et donc une meilleure solvatation du lithium par le polymère. De plus, la taille de l'anion joue sur sa mobilité et sur son caractère plastifiant vis-à-vis du polymère. Le nombre de transport du lithium dans les électrolytes de type PEO-LiX reste relativement bas et ne dépasse pas 0,3, même s'il varie grandement suivant la concentration en sel et la méthode de mesure^[88].

sel	M _{PEO} (g/mol)	[EO]/Li	T _g (°C)	t _{Li+}	σ (S/cm)	ref
LiFSI	5.10 ⁶	20	-46	0,14 à 80°C	≈ 10 ⁻³ à 80°C	[86]
LiTFSI	5.10 ⁶	20	-37	0,18 à 80°C	≈ 10 ⁻³ à 80°C	[86]
LiBETI	4.10 ⁶	20	/	/	≈ 10 ⁻³ à 80°C	[89]
Libob	10 ⁵	20	/	≈ 0,25 à 60°C	≈ 10 ⁻³ à 80°C	[87]
LiPF ₆	4.10 ⁶	20	-45	/	≈ 10 ⁻⁴ à 80°C	[90]

Tableau 1.6 : Propriétés de différents électrolytes de type PEO-LiX.

La fenêtre de stabilité électrochimique des électrolytes à base de PEO est discutée. Lorsque la mesure est faite face à des électrodes bloquantes en acier inoxydable, ces électrolytes montrent des potentiels d'oxydation de l'ordre de 5 V vs Li/Li⁺, ce qui les rend compatibles avec la plupart des matériaux d'électrode positive^[86]. Cependant, des potentiels d'oxydation de l'ordre de 4 V vs Li/Li⁺ ont été mis en évidence face à des électrodes de carbone, qui sont plus proches de la composition réelle des électrodes positives^[91]. Concernant la stabilité à l'interface avec le lithium, il semble que, de la même façon que dans les électrolytes liquides, une SEI se forme assez rapidement^[92]. Sa composition dépend néanmoins grandement des polymères et des sels de lithium utilisés et sa stabilité peut être améliorée par l'ajout d'additifs ou de charges inorganiques^[34].

3. Les électrolytes solides

L'utilisation d'électrolytes solides de type PEO-LiX dans des batteries lithium métal a été démontrée de nombreuses fois. Ces mesures sont cependant généralement effectuées à des températures supérieures à 60°C et à des régimes de courant limités. Zhang *et al.*^[86] obtiennent par exemple après 20 cycles des capacités de 144 mAh/g (soit 85% de la capacité théorique) sur des cellules LiFePO₄/PEO₂₀-LiFSI/Li à des régimes de C/5 et à une température de 80°C.



Figure 1.25 : Capacité de charge/décharge et efficacité coulombique en fonction du nombre de cycles de cellules LFP/PEO₂₀-LiFSI/Li à 80°C à un régime de C/5^[86].

De nombreuses stratégies sont suivies afin d'améliorer la conductivité des électrolytes solides à base de PEO. Il est possible :

- d'ajouter des plastifiants organiques tels que le PC ou l'EC afin d'augmenter la part d'amorphe mais nous avons vu précédemment que cela se fait au détriment de la sécurité que sont censés apporter les électrolytes solides,
- de mélanger le PEO à un autre polymère afin de gêner sa cristallisation,
- de réticuler le PEO afin de diminuer la mobilité des segments polymères et d'empêcher la cristallisation,
- d'ajouter des particules inorganiques, qui ont un effet plastifiant et créent de nouveaux chemins de conduction pour le lithium,
- d'ajouter des liquides ioniques, qui dopent la conductivité et ont également un effet plastifiant
- de réaliser des copolymères à blocs afin de jouer sur la microstructure de l'électrolyte.

3.2.2.2. Influence de l'ajout de charges inorganiques

L'ajout de charges inorganiques dans la matrice de PEO permet d'augmenter la part de phase amorphe et de freiner sa recristallisation^[93]. En effet, le PEO a tendance à interagir avec la surface des particules, ce qui empêche les chaines polymères de s'organiser. Depuis 1982, de nombreux oxydes de métaux ont été étudiés : parmi eux on trouve Al₂O₃^[94], SiO₂^[95], TiO₂^[93], ZrO₂^[96] ... Il est difficile de comparer les effets des différents matériaux entre eux car le mode de préparation (coulée-évaporation ou pressage à chaud) ou le sel de lithium utilisé ont une grande influence sur les performances de l'électrolyte. Il a cependant été montré que la quantité ainsi que la taille des particules utilisées ont une influence sur la conductivité, le nombre de transport du lithium, les propriétés mécaniques, ou encore la stabilité des interfaces.

Croce *et al.*^[97] montrent que les surfaces au caractère acide de Lewis le plus prononcé donnent de bonnes conductivités (gain d'un facteur trois après ajout de 10% en masse d'Al₂O₃ acide ou neutre) car la formation de liaisons hydrogène avec le PEO améliore la dissociation du sel de lithium et crée de nouveaux chemins de conduction. Il est également montré une amélioration de 30 % du nombre de transport du lithium mesuré par la méthode de Bruce-Vincent, même si celui-ci semble bien élevé pour un électrolyte de type PEO-LiX (entre 0,4 et 0,6 à 95°C, alors que la littérature donne plutôt des résultats de l'ordre de 0,15-0,2). Les mesures d'impédance au cours du temps sur des cellules symétriques Li/SPE/Li mettent en évidence des résistances interfaciales plus faibles en présence de charges inorganiques^{[93],[94],[96]}. Une amélioration des propriétés mécaniques telles que le module d'Young ou la contrainte à la rupture a aussi été constatée^{[98]–[100]}.



Figure 1.26 : Influence sur la conductivité de l'ajout de 10 % en masse de particules nanométriques de TiO_2 ou de Al_2O_3 dans un électrolyte PEO_8 :Li $ClO_4^{[101]}$.

La difficulté dans l'élaboration de ces matériaux composites réside dans la dispersion des particules inorganiques au sein de la matrice polymère. Il est important d'avoir une répartition homogène et d'éviter la formation d'agrégats. Pour cela, il est possible par exemple de greffer des chaines polymères à la surface des particules ou de former ces dernières *in situ* par voie sol-gel à partir de précurseurs adéquats.

Le procédé sol-gel est un procédé de polymérisation inorganique qui repose sur deux étapes : l'hydrolyse, qui correspond à une réaction d'activation, et la condensation, qui est l'étape de croissance des chaines^[102]. Dans le cas tu tétraéthoxysilane (TEOS), qui est un précurseur de silice, cela donne par exemple :

$Si(OEt)_4 + H_2O = HO-Si(OEt)_3 + EtOH$	(hydrolyse)
Si(OEt) ₄ + (EtO) ₃ Si-OH = (EtO) ₃ -Si-O-Si-(OEt) ₃ + EtOH	(alcoxolation)
$(EtO)_{3}Si-OH + HO-Si(OEt)_{3} = (EtO)_{3}-Si-O-Si-(OEt)_{3} + H_{2}O$	(oxolation)

Ces réactions peuvent être catalysées en voie acide ou basique. Dans le premier cas, l'hydrolyse est favorisée par rapport la condensation, ce qui permet la formation de particules de taille inférieure au nanomètre et conduit à la formation d'un réseau de chaines ramifiées tridimensionnel. Dans le second, c'est la condensation qui est favorisée, ce qui conduit à la formation de particules de plusieurs centaines de nanomètres qui finissent par s'agréger. Il est ainsi possible de former des nanoparticules inorganiques *in situ* en ajoutant simplement les précurseurs dans une solution contenant le polymère dissous dans un bon solvant avec un sel de lithium^{[103]–[106]}.

Diverses études montrent qu'il est également possible de créer des points de réticulation inorganiques à partir des groupements alcools terminaux de chaines PEO courtes^{[107]–[110]}. Kweon *et al.*^[107] obtiennent ainsi des électrolytes hybrides solides aux propriétés intéressantes lors de l'ajout de 35 % en masse de TEOS à un système PEO-LiClO₄ en conditions acides : les observations en microscopie électronique à transmission ne montrent pas de séparation de phase, la recristallisation du polymère est ralentie, les propriétés mécaniques et la conductivité sont améliorées.

3.2.2.3. Influence de l'ajout de liquides ioniques

Les liquides ioniques possèdent des propriétés suffisamment intéressantes pour remplacer les solvants carbonates dans les électrolytes liquides ou dans les électrolytes polymères gélifiés. Ils peuvent aussi être incorporés dans les électrolytes solides afin de doper leur conductivité grâce à leur effet plastifiant^{[111]-[113]}, bien que cela dégrade fortement leurs propriétés mécaniques. Comme on peut le voir sur la Figure 1.27, cet effet est surtout visible à basse température (gain de trois ordres de grandeurs à température ambiante) car au-dessus de 60°C la mobilité des chaines PEO reprend le dessus (gain de un ordre de grandeur seulement). La présence du liquide ionique permet également de réduire la résistance interfaciale avec l'électrode de lithium et d'obtenir de bonnes propriétés de cyclage pour des températures inférieures à 40°C. Choi *et al.*^[114] obtiennent des capacités spécifiques de 140 mAh/g après dix cycles avec des cellules Li/PEO-LiTFSI-BMITFSI/LFP à C/20 et à 40°C, alors que Polu *et al.*^[111] atteignent 134 mAh/g après 50 cycles sur des cellules Li/PEO-LiDFOB-EMImTFSI/LFP à 25°C à C/10.



Figure 1.27 : Conductivité en fonction de la température d'un électrolyte P(EO)₂₀-LiTFSI-PYR₁₃FSI ^[113].

Le groupe d'Archer *et al.* a travaillé sur l'ancrage de liquides ioniques directement sur des nanoparticules inorganiques de ZrO₂^[115] et de SiO₂^{[116],[117]}. Les électrolytes obtenus présentent de bonnes fenêtres de stabilité électrochimique, une excellente stabilité en température, et des conductivités ioniques comparables à celles des électrolytes à base de PEO. Le principal avantage apporté par cette immobilisation des liquides ioniques est l'augmentation significative du nombre de transport du lithium : celui-ci passe de 0,05 environ dans les liquides ioniques « *bulk »*¹ à 0,35 pour les particules de ZrO₂ fonctionnalisées et 0,5 pour les particules de SiO₂ fonctionnalisées. Cela est relié à l'immobilisation du cation mais aussi à l'entrave au mouvement des anions TFSI.

3.2.2.4. Conductivité dans la phase cristalline du PEO

Jusqu'ici seule la conduction du lithium dans la phase amorphe du PEO a été présentée. Ce n'est cependant pas le seul mécanisme possible. En 1999, MacGlashan *et al.*^[118] ont mis en évidence la structure cristalline cylindrique du complexe PEO₆:LiAsF₆ (voir Figure 1.28). Dans ce rapport molaire, les ions lithium sont exclusivement solvatés par deux chaines de PEO, tandis que les anions sont bloqués entre ces cylindres. Ces voies de transport privilégiées amènent à des conductivités relativement faibles (autour de 10⁻⁶ S/cm à température ambiante) qui suivent la loi d'Arrhenius mais cela montre qu'il existe aussi des mécanismes de conduction dans la phase cristalline des polymères. Quelques années plus tard, le même groupe a montré qu'il est possible de considérablement améliorer la conductivité de ces systèmes en remplaçant LiAsF₆ par LiTFSI^[119]. La rigidité et la fragilité de l'organisation de ces électrolytes sont cependant encore trop contraignantes pour espérer les voir utilisés commercialement.

¹ C'est-à-dire un liquide ionique dans lequel est dissous un sel de lithium, comme dans la partie 2.4.



Figure 1.28 : Structure cylindrique adoptée par les systèmes P(EO)₆:LiAsF₆ (gauche)^[118] - Conductivité de ces systèmes lors du remplacement de LiAsF₆ par LiTFSI (droite)^[119].

3.2.3. L'utilisation de copolymères

L'utilisation de copolymères à blocs permet de mieux contrôler la structure et les propriétés des électrolytes. Chaque bloc a un rôle distinct : l'un va assurer la conductivité des ions lithium tandis que l'autre va maintenir les propriétés mécaniques. Ces deux propriétés, jusque-là antagonistes, sont ainsi décorrélées. En jouant sur le degré de polymérisation, le paramètre de Flory-Huggins, l'architecture des blocs (linéaire, en peigne, ou en étoile), ou encore la fraction volumique de chaque bloc, des morphologies très variées à l'échelle submicronique sont obtenues^[120].



Figure 1.29 : Morphologies observées pour des copolymères en fonction de la fraction volumique croissante du bloc bleu^[121] – *structure sphérique (S), cyclindrique (C), gyroïde (G), lamellaire (L).*

L'accès à des structures permettant le transport du lithium selon des chemins privilégiés a conduit au lancement de nombreuses études sur le sujet des copolymères depuis les années 1990. Les architectures alternant bloc rigide de polystyrène (PS) et peigne avec des chaines pendantes courtes de PEO permettent d'obtenir des structures continues dans lesquelles le PEO est complètement amorphe. Ces électrolytes présentent des conductivités de l'ordre de 10⁻⁴ S/cm à température ambiante et permettent de faire cycler des cellules à des régimes modérés (de l'ordre de C/10 à C/5) et à des températures proches de l'ambiante comme on peut le voir dans le tableau suivant.

polymère	sel	composition	σ (S/cm)	cellule	ref
PS-PS(PEO) block graft	LiTFSI	60% PEO [EO]/Li = 20	10 ⁻⁴ à 60°C	Li/Li _x MnO₂ 160 mAh/g à C/3 à 60°C	[122]
PS-PME(PEO)-PS block graft	LiClO ₄	PME/St = 92/8 [EO]/Li = 20	2.10 ⁻⁴ à 30°C	Li/LiCoO₂ 100 mAh/g à C/10 à 30°C	[123]
Star shaped (PS- block-PPEGMA ₂) ₈	LiBETI	[EO]/Li = 20	10 ⁻⁴ à 30°C	Li/LiCoO₂ 148 mAh/g à 25 µA/cm² à 30°C	[124]

Tableau 1.7 : Exemple de copolymères à blocs utilisés comme électrolytes solides.

Le principal avantage de ces copolymères à blocs est de grandement améliorer les propriétés mécaniques des électrolytes solides, ce qui permet de prévenir la formation de dendrites de lithium, tout en conservant une conductivité comparable aux électrolytes de type PEO-LiX. Leur synthèse est cependant bien plus compliquée à mettre en œuvre de façon générale.



Figure 1.30 : Structure du copolymère à bloc issu de la référence ^[122], représentation schématique de son organisation, et image TEM du film polymère obtenu (les points blancs correspondent à la phase PS et la région noire à la phase PEO).

3.3. Les polyélectrolytes

3.3.1. Les poly(ionic liquids) (PILs)

Nous avons vu plus haut qu'il est possible de remplacer les solvants organiques classiques par des liquides ioniques afin de gagner en sécurité. La polymérisation de ces liquides ioniques est également un moyen intéressant d'obtenir des électrolytes solides. Les PILs, et plus particulièrement les polymères cationiques, sont ainsi l'objet de nombreuses études de par le nombre de cations, d'anions, ou encore de *spacers* à disposition.

Ohno^[125] a montré que la polymérisation du liquide ionique N-vinyl-3-éthyl-imidazolium TFSI conduit à la perte de trois ordres de grandeur de conductivité (voir Figure 1.31). Cette chute observée après polymérisation est due à la rigidification du système. Après ajout de LiTFSI, l'électrolyte présente une conductivité de l'ordre de 10⁻⁵ S/cm à 30°C. L'ajout de *spacers* PEO permet de diminuer la rigidité du réseau polymère et d'atteindre une conductivité de l'ordre de 5.10⁻⁴ S/cm à 30°C.



Figure 1.31 : Effet de la polymérisation sur la conductivité ionique (gauche) et effet de l'ajout de spacers sur la conductivité du PIL (droite)^[125].

Un trop faible nombre de ces PILs semble avoir été testé en batterie. Zhang *et al.*^[126] ont caractérisé la conductivité, le nombre de transport du lithium, et la stabilité face au lithium métallique d'électrolytes solides de type $P(C_5O_2N_{MA,11})X$ -LiX (X correspondant à FSI⁻ ou TFSI⁻). Les conductivités obtenues dépassent les 10⁻⁴ S/cm à 50°C mais les nombres de transport du lithium restent inférieurs à 0,2. Les mesures d'impédance en fonction du temps montrent une bonne stabilité face au lithium métallique et la voltamétrie cyclique indique un potentiel d'oxydation supérieur à 4,5 V vs Li/Li⁺. Aucune mesure de cyclage en batterie n'est cependant fournie.

Les PILs ne semblent pour l'instant pas mener à une révolution des électrolytes polymères solides, que ce soit en termes de conductivité ionique, de stabilité électrochimique, ou encore de nombre de transport du lithium. Il est cependant possible d'obtenir un nombre de transport proche de l'unité en utilisant des polymères anioniques appelés *single-ion polymers*.

3.3.2. Les single-ion polymers (SIP)

Dans ce type d'électrolyte solide, les centres anioniques servent de réservoir de lithium (voir Figure 1.32). Le transport de ce dernier est en général assuré par l'ajout de chaines de type PEO, que ce soit par mélange de polymères ou par copolymérisation. De la même façon que précédemment, il est possible d'incorporer des blocs rigides au copolymère afin d'améliorer les propriétés mécaniques de l'électrolyte. L'immobilisation de l'anion sur la chaine polymère permet d'obtenir des nombres de transport proches de l'unité puisque seuls les ions Li⁺ peuvent alors se déplacer. Cela permet d'éviter l'accumulation de charges à la surface des électrodes et ainsi de limiter la croissance de dendrites. Il est néanmoins crucial d'avoir une bonne dissociation de Li⁺ et de son anion afin de ne pas entraver son mouvement^[127].



Figure 1.32 : Schéma illustrant les différents composants des single-ion polymers^[127].

Les premiers SIPs développés étaient basés sur des anions carboxylates –CO₂⁻ qui forment des liaisons trop fortes avec Li⁺ pour atteindre des conductivités suffisantes. De plus, ces derniers ne sont pas suffisamment stables au-dessus de 4 V *vs* Li/Li⁺ pour être utilisés avec les électrodes à haut potentiel développées ces dernières années. Rolland *et al.*^[128] ont essayé d'optimiser les performances de leur électrolyte polymère en proposant un copolymère tri-bloc combinant les propriétés mécaniques du PS, les propriétés de conductivité de chaines PEO, et les propriétés de source de lithium des groupements -CO₂Li. Malgré un nombre de transfert du lithium de 0,84 et une bonne stabilité aux électrodes, l'ajout de BF₃, un acide de Lewis améliorant la dissociation des paires d'ion mais hautement toxique, est nécessaire afin d'atteindre des conductivités de l'ordre de 10⁻⁵ S/cm à température ambiante.

Les groupements carboxylates ont rapidement été remplacés par des groupements sulfonates -SO₃Li, qui ont une meilleure délocalisation de charge et donc une énergie de dissociation plus faible. Cowie *et al.*^[129] montrent effectivement que les systèmes à base de sulfonates présentent des conductivités 1000 à 10000 fois plus élevées que les systèmes à base de carboxylates. Ces résultats montrent que l'ajout de groupements électro-attracteurs fluorés facilite la mobilité des ions Li⁺ et améliore la conductivité. Les performances atteintes avec ce type d'électrolytes ne sont néanmoins toujours pas suffisantes pour permettre leur utilisation dans des systèmes de haute performance.

L'étape suivante est logiquement d'utiliser des anions où la charge est encore plus délocalisée : les groupements sulfonylimides de type –SO₂N⁻SO₂–. Ceux-ci ont également l'avantage d'avoir un effet plastifiant important ce qui améliore encore la conductivité. Des mélanges PEO/P(SFSILi)^[130] permettent d'obtenir des conductivités de l'ordre de 10⁻⁴ S/cm à 80°C avec des nombres de transport du lithium atteignant 0,9 ainsi qu'une stabilité anodique de 4,5 V vs Li/Li⁺. Bouchet *et al.*^[131] ont développé un copolymère tri-bloc P(STFSILi)-b-PEO-b-P(STFSILi) qui allie des propriétés de conduction correctes ($\sigma = 10^{-5}$ S/cm et t_{Li} = 0,83 à 60°C) à des propriétés mécaniques remarquables grâce au phénomène de ségrégation de phase. Le couplage de cette nano-structuration et du transport

préférentiel de Li⁺ permet de faire cycler des cellules LFP/Li à des régimes élevés et à la température modérée de 60°C : à C/2, la rétention de capacité atteint 85 % et ce malgré une conductivité assez faible au premier abord.



Figure 1.33 : Tests de traction à 40°C (gauche) – Capacité spécifique de cellules Li/P(STFSILi)-b-PEO-b-P(STFSILi)/LFP à 60°C et 80°C (droite)^[131]. Les données en noir correspondent à un électrolyte PEO-LiClO₄ avec 5% de ZrO₂ et proviennent de la référence ^[132].

4. Bilan

Nous avons pu voir que les électrolytes les plus utilisés aujourd'hui dans les batteries Li-ion sont des électrolytes liquides à base d'un sel de lithium, le plus souvent LiPF₆, dissout à 1 mol/L dans un mélange de carbonates linéaires et cycliques. Ces électrolytes atteignent une conductivité de l'ordre de 10⁻² S/cm à température ambiante, ont un nombre de transport du lithium de l'ordre de 0,3, sont stables jusqu'à environ 5 V vs Li/Li⁺, et sont utilisables sur une gamme de températures allant de - 20°C à 80°C environ. Leur principal problème provient de leur inflammabilité, qui peut néanmoins être diminuée via l'ajout d'additifs ou par la fonctionnalisation du séparateur.

Le développement d'électrolytes solides a de nombreux avantages. S'affranchir de solvants organiques garantit tout d'abord une amélioration considérable de la sécurité des batteries. De plus, l'utilisation de matériaux ayant de meilleures propriétés mécaniques et un nombre de transport du lithium proche de l'unité permet de limiter la croissance de dendrites et donc d'envisager l'utilisation de lithium métallique à l'électrode négative, ce qui augmente l'énergie et la puissance spécifique de la batterie. Les électrolytes solides inorganiques tels que les grenats ou les thio-LISICON atteignent des conductivités comparables aux électrolytes conventionnels (de l'ordre de 10⁻⁴ à 10⁻² S/cm à température ambiante). Ils souffrent cependant de leur rigidité qui, d'une part, ne permet pas d'absorber les changements de volume des matériaux d'électrode, et, d'autre part, nuit au bon contact avec l'électrode de lithium, ce qui implique une répartition non uniforme du courant, entrainant la formation de dendrites.

Parmi les électrolytes polymères, les électrolytes polymères gélifiés sont composés d'une matrice polymère imprégnée d'un électrolyte liquide qui assure la conduction du lithium. Ils ne permettent cependant pas de résoudre les problèmes de sécurité inhérents aux solvants organiques utilisés.

Dans les électrolytes polymères solides, le transport du lithium ainsi que la tenue mécanique de la membrane sont directement assurés par le polymère. Les systèmes les plus étudiés sont composés d'un sel de lithium dissout dans le poly(oxyde d'éthylène). Leur conductivité reste faible à température ambiante (de l'ordre de 10⁻⁷ à 10⁻⁵ S/cm) mais elle est de l'ordre de 10⁻⁴ à 10⁻³ S/cm audessus de la température de fusion du polymère qui est de 60°C. Le transport du lithium se faisant essentiellement dans la phase amorphe, il est courant d'utiliser des plastifiants tels que des charges inorganiques ou des liquides ioniques afin d'augmenter la conductivité mais cela se fait souvent au détriment des propriétés mécaniques de l'électrolyte. Malgré tout, ces systèmes à base de PEO ne sont généralement performants qu'au-dessus de 60°C et à des régimes modérés (inférieurs à C/5). Il est possible d'introduire une microstructure en copolymérisant des blocs PEO avec des blocs plus rigides

tels que le polystyrène, ce qui permet de décorréler les propriétés mécaniques des propriétés de conduction sans pour autant fondamentalement améliorer ces dernières.

Les polyélectrolytes cationiques n'apportent pas de rupture significative contrairement aux polyélectrolytes anioniques qui permettent eux d'atteindre des nombres de transport du lithium proche de l'unité. Des copolymères à bloc alliant les propriétés de transport de ces polyanions aux propriétés de conduction du PEO et à la résistance mécanique du PS cyclent même à des régimes de 1C à 60°C. Le principal inconvénient de ces systèmes reste le contrôle de la synthèse du polymère et sa mise en forme.

5. Positionnement de notre étude

Au vu des forces de l'équipe qui sont la mise en forme de matériaux hybrides et la synthèse par voie sol-gel, nous avons décidé de développer un électrolyte solide hybride en nous basant sur trois grands axes.

• Pour la partie organique, nous avons fait le choix d'utiliser un mélange de deux polymères commerciaux afin de ne pas avoir à passer par des étapes de synthèse trop complexes. Le PEO doit permettre la solvatation et le transport du lithium tandis que le PVDF-HFP, qui est déjà utilisé comme liant dans les électrodes, doit apporter une meilleure dissociation du sel de lithium grâce à sa constante diélectrique élevée. Le mélange de ces deux polymères va également diminuer la cristallinité du PEO tout en renforçant les propriétés mécaniques de l'ensemble. Le sel utilisé tout au long de l'étude est LiTFSI, car il possède une constante de dissociation élevée, est correctement solubilisé par le PEO, et est moins toxique que LiPF₆.

• Pour la partie inorganique, nous avons choisi de mettre en œuvre la voie sol-gel afin de former un réseau de silice *in situ* plutôt que de disperser des nanoparticules. L'objectif est ici de renforcer mécaniquement l'électrolyte tout en diminuant la cristallinité du PEO. L'idée est ensuite de fonctionnaliser cette partie inorganique en y ancrant le cation d'un liquide ionique afin d'améliorer la conductivité de l'électrolyte sans trop diminuer le nombre de transport du lithium.

• Enfin, nous avons pu voir que la structure submicronique de l'électrolyte pouvait apporter des propriétés intéressantes. Nous allons donc essayer de créer des chemins de conduction privilégiés en faisant varier cette dernière. Deux techniques de mise en forme seront comparées : d'une part la coulée-évaporation, qui laisse le système s'auto-organiser, et d'autre part l'extrusion électro-assistée ou *electrospinning*, qui permet d'obtenir des fibres d'un diamètre de l'ordre de la centaine de nanomètres. Le confinement du système au sein de ces fibres devrait ainsi modifier son organisation.

Le Chapitre 2 sera ainsi consacré à l'étude du système hybride préparé par coulée-évaporation, tandis que nous verrons dans le Chapitre 3 comment introduire une micro-structuration dans notre électrolyte hybride solide et quelles sont les conséquences sur ses performances. Le Chapitre 4 sera dédié à une brève étude du système hybride microstructuré développé dans le cadre de notre projet comme support d'électrolytes aqueux super-concentrés, également appelés *water-in-salt*.

Références bibliographiques

- (1) Linden, D.; Reddy, T. B. *Handbook of Batteries*; McGraw-Hill: New York, N.Y., 2002.
- (2) Whittingham, M. S. Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry. *Science* **1976**, *192* (4244), 1126–1127.
- (3) Yoshimatsu, I.; Hirai, T.; Yamaki, J. Lithium Electrode Morphology during Cycling in Lithium Cells. *J. Electrochem. Soc.* **1988**, *135* (10), 2422–2427.
- (4) Chianelli, R. R. Microscopic Studies of Transition Metal Chalcogenides. *J. Cryst. Growth* **1976**, *34* (2), 239–244.
- (5) Yazami, R.; Touzain, P. A Reversible Graphite-Lithium Negative Electrode for Electrochemical Generators. *J. Power Sources* **1983**, *9* (3), 365–371.
- (6) Kaskhedikar, N. A.; Maier, J. Lithium Storage in Carbon Nanostructures. *Adv. Mater.* **2009**, *21* (25–26), 2664–2680.
- (7) Mizushima, K.; Jones, P. C.; Wiseman, P. J.; Goodenough, J. B. LixCoO2 (0<x<1): A New Cathode Material for Batteries of High Energy Density. *Mater. Res. Bull.* **1980**, *15* (6), 783–789.
- (8) Besenhard, J. O.; Fritz, H. P. The Electrochemistry of Black Carbons. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1983**, *22* (12), 950–975.
- (9) Zhou, H.; Zhu, S.; Hibino, M.; Honma, I.; Ichihara, M. Lithium Storage in Ordered Mesoporous Carbon (CMK-3) with High Reversible Specific Energy Capacity and Good Cycling Performance. *Adv. Mater.* 2003, 15 (24), 2107–2111.
- (10) Winter, M.; Besenhard, J. O.; Spahr, M. E.; Novák, P. Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *Adv. Mater.* **1998**, *10* (10), 725–763.
- (11) Ferg, E.; Gummow, R. J.; de Kock, A.; Thackeray, M. M. Spinel Anodes for Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141* (11), L147–L150.
- (12) Chandrasekaran, R.; Magasinski, A.; Yushin, G.; Fuller, T. F. Analysis of Lithium Insertion/Deinsertion in a Silicon Electrode Particle at Room Temperature. *J. Electrochem. Soc.* 2010, *157* (10), A1139–A1151.
- (13) Magasinski, A.; Dixon, P.; Hertzberg, B.; Kvit, A.; Ayala, J.; Yushin, G. High-Performance Lithium-Ion Anodes Using a Hierarchical Bottom-up Approach. *Nat. Mater.* **2010**, *9* (4), 353–358.
- (14) Du Pasquier, A.; Plitz, I.; Menocal, S.; Amatucci, G. A Comparative Study of Li-Ion Battery, Supercapacitor and Nonaqueous Asymmetric Hybrid Devices for Automotive Applications. *J. Power Sources* **2003**, *115* (1), 171–178.
- (15) Doughty, D.; Pesaran, A. Vehicle Battery Safety Roadmap Guidance. *Natl. Renew. Energy Lab.* **2012**.
- (16) Yabuuchi, N.; Ohzuku, T. Novel Lithium Insertion Material of LiCo1/3Ni1/3Mn1/3O2 for Advanced Lithium-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2003**, *119–121*, 171–174.
- (17) Kurzweil, P.; Garche, J. Overview of Batteries for Future Automobiles. In *Lead-Acid Batteries for Future Automobiles*; Elsevier, 2017; pp 27–96.
- (18) Zhan, C.; Lu, J.; Jeremy Kropf, A.; Wu, T.; Jansen, A. N.; Sun, Y.-K.; Qiu, X.; Amine, K. Mn(II) Deposition on Anodes and Its Effects on Capacity Fade in Spinel Lithium Manganate–Carbon

Systems. Nat. Commun. 2013, 4, 2437.

- (19) MacNeil, D. D.; Dahn, J. R. The Reaction of Charged Cathodes with Nonaqueous Solvents and Electrolytes: II. LiMn2O4 Charged to 4.2 V. J. Electrochem. Soc. **2001**, *148* (11), A1211.
- (20) Zhong, Q.; Bonakdarpour, A.; Zhang, M.; Gao, Y.; Dahn, J. R. Synthesis and Electrochemistry of LiNixMn(2–x)O4. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144* (1), 205–213.
- (21) Padhi, A. K.; Nanjundaswamy, K. S.; Goodenough, J. B. Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144* (4), 1188–1194.
- (22) Chi, Z.-X.; Zhang, W.; Cheng, F.-Q.; Chen, J.-T.; Cao, A.-M.; Wan, L.-J. Optimizing the Carbon Coating on LiFePO4 for Improved Battery Performance. *RSC Adv.* **2014**, *4* (15), 7795–7798.
- (23) Kasnatscheew, J.; Streipert, B.; Röser, S.; Wagner, R.; Cekic Laskovic, I.; Winter, M. Determining Oxidative Stability of Battery Electrolytes: Validity of Common Electrochemical Stability Window (ESW) Data and Alternative Strategies. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017, 19 (24), 16078– 16086.
- (24) Aurbach, D.; Zaban, A. Impedance Spectroscopy of Lithium Electrodes: Part 1. General Behavior in Propylene Carbonate Solutions and the Correlation to Surface Chemistry and Cycling Efficiency. J. Electroanal. Chem. **1993**, 348 (1), 155–179.
- (25) Appetecchi, G. B.; Scaccia, S.; Passerini, S. Investigation on the Stability of the Lithium-Polymer Electrolyte Interface. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147* (12), 4448–4452.
- (26) Xu, K. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries. *Chem. Rev.* **2004**, *104* (10), 4303–4418.
- (27) Fong, R.; von Sacken, U.; Dahn, J. R. Studies of Lithium Intercalation into Carbons Using Nonaqueous Electrochemical Cells. *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137* (7), 2009–2013.
- (28) Goodenough, J. B.; Kim, Y. Challenges for Rechargeable Li Batteries. *Chem. Mater.* **2010**, *22* (3), 587–603.
- (29) Nanjundiah, C.; Goldman, J. L.; Dominey, L. A.; Koch, V. R. Electrochemical Stability of LiMF6 (M=P, As, Sb) in Tetrahydrofuran and Sulfolane. J. Electrochem. Soc. 1988, 135 (12), 2914–2917.
- (30) Krause, L. J.; Lamanna, W.; Summerfield, J.; Engle, M.; Korba, G.; Loch, R.; Atanasoski, R. Corrosion of Aluminum at High Voltages in Non-Aqueous Electrolytes Containing Perfluoroalkylsulfonyl Imides; New Lithium Salts for Lithium-Ion Cells. J. Power Sources 1997, 68 (2), 320–325.
- (31) Wang, X.; Yasukawa, E.; Mori, S. Inhibition of Anodic Corrosion of Aluminum Cathode Current Collector on Recharging in Lithium Imide Electrolytes. *Electrochim. Acta* 2000, 45 (17), 2677– 2684.
- (32) Matsumoto, K.; Inoue, K.; Nakahara, K.; Yuge, R.; Noguchi, T.; Utsugi, K. Suppression of Aluminum Corrosion by Using High Concentration LiTFSI Electrolyte. J. Power Sources 2013, 231, 234–238.
- (33) Peled, E. The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery Systems—The Solid Electrolyte Interphase Model. *J. Electrochem. Soc.* **1979**, *126* (12), 2047–2051.
- (34) Peled, E.; Menkin, S. Review—SEI: Past, Present and Future. J. Electrochem. Soc. 2017, 164 (7), A1703--A1719.
- (35) Simon, B.; Boeuve, J.-. P. US Patent 5,626,981. 1997.

- (36) Aurbach, D.; Gamolsky, K.; Markovsky, B.; Gofer, Y.; Schmidt, M.; Heider, U. On the Use of Vinylene Carbonate (VC) as an Additive to Electrolyte Solutions for Li-Ion Batteries. *Electrochim. Acta* **2002**, *47* (9), 1423–1439.
- (37) Wang, C.; Nakamura, H.; Komatsu, H.; Yoshio, M.; Yoshitake, H. Electrochemical Behaviour of a Graphite Electrode in Propylene Carbonate and 1,3-Benzodioxol-2-One Based Electrolyte System. *J. Power Sources* **1998**, *74* (1), 142–145.
- (38) Takeuchi, T.; Kyuna, T.; Morimoto, H.; Tobishima, S. Influence of Surface Modification of LiCoO2 by Organic Compounds on Electrochemical and Thermal Properties of Li/LiCoO2 Rechargeable Cells. *J. Power Sources* **2011**, *196* (5), 2790–2801.
- (39) Ochida, M.; Doi, T.; Domi, Y.; Tsubouchi, S.; Nakagawa, H.; Yamanaka, T.; Abe, T.; Ogumi, Z. Effects of Electrolyte Additives on the Suppression of Mn Deposition on Edge Plane Graphite for Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160* (2), A410–A413.
- (40) Zhang, S. S. A Review on Electrolyte Additives for Lithium-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2006**, *162* (2), 1379–1394.
- (41) Wang, Z.; Huang, Y.; Wang, X.; Jia, D.; Guo, Z.; Miao, M. Tetraethoxysilane as a New Facilitative Film-Forming Additive for the Lithium-Ion Battery with LiMn2O4 Cathode. *Solid State Ionics* 2013, 232, 19–23.
- (42) Haregewoin, A. M.; Wotango, A. S.; Hwang, B.-J. Electrolyte Additives for Lithium Ion Battery Electrodes: Progress and Perspectives. *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9* (6), 1955–1988.
- (43) Dahn, J. R.; Jiang, J.; Moshurchak, L. M.; Fleischauer, M. D.; Buhrmester, C.; Krause, L. J. High-Rate Overcharge Protection of LiFePO4-Based Li-Ion Cells Using the Redox Shuttle Additive 2,5-Ditertbutyl-1,4-Dimethoxybenzene. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152* (6), A1283–A1289.
- (44) Schartel, B. Phosphorus-Based Flame Retardancy Mechanisms—Old Hat or a Starting Point for Future Development? *Materials (Basel).* **2010**, *3* (10), 4710–4745.
- (45) Dunn, R. P.; Kafle, J.; Krause, F. C.; Hwang, C.; Ratnakumar, B. V; Smart, M. C.; Lucht, B. L. Electrochemical Analysis of Li-Ion Cells Containing Triphenyl Phosphate. J. Electrochem. Soc. 2012, 159 (12), A2100–A2108.
- (46) Nakagawa, H.; Fujino, Y.; Kozono, S.; Katayama, Y.; Nukuda, T.; Sakaebe, H.; Matsumoto, H.; Tatsumi, K. Application of Nonflammable Electrolyte with Room Temperature Ionic Liquids (RTILs) for Lithium-Ion Cells. *J. Power Sources* **2007**, *174* (2), 1021–1026.
- (47) Blomgren, G. E. Liquid Electrolytes for Lithium and Lithium-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2003**, *119–121*, 326–329.
- (48) Reimers, J. N.; Way, B. M. US Patent 6,074,777. 2000.
- (49) Hapiot, P.; Lagrost, C. Electrochemical Reactivity in Room-Temperature Ionic Liquids. *Chem. Rev.* **2008**, *108* (7), 2238–2264.
- (50) Every, H.; Bishop, A. G.; Forsyth, M.; MacFarlane, D. R. Ion Diffusion in Molten Salt Mixtures. *Electrochim. Acta* **2000**, *45* (8), 1279–1284.
- (51) McFarlane, D. R.; Sun, J.; Golding, J.; Meakin, P.; Forsyth, M. High Conductivity Molten Salts Based on the Imide Ion. *Electrochim. Acta* **2000**, *45* (8), 1271–1278.
- (52) Huang, M.-M.; Jiang, Y.; Sasisanker, P.; Driver, G. W.; Weingärtner, H. Static Relative Dielectric Permittivities of Ionic Liquids at 25 °C. *J. Chem. Eng. Data* **2011**, *56* (4), 1494–1499.
- (53) Frömling, T.; Kunze, M.; Schönhoff, M.; Sundermeyer, J.; Roling, B. Enhanced Lithium

Transference Numbers in Ionic Liquid Electrolytes. J. Phys. Chem. B 2008, 112 (41), 12985–12990.

- (54) Wang, L.; Wan, C.; He, X.; Jiang, C.; Zhao, J. Determination of Lithium-Ion Transference Numbers in LiPF6–PC Solutions Based on Electrochemical Polarization and NMR Measurements. *J. Electrochem. Soc.* **2008**, 155 (4), A292.
- (55) Lane, G. H. Electrochemical Reduction Mechanisms and Stabilities of Some Cation Types Used in Ionic Liquids and Other Organic Salts. *Electrochim. Acta* **2012**, *83*, 513–528.
- (56) Sato, T.; Maruo, T.; Marukane, S.; Takagi, K. Ionic Liquids Containing Carbonate Solvent as Electrolytes for Lithium Ion Cells. *J. Power Sources* **2004**, *138* (1), 253–261.
- (57) Holzapfel, M.; Jost, C.; Novák, P. Stable Cycling of Graphite in an Ionic Liquid Based Electrolyte. *Chem. Commun.* **2004**, No. 18, 2098–2099.
- (58) Seki, S.; Mita, Y.; Tokuda, H.; Ohno, Y.; Kobayashi, Y.; Usami, A.; Watanabe, M.; Terada, N.; Miyashiro, H. Effects of Alkyl Chain in Imidazolium-Type Room-Temperature Ionic Liquids as Lithium Secondary Battery Electrolytes. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2007**, *10* (10), A237– A240.
- (59) Arora, P.; Zhang, Z. (John). Battery Separators. *Chem. Rev.* **2004**, *104* (10), 4419–4462.
- (60) Kirchhöfer, M.; Von Zamory, J.; Paillard, E.; Passerini, S. Separators for Li-Ion and Li-Metal Battery Including Ionic Liquid Based Electrolytes Based on the TFSI– and FSI– Anions. *International Journal of Molecular Sciences*. 2014.
- (61) Sun, F.; He, X.; Jiang, X.; Osenberg, M.; Li, J.; Zhou, D.; Dong, K.; Hilger, A.; Zhu, X.; Gao, R.; et al. Advancing Knowledge of Electrochemically Generated Lithium Microstructure and Performance Decay of Lithium Ion Battery by Synchrotron X-Ray Tomography. *Mater. Today* 2018.
- (62) Kritzer, P.; Cook, J. A. Nonwovens as Separators for Alkaline Batteries: An Overview . *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154* (5), A481–A494.
- (63) Jabbour, L.; Bongiovanni, R.; Chaussy, D.; Gerbaldi, C.; Beneventi, D. Cellulose-Based Li-Ion Batteries: A Review. *Cellulose* **2013**, *20* (4), 1523–1545.
- (64) Liu, K.; Liu, W.; Qiu, Y.; Kong, B.; Sun, Y.; Chen, Z.; Zhuo, D.; Lin, D.; Cui, Y. Electrospun Core-Shell Microfiber Separator with Thermal-Triggered Flame-Retardant Properties for Lithium-Ion Batteries. Sci. Adv. 2017, 3 (1), e1601978.
- (65) Banerjee, A.; Ziv, B.; Luski, S.; Aurbach, D.; Halalay, I. C. Editors' Choice—The Effectiveness of Multifunctional Li-Ion Battery Separators Past Their Saturation with Transition Metal Ions. J. Electrochem. Soc. 2018, 165 (10), A2096–A2101.
- (66) Murugan, R.; Thangadurai, V.; Weppner, W. Fast Lithium Ion Conduction in Garnet-Type Li7La3Zr2O12. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2007**, *46* (41), 7778–7781.
- (67) Kotobuki, M.; Munakata, H.; Kanamura, K.; Sato, Y.; Yoshida, T. Compatibility of Li7La3Zr2O12
 Solid Electrolyte to All-Solid-State Battery Using Li Metal Anode. *J. Electrochem. Soc.* 2010, 157 (10), A1076.
- (68) Yu, X.; Bates, J. B.; Jellison, G. E.; Hart, F. X. A Stable Thin-Film Lithium Electrolyte: Lithium Phosphorus Oxynitride. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144* (2), 524–532.
- (69) Hamon, Y.; Douard, A.; Sabary, F.; Marcel, C.; Vinatier, P.; Pecquenard, B.; Levasseur, A. Influence of Sputtering Conditions on Ionic Conductivity of LiPON Thin Films. *Solid State Ionics*

2006, *177* (3), 257–261.

- Kamaya, N.; Homma, K.; Yamakawa, Y.; Hirayama, M.; Kanno, R.; Yonemura, M.; Kamiyama, T.;
 Kato, Y.; Hama, S.; Kawamoto, K.; et al. A Lithium Superionic Conductor. *Nat. Mater.* 2011, 10, 682.
- (71) Wenzel, S.; Randau, S.; Leichtweiß, T.; Weber, D. A.; Sann, J.; Zeier, W. G.; Janek, J. Direct Observation of the Interfacial Instability of the Fast Ionic Conductor Li10GeP2S12 at the Lithium Metal Anode. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (7), 2400–2407.
- (72) Knauth, P. Inorganic Solid Li Ion Conductors: An Overview. *Solid State Ionics* **2009**, *180* (14), 911–916.
- (73) Zhu, Y.; He, X.; Mo, Y. Origin of Outstanding Stability in the Lithium Solid Electrolyte Materials: Insights from Thermodynamic Analyses Based on First-Principles Calculations. ACS Appl. Mater. Interfaces 2015, 7 (42), 23685–23693.
- Koerver, R.; Aygün, I.; Leichtweiß, T.; Dietrich, C.; Zhang, W.; Binder, J. O.; Hartmann, P.; Zeier, W. G.; Janek, J. Capacity Fade in Solid-State Batteries: Interphase Formation and Chemomechanical Processes in Nickel-Rich Layered Oxide Cathodes and Lithium Thiophosphate Solid Electrolytes. *Chem. Mater.* 2017, *29* (13), 5574–5582.
- (75) Aguesse, F.; Manalastas, W.; Buannic, L.; Lopez del Amo, J. M.; Singh, G.; Llordés, A.; Kilner, J. Investigating the Dendritic Growth during Full Cell Cycling of Garnet Electrolyte in Direct Contact with Li Metal. ACS Appl. Mater. Interfaces 2017, 9 (4), 3808–3816.
- (76) Fu, K.; Gong, Y.; Liu, B.; Zhu, Y.; Xu, S.; Yao, Y.; Luo, W.; Wang, C.; Lacey, S. D.; Dai, J.; et al. Toward Garnet Electrolyte–Based Li Metal Batteries: An Ultrathin, Highly Effective, Artificial Solid-State Electrolyte/Metallic Li Interface. *Sci. Adv.* **2017**, *3* (4), e1601659.
- (77) Fergus, J. W. Ceramic and Polymeric Solid Electrolytes for Lithium-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2010**, *195* (15), 4554–4569.
- Michot, T.; Nishimoto, A.; Watanabe, M. Electrochemical Properties of Polymer Gel Electrolytes Based on Poly(Vinylidene Fluoride) Copolymer and Homopolymer. *Electrochim. Acta* 2000, 45 (8), 1347–1360.
- (79) Choi, S. W.; Jo, S. M.; Lee, W. S.; Kim, Y.-R. An Electrospun Poly(Vinylidene Fluoride) Nanofibrous Membrane and Its Battery Applications. *Adv. Mater.* **2003**, *15* (23), 2027–2032.
- (80) Tarascon, J. M.; Gozdz, A. S.; Schmutz, C.; Shokoohi, F.; Warren, P. C. Performance of Bellcore's Plastic Rechargeable Li-Ion Batteries. *Solid State Ionics* **1996**, *2738* (96).
- (81) Fernicola, A.; Weise, F. C.; Greenbaum, S. G.; Kagimoto, J.; Scrosati, B.; Soleto, A. Lithium-Ion-Conducting Electrolytes: From an Ionic Liquid to the Polymer Membrane. *J. Electrochem. Soc.* 2009, *156* (7), A514–A520.
- (82) Killis, A.; Le Nest, J.-F.; Cheradame, H. Mise En Évidence Expérimentale de l'importance de La Température de Transition Vitreuse Sur La Conductivité Ionique Des Réseaux Macromoléculaires. *Die Makromol. Chemie, Rapid Commun.* **1980**, *1* (9), 595–598.
- (83) Meyer, W. H. Polymer Electrolytes for Lithium-Ion Batteries. *Adv. Mater.* **1998**, No. 6, 439–448.
- (84) Quartarone, E.; Mustarelli, P. Electrolytes for Solid-State Lithium Rechargeable Batteries: Recent Advances and Perspectives. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (5), 2525–2540.
- (85) Teran, A. A.; Tang, M. H.; Mullin, S. A.; Balsara, N. P. Effect of Molecular Weight on Conductivity of Polymer Electrolytes. *Solid State Ionics* **2011**, *203* (1), 18–21.

- (86) Zhang, H.; Liu, C.; Zheng, L.; Xu, F.; Feng, W.; Li, H.; Huang, X.; Armand, M.; Nie, J.; Zhou, Z. Lithium Bis(Fluorosulfonyl)Imide/Poly(Ethylene Oxide) Polymer Electrolyte. *Electrochim. Acta* 2014, 133, 529–538.
- (87) Appetecchi, G. B.; Zane, D.; Scrosati, B. PEO-Based Electrolyte Membranes Based on LiBC4O8 Salt. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151* (9), A1369–A1374.
- (88) Pożyczka, K.; Marzantowicz, M.; Dygas, J. R.; Krok, F. IONIC CONDUCTIVITY AND LITHIUM TRANSFERENCE NUMBER OF POLY(ETHYLENE OXIDE):LITFSI SYSTEM. *Electrochim. Acta* **2017**, 227, 127–135.
- (89) Appetecchi, G. B.; Henderson, W.; Villano, P.; Berrettoni, M.; Passerini, S. PEO-LiN(SO2CF2CF3)2
 Polymer Electrolytes: I. XRD, DSC, and Ionic Conductivity Characterization. *J. Electrochem. Soc.* 2001, 148 (10), A1171–A1178.
- (90) Magistris, A.; Mustarelli, P.; Quartarone, E.; Tomasi, C. Transport and Thermal Properties of (PEO)n–LiPF6 Electrolytes for Super-Ambient Applications. *Solid State Ionics* 2000, 136–137, 1241–1247.
- (91) Xia, Y.; Fujieda, T.; Tatsumi, K.; Prosini, P. P.; Sakai, T. Thermal and Electrochemical Stability of Cathode Materials in Solid Polymer Electrolyte. *J. Power Sources* **2001**, *92* (1), 234–243.
- (92) Bouchet, R.; Lascaud, S.; Rosso, M. An EIS Study of the Anode Li/PEO-LiTFSI of a Li Polymer Battery. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150* (10), A1385.
- (93) Croce, F.; Persi, L.; Ronci, F.; Scrosati, B. Nanocomposite Polymer Electrolytes and Their Impact on the Lithium Battery Technology. *Solid State Ionics* **2000**, *135* (1), 47–52.
- (94) Krawiec, W.; Scanlon, L. G.; Fellner, J. P.; Vaia, R. A.; Vasudevan, S.; Giannelis, E. P. Polymer Nanocomposites: A New Strategy for Synthesizing Solid Electrolytes for Rechargeable Lithium Batteries. J. Power Sources 1995, 54 (2), 310–315.
- (95) Appetecchi, G. B.; Croce, F.; Hassoun, J.; Scrosati, B.; Salomon, M.; Cassel, F. Hot-Pressed, Dry, Composite, PEO-Based Electrolyte Membranes: I. Ionic Conductivity Characterization. J. Power Sources 2003, 114 (1), 105–112.
- (96) D'Epifanio, A.; Serraino Fiory, F.; Licoccia, S.; Traversa, E.; Scrosati, B.; Croce, F. Metallic-Lithium, LiFePO4-Based Polymer Battery Using PEO—ZrO2 Nanocomposite Polymer Electrolyte. J. Appl. Electrochem. 2004, 34 (4), 403–408.
- (97) Croce, F.; Persi, L.; Scrosati, B.; Serraino-Fiory, F.; Plichta, E.; Hendrickson, M. A. Role of the Ceramic Fillers in Enhancing the Transport Properties of Composite Polymer Electrolytes. *Electrochim. Acta* **2001**, *46* (16), 2457–2461.
- (98) Tokuda, H.; Watanabe, M. Characterization and Ionic Transport Properties of Nano-Composite Electrolytes Containing a Lithium Salt of a Superweak Aluminate Anion. *Electrochim. Acta* 2003, 48 (14), 2085–2091.
- (99) Wen, Z.; Wu, M.; Itoh, T.; Kubo, M.; Lin, Z.; Yamamoto, O. Effects of Alumina Whisker in (PEO)8– LiClO4-Based Composite Polymer Electrolytes. *Solid State Ionics* **2002**, *148* (1), 185–191.
- (100) Xie, J.; Duan, R. G.; Han, Y.; Kerr, J. B. Morphological, Rheological and Electrochemical Studies of Poly(Ethylene Oxide) Electrolytes Containing Fumed Silica Nanoparticles. *Solid State Ionics* 2004, 175 (1), 755–758.
- (101) Croce, F.; Appetecchi, G. B.; Persi, L.; Scrosati, B. Nanocomposite Polymer Electrolytes for Lithium Batteries. *Nature* **1998**, *394*, 456.

- (102) Zelinski, B. J. J.; Uhlmann, D. R. Gel Technology in Ceramics. J. Phys. Chem. Solids **1984**, 45 (10), 1069–1090.
- (103) TianKhoon, L.; Hassan, N. H.; Rahman, M. Y. A.; Vedarajan, R.; Matsumi, N.; Ahmad, A. One-Pot Synthesis Nano-Hybrid ZrO2–TiO2 Fillers in 49% Poly(Methyl Methacrylate) Grafted Natural Rubber (MG49) Based Nano-Composite Polymer Electrolyte for Lithium Ion Battery Application. Solid State Ionics 2015, 276, 72–79.
- (104) Wang, Y.-J.; Kim, D. Crystallinity, Morphology, Mechanical Properties and Conductivity Study of in Situ Formed PVdF/LiClO4/TiO2 Nanocomposite Polymer Electrolytes. *Electrochim. Acta* 2007, 52 (9), 3181–3189.
- (105) Liu, Y.; Lee, J. Y.; Hong, L. In Situ Preparation of Poly(Ethylene Oxide)-SiO2 Composite Polymer Electrolytes. *J. Power Sources* **2004**, *129* (2), 303–311.
- (106) Liu, Y.; Lee, J. Y.; Hong, L. Morphology, Crystallinity, and Electrochemical Properties of in Situ Formed Poly(Ethylene Oxide)/TiO2 Nanocomposite Polymer Electrolytes. J. Appl. Polym. Sci. 2003, 89 (10), 2815–2822.
- (107) Kweon, J.; Noh, S. Thermal, Thermomechanical, and Electrochemical Characterization of the Organic–Inorganic Hybrids Poly(Ethylene Oxide) (PEO)–Silica and PEO–Silica–LiClO4. J. Appl. Polym. Sci. 2001, 81 (10), 2471–2479.
- (108) Ravaine, D.; Seminel, A.; Charbouillot, Y.; Vincens, M. A New Family of Organically Modified Silicates Prepared from Gels. *J. Non. Cryst. Solids* **1986**, *82* (1), 210–219.
- (109) Mello, N. C.; Bonagamba, T. J.; Panepucci, H.; Dahmouche, K.; Judeinstein, P.; Aegerter, M. A. NMR Study of Ion-Conducting Organic–Inorganic Nanocomposites Poly(Ethylene Glycol)–Silica–LiClO4. *Macromolecules* 2000, 33 (4), 1280–1288.
- (110) Lesot, P.; Chapuis, S.; Pierre Bayle, J.; Rault, J.; Lafontaine, E.; Campero, A.; Judeinstein, P. Structural–Dynamical Relationship in Silica PEG Hybrid Gels. J. Mater. Chem. 1998, 8 (1), 147– 151.
- (111) Polu, A. R.; Rhee, H. W. Ionic Liquid Doped PEO-Based Solid Polymer Electrolytes for Lithium-Ion Polymer Batteries. *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, *2*, 1–8.
- (112) Singh, V. K.; Shalu; Balo, L.; Gupta, H.; Singh, S. K.; Singh, R. K. Solid Polymer Electrolytes Based on Li+/Ionic Liquid for Lithium Secondary Batteries. J. Solid State Electrochem. 2017, 21 (6), 1713–1723.
- (113) Simonetti, E.; Carewska, M.; Maresca, G.; De Francesco, M.; Appetecchi, G. B. Highly Conductive, Ionic Liquid-Based Polymer Electrolytes. J. Electrochem. Soc. 2017, 164 (1), A6213– A6219.
- (114) Choi, J. W.; Cheruvally, G.; Kim, Y. H.; Kim, J. K.; Manuel, J.; Raghavan, P.; Ahn, J. H.; Kim, K. W.; Ahn, H. J.; Choi, D. S.; et al. Poly(Ethylene Oxide)-Based Polymer Electrolyte Incorporating Room-Temperature Ionic Liquid for Lithium Batteries. *Solid State Ionics* **2007**, *178* (19–20), 1235–1241.
- (115) Moganty, S. S.; Jayaprakash, N.; Nugent, J. L.; Shen, J.; Archer, L. A. Ionic-Liquid-Tethered Nanoparticles: Hybrid Electrolytes. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2010**, *49* (48), 9158–9161.
- (116) Lu, Y.; Moganty, S. S.; Schaefer, J. L.; Archer, L. A. Ionic Liquid-Nanoparticle Hybrid Electrolytes. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (9), 4066–4072.
- (117) Moganty, S. S.; Srivastava, S.; Lu, Y.; Schaefer, J. L.; Rizvi, S. A.; Archer, L. A. Ionic Liquid-Tethered Nanoparticle Suspensions: A Novel Class of Ionogels. *Chem. Mater.* **2012**, *24* (7), 1386–1392.

- (118) MacGlashan, G. S.; Andreev, Y. G. Structure of the Polymer Electrolyte Poly(Ethylene Oxide)6: LiAsF6. *Nature* **1999**, *398* (April), 792–794.
- (119) Christie, A. M.; Lilley, S. J.; Staunton, E.; Andreev, Y. G. Increasing Conductivity of Crystalline Polymer Electrolytes. *Nature* **2005**, *433* (January), 50–53.
- (120) Young, W. S.; Kuan, W. F.; Epps, T. H. Block Copolymer Electrolytes for Rechargeable Lithium Batteries. J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys. **2014**, 52 (1), 1–16.
- (121) Ward, M. D.; Horner, M. J. Structure and Order in Soft Matter: Symmetry Transcending Length Scale. *CrystEngComm* **2004**, *6* (67), 401–407.
- (122) Wang, C.; Sakai, T.; Watanabe, O.; Hirahara, K.; Nakanishi, T. All Solid-State Lithium-Polymer Battery Using a Self-Cross-Linking Polymer Electrolyte. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150* (9), A1166–A1170.
- (123) Niitani, T.; Shimada, M.; Kawamura, K.; Dokko, K.; Rho, Y.-H.; Kanamura, K. Synthesis of Li+ Ion Conductive PEO-PSt Block Copolymer Electrolyte with Microphase Separation Structure. *Electrochem. Solid-State Lett.* 2005, 8 (8), A385–A388.
- (124) Niitani, T.; Amaike, M.; Nakano, H.; Dokko, K.; Kanamura, K. Star-Shaped Polymer Electrolyte with Microphase Separation Structure for All-Solid-State Lithium Batteries. *J. Electrochem. Soc.* 2009, 156 (7), A577–A583.
- (125) Ohno, H. Molten Salt Type Polymer Electrolytes. *Electrochim. Acta* **2001**, *46* (10), 1407–1411.
- (126) Zhang, H.; Liu, C.; Zheng, L.; Feng, W.; Zhou, Z.; Nie, J. Solid Polymer Electrolyte Comprised of Lithium Salt/Ether Functionalized Ammonium-Based Polymeric Ionic Liquid with Bis(Fluorosulfonyl)Imide. *Electrochim. Acta* **2015**, *159*, 93–101.
- (127) Zhang, H.; Li, C.; Piszcz, M.; Coya, E.; Rojo, T.; Rodriguez-Martinez, L. M.; Armand, M.; Zhou, Z. Single Lithium-Ion Conducting Solid Polymer Electrolytes: Advances and Perspectives. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46* (3), 797–815.
- (128) Rolland, J.; Poggi, E.; Vlad, A.; Gohy, J.-F. Single-Ion Diblock Copolymers for Solid-State Polymer Electrolytes. *Polymer* **2015**, *68*, 344–352.
- (129) Cowie, J. M. G.; Spence, G. H. Novel Single Ion, Comb-Branched Polymer Electrolytes. *Solid State lonics* **1999**, *123* (1–4), 233–242.
- (130) Ma, Q.; Xia, Y.; Feng, W.; Nie, J.; Hu, Y.-S.; Li, H.; Huang, X.; Chen, L.; Armand, M.; Zhou, Z. Impact of the Functional Group in the Polyanion of Single Lithium-Ion Conducting Polymer Electrolytes on the Stability of Lithium Metal Electrodes. *RSC Adv.* **2016**, *6* (39), 32454–32461.
- Bouchet, R.; Maria, S.; Meziane, R.; Aboulaich, A.; Lienafa, L.; Bonnet, J.-P.; Phan, T. N. T.; Bertin, D.; Gigmes, D.; Devaux, D.; et al. Single-Ion BAB Triblock Copolymers as Highly Efficient Electrolytes for Lithium-Metal Batteries. *Nat. Mater.* 2013, *12*, 452.
- (132) Croce, F.; Sacchetti, S.; Scrosati, B. Advanced, Lithium Batteries Based on High-Performance Composite Polymer Electrolytes. *J. Power Sources* **2006**, *162* (1), 685–689.

CHAPITRE 2 Étude du système préparé par couléeévaporation

Table des matières

1.	h	ntrod	uction e	et objectifs	. 69
2.	Ρ	répar	ration e	t caractérisation physico-chimique de l'électrolyte	. 70
	2.1.	. N	léthode	de préparation par coulée-évaporation	. 70
	2.2.	. Et	tude du	système polymère-sel de lithium	. 70
	2	.2.1.	Mes	ure de la cristallinité des polymères	. 71
		2.2.	1.1.	Etude des polymères commerciaux	. 71
		2.2.	1.2.	Mélange des deux polymères et ajout du sel de lithium	. 76
	2	.2.2.	Mes	ure des propriétés mécaniques	. 78
	2	.2.3.	Mes	ure de la conductivité ionique	. 81
		2.2.3	3.1.	Principe de la spectroscopie d'impédance	. 81
		2.2.3	3.2.	Exploitation des diagrammes d'impédance	. 83
		2.2.3	3.3.	Évolution de la conductivité en fonction de la quantité de LiTFSI	. 85
	2	.2.4.	Étud	le par RMN du solide	. 87
	2	.2.5.	Cond	clusion	. 89
	2.3.	. In	fluence	de la partie inorganique	. 90
	2	.3.1.	Cara	ctérisation du réseau de silice	. 90
	2	.3.2.	Mes	ure de la cristallinité	. 93
	2	.3.3.	Mes	ure des propriétés mécaniques	. 95
	2	.3.4.	Mes	ure de la conductivité	. 97
	2	.3.5.	Cond	clusion	. 98
	2.4.	. Fo	onction	nalisation par un groupement imidazolium	. 98
	2	.4.1.	Synt	hèse du liquide ionique	. 99
	2	.4.2.	Mes	ure de la cristallinité	102
	2	.4.3.	Mes	ure des propriétés mécaniques	104
	2	.4.4.	Mes	ure de la conductivité	105
	2	.4.5.	Cond	clusion	106
3.	C	aract	érisatio	n électrochimique de l'électrolyte	108
	3.1.	. Cl	hoix des	s électrodes	108
	3	.1.1.	Stab	ilité face au lithium	108
	3	.1.2.	Déte	ermination de la fenêtre de stabilité électrochimique	110
	3	.1.3.	Défi	nition du système d'électrodes choisi	111
	3.2.	. N	lesures	galvanométriques	112

	3.2.1.	Résultats pour les électrolytes de type SPE1 (mélange de polymères + LiTFSI) 112			
	3.2.2.	Influence de l'ajout du réseau inorganique (électrolyte SPE2) 113			
3.2.3. Inf SPE3)		Influence de la fonctionnalisation du réseau de silice par l'imidazolium (électrolyte			
3.	.3. Mes	ure du nombre de transport du lithium116			
	3.3.1.	Définition du nombre de transport 116			
	3.3.2.	Les différentes méthodes de mesure116			
	3.3.2.1	. La méthode de Bruce-Vincent116			
	3.3.2.2	. Mesure par RMN à gradient de champ pulsé117			
	3.3.2.3	. La méthode de Newman118			
	3.3.3.	Résultats 119			
	3.3.3.1	. Mesures par la méthode de Bruce Vincent119			
	3.3.3.2	. Mesure par RMN PFG 120			
4.	Conclusio	on123			
Réfé	Références bibliographiques125				

1. Introduction et objectifs

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser au système préparé par coulée-évaporation afin de comprendre l'influence des différents paramètres de la formulation avant l'introduction d'une micro-structuration. Cette étude traitera ainsi de trois systèmes successifs allant du système le plus simple au plus complet :

- *le système polymères-LiTFSI.* Le sel de lithium est dissous dans différentes proportions dans un réseau polymère composé à masse égale de poly(oxyde d'éthylène), PEO, qui est un polymère hydrophile, et de poly(fluorure de vinylidène)-co-poly(hexafluorure de propylène), PVDF-HFP, qui est quant à lui un polymère hydrophobe.
- le système hybride polymère-silice-LITFSI. Le précurseur de silice est ajouté dans différentes proportions alors que le ratio massique PEO/PVDF-HFP est maintenu à 50/50 et que le rapport molaire [EO]/Li est gardé constant. L'objectif est de former un réseau de silice *in situ* par voie sol-gel.
- le système complet polymères-silice fonctionnalisée par un imidazolium-LiTFSI. Deux taux de fonctionnalisation sont alors comparés aux systèmes précédents.

Dans un premier temps ces trois types d'électrolytes seront caractérisés d'un point de vue physico-chimique. La cristallinité des polymères sera étudiée à la fois par DSC et par DMA. Les propriétés mécaniques (module d'Young, déformation et contrainte à la rupture) seront mesurées à 30°C et à 80 °C afin de mettre en évidence ou non un renforcement mécanique lors de l'ajout de charges minérales, un réseau de SiO₂. Enfin, des mesures de conductivité en température seront mises en œuvre afin de mesurer la conductivité ionique et *in fine* d'évaluer leurs performances en batterie.

Dans un second temps, les performances électrochimiques des trois systèmes seront comparées. Après avoir déterminé la fenêtre de stabilité électrochimique de nos électrolytes, des mesures galvanométriques à différents régimes seront effectuées. L'évaluation du nombre de transport du lithium permettra également d'expliquer le comportement de nos électrolytes.

2. Préparation et caractérisation physico-chimique de l'électrolyte

2.1. Méthode de préparation par coulée-évaporation

Le PEO et le PVDF-HFP sont respectivement dissous dans le diméthylformamide (DMF) à hauteur de 10 % en masse. Ces solutions, qui servent de base à l'électrolyte, sont conservées sous agitation pendant un mois maximum. Le sel de lithium LiTFSI étant fortement hygroscopique, il est conservé dans une boite à gants où la teneur en eau est inférieure à 0,1 ppm. La préparation de l'électrolyte se fait sous sorbonne selon l'ordre suivant.

- 1. Pesée du LiTFSI en boite à gants
- 2. Ajout de la solution de PEO/DMF
- 3. Ajout de la solution de PVDF-HFP/DMF
- 4. Ajout du TEOS
- 5. Ajout du liquide ionique (imidazolium TFSI)
- 6. Ajout de HCl à 0,1 mol/L

Ici, l'acide chlorhydrique sert de catalyseur à la réaction sol-gel. La quantité ajoutée est ajustée de façon à avoir un rapport molaire H⁺/Si égal à 1/100. La solution obtenue est ensuite placée sous agitation à 60 °C environ pendant trois heures afin d'une part d'obtenir un mélange homogène et d'autre part de permettre la pré-hydrolyse des précurseurs de silice (voir partie 2.3).

La solution est ensuite coulée dans un moule en téflon et est placée dans une étuve à 80 °C pendant une nuit afin d'évaporer le solvant et de finaliser les réactions de condensation. Les membranes obtenues ont une épaisseur comprise entre 40 et 100 µm, sont homogènes au niveau macroscopique, et sont transparentes (voir Figure 2.1).



Figure 2.1 : Photo d'une membrane obtenue par coulée-évaporation.

2.2. Etude du système polymère-sel de lithium

Dans cette partie, nous allons analyser l'influence de l'ajout du sel de lithium sur l'électrolyte composé du mélange de PEO (M_v = 200 000 g/mol) et de PVDF-HFP (M_n = 570 000 – 600 000 g/mol) à un ratio massique de 50/50. L'anion TFSI⁻ est connu pour ses propriétés plastifiantes, il est donc attendu que son incorporation dans l'électrolyte diminue la cristallinité des polymères, ce qui aura

pour conséquence une détérioration des propriétés mécaniques de l'électrolyte. En revanche, la conductivité ionique augmente avec la quantité de porteurs de charges (elle atteint un maximum pour un rapport [EO]/Li de 16 environ dans un système PEO-LiX classique) puis elle diminue à cause de la formation de paires d'ions et de la diminution du mouvement des chaines polymères, qui sont bloquées par les interactions entre les oxygènes et le lithium^[1]. Il s'agira donc de trouver la composition optimale. Les formulations étudiées sont données dans le tableau suivant.

% massique de LiTFSI	15 %	20 %	25 %
masse de PEO	175 mg	175 mg	175 mg
masse de PVDF- HFP	175 mg	175 mg	175 mg
masse de LiTFSI	61,8 mg	87,5 mg	116,7 mg
rapport molaire [EO]/Li	18,5	13,1	9,8

Tableau 2.1 : Formulation des trois électrolytes polymère-sel de lithium.

2.2.1. Mesure de la cristallinité des polymères

Comme nous avons pu le voir dans la partie bibliographique, la capacité de mouvement des chaines polymères et la proportion des phases cristallines et amorphes ont une influence déterminante sur les propriétés électrochimiques de l'électrolyte^{[2]-[4]}. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) permet d'identifier les changements d'états et les transitions de phase des polymères. Afin d'effacer l'historique thermique des polymères, un premier cycle de chauffage-refroidissement est systématiquement effectué sur les matériaux, tous les thermogrammes présentés correspondent donc au second cycle. Les balayages sont effectués entre - 80°C et 150°C à une vitesse de 10 °C/min sur des capsules scellées sous air.

Avant de nous intéresser à nos trois formulations d'électrolytes, le comportement des deux polymères est étudié séparément.



Figure 2.2 : Structure chimique du PVDF-HFP ($M_n = 570k - 600k \text{ g/mol}$) et du PEO ($M_v = 200k \text{ g/mol}$).

2.2.1.1. Etude des polymères commerciaux

La présence d'un pic endothermique sur le thermogramme présenté Figure 2.3 montre que le PEO présente un changement d'état du premier ordre, caractéristique du passage du matériau d'un
état solide à un état de liquide visqueux. Ce pic, centré sur 65 °C et qui s'étend sur une plage de 30 °C environ, correspond à la fusion des domaines cristallins du PEO^[5]. Lors du refroidissement du système, la présence d'un pic exothermique montre que les segments cristallins sont capables de recristalliser après fusion.



Figure 2.3 : Thermogramme du PEO 200k obtenu à 10 °C/min sous air.

La mesure de l'enthalpie de fusion, qui correspond à l'aire du pic endothermique, permet de remonter au taux de cristallinité du polymère suivant la relation :

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} * 100$$

où ΔH_{f^0} représente l'enthalpie de fusion du monocristal correspondant au polymère étudié (ΔH_{f^0} = 213,7 J/g pour le PEO dans la littérature^{[6]-[8]}). Avec une enthalpie de fusion de 144,1 J/g, un taux de cristallinité de 67,4 % est obtenu pour le PEO 200k utilisé ici. La température de cristallisation, qui correspond au maximum du pic exothermique, est de 45 °C et l'enthalpie de cristallisation correspondante est de 139,8 J/g. Les valeurs très proches d'enthalpies de fusion et de cristallisation ainsi que le faible décalage des températures correspondantes montrent que le phénomène de recristallisation est rapide et quasiment total.

L'encart en Figure 2.3 montre une très légère variation du flux de chaleur à - 50 °C. Celle-ci correspond à une variation de la capacité calorifique du polymère, qui est caractéristique du phénomène de transition vitreuse. Contrairement au phénomène de fusion qui est un phénomène thermodynamique, la température de transition vitreuse, de par son caractère cinétique, dépend des conditions de mesure et notamment de la vitesse de chauffe.

Le thermogramme du PVDF-HFP, donné en Figure 2.4, présente les mêmes éléments caractéristiques. Un pic endothermique associé à la fusion des domaines cristallins est observé à 137 °C. Cette fusion s'étend sur un domaine relativement large puisqu'elle commence dès 90 °C environ et prend fin à 150 °C. Une recristallisation rapide et totale ($\Delta H_{fusion} = 24,3 \text{ J/g}$ et $\Delta H_{cristallisation} = 25,4 \text{ J/g}$) est observée à 100 °C lors de la phase de refroidissement.



Figure 2.4 : Thermogramme du PVDF-HFP obtenu à 10 °C/min sous air.

De la même façon que pour le PEO, la cristallinité du polymère peut être déterminée par le rapport de l'enthalpie de fusion mesurée et de l'enthalpie de fusion standard du PVDF-HFP, qui est évaluée à 104,7 J/g dans la littérature^[9]. Avec une enthalpie de fusion de 24,3 J/g, le taux de cristallinité obtenu est de 23,2 %, ce qui confirme que le PVDF-HFP est bien moins cristallin que le PEO. Une légère transition vitreuse est observée vers - 36 °C.

Le PEO est un polymère semi-cristallin hydrophile. Il présente donc en DSC à la fois un pic de fusion important à 65 °C et une légère inflexion caractéristique du phénomène de transition vitreuse à - 50 °C. Son taux de cristallinité est de 67,4 %.

Le PVDF-HFP est également un polymère semi-cristallin mais il est hydrophobe. Sa température de fusion est de 137 °C et sa température de transition vitreuse est de - 36°C. Il a un taux de cristallinité de 23,2 %.

Le mélange à masse égale des deux polymères ne perturbe pas leurs propriétés respectives (voir Figure 2.5). Les pics de fusion et de recristallisation des deux polymères sont bien observés aux températures attendues et les taux de cristallinité mesurés sont respectivement de 66,3 % et de 30,2 % pour le PEO et le PVDF-HFP (voir Tableau 2.2). La cristallinité du PVDF-HFP est légèrement plus importante dans le mélange que seul (23 %). Cette meilleure organisation des chaines polymères peut

être expliquée par un effet de confinement provoqué par la différence d'hydrophilie entre le PEO et le PVDF-HFP.



Figure 2.5 : Thermogramme du mélange PEO/PVDF-HFP obtenu à 10 °C/min sous air.

Il est également possible d'observer ces changements de phase par des mesures thermomécaniques (voir Figure 2.6). L'analyse mécanique dynamique (DMA) permet de déterminer les propriétés viscoélastiques des matériaux en fonction de la température via l'application d'une déformation cyclique à une fréquence donnée. L'amplitude de cette déformation est fixée à 0,1 % de façon à se placer dans le domaine de viscoélasticité linéaire du matériau. Alors que le module de stockage E' est associé à la réponse élastique du matériau et est lié à l'énergie restituée, le module de perte E'' est lui associé à la réponse visqueuse du matériau et est relié à l'énergie dissipée. Le rapport de ces deux modules est défini par la tangente de l'angle de perte et est caractéristique de l'amortissement mécanique.

$$\tan(\delta) = \frac{E''}{E'}$$

Lorsque ce rapport est inférieur à 1, la contribution élastique du matériau est plus forte que la contribution visqueuse et inversement lorsqu'il est supérieur à 1.



Figure 2.6 : Évolution du module de stockage (en rouge), du module de perte (en bleu), et du facteur de perte (en noir) en fonction de la température d'un mélange de PEO/PVDF-HFP à 50/50 en masse (e = 62 μm). La zone (1) correspond à la transition vitreuse, la zone (2) à la fusion du PEO, et la zone (3) à l'écoulement du matériau. Le balayage a été effectué à 3°C/min sous air.

La Figure 2.6 est obtenue par un balayage en température à une vitesse de 3 °C/min à déformation et fréquence constantes respectives de 0,1 % et 1 Hz. Une première chute du module de stockage de 3500 MPa à 500 MPa associée à une augmentation du module de perte est caractéristique d'une transition vitreuse. La température de transition vitreuse, T_{α} , est déterminée au maximum du pic du facteur de perte : ici, la transition vitreuse n'est pas très marquée mais T_{α} peut être évaluée à - 10 °C environ. Une deuxième chute du module de stockage de 500 MPa à 35 MPa, cette fois-ci associée à une chute simultanée du module de perte à 60 °C marque la fusion d'un polymère, ici le PEO. La chute drastique des modules de stockage et de perte à partir de 150 °C met en évidence l'écoulement de l'échantillon et la fusion du second polymère, le PVDF-HFP. Les plateaux caoutchoutiques présents entre ces chutes de module sont la preuve de la présence d'une réticulation physique de l'échantillon par enchevêtrement des chaines polymères. L'amplitude maximale du module de perte étant de 0,2, la structure de notre mélange de polymères est à dominante élastique.

Les courbes présentées sont relativement bruitées en raison de la nature même des échantillons. Ces derniers étant particulièrement fins et fragiles, il n'a pas été aisé de trouver des conditions de mesure valables sur une aussi large plage de température, avec une variation du module de stockage sur trois voire quatre ordres de grandeur.

75

2.2.1.2. Mélange des deux polymères et ajout du sel de lithium

L'ajout du sel de lithium au mélange de polymères a plusieurs conséquences visibles sur le thermogramme (voir Figure 2.7). L'effet le plus marquant est la disparition progressive du pic de fusion du PEO. Dès 15 % en masse, le pic se décale à 39°C et la mesure de l'enthalpie de fusion (corrigée selon la composition massique de l'électrolyte) donne une cristallinité réduite à 16,4%. Le pic exothermique à 7 °C correspond à une recristallisation à froid du polymère : lors de la première descente en température, le PEO fondu a « mal cristallisé » et est passé dans un état vitreux qui a ensuite cristallisé correctement lorsqu'il est repassé au-dessus de la température de transition vitreuse. Les électrolytes à 20 et 25 % en masse de LiTFSI ne présentent pas du tout de pic de fusion du PEO, ce qui implique que celui-ci est complètement amorphe. Cela peut être directement lié à l'effet plastifiant résultant de la taille et de la délocalisation de charge importante de l'anion TFSI^{-[10]–[13]}.



Figure 2.7 : Évolution des thermogrammes obtenus à 10 °C/min sous air en fonction du taux de LiTFSI (gauche) – Comparaison des transitions vitreuses. Les courbes ont été recalées en ordonnée afin de coïncider à - 60 °C (droite). Les masses des échantillons testés sont comprises entre 5 et 15 mg.

Le pic de fusion du PVDF-HFP n'est lui pas du tout affecté par la présence du sel de lithium : il reste localisé autour de 140 °C et sa cristallinité est maintenue à 30 % environ (voir Tableau 2.2), ce qui semble indiquer que LiTFSI interagit principalement avec le PEO.

L'introduction du sel de lithium fait également apparaître une transition vitreuse très marquée vers - 43 °C. Cette dernière se décale légèrement vers les hautes températures lorsque la quantité de LiTFSI augmente, ce qui est contraire à ce que l'on attend : en effet, plus les chaines d'un polymère sont libres, plus la T_g est basse. Cela signifie donc que malgré l'effet plastifiant de l'anion TFSI⁻, la réticulation du Li⁺ par les unités éther-oxyde du polymère abaisse la mobilité des chaines. Ce phénomène est également observé dans les systèmes PEO-LiTFSI simples^{[1],[14]}.

Chapitre 2 : Étude du système préparé par coulée-évaporation

% _m LiTFSI	T _g (°C)	T _f (PEO) (°C)	ΔH _f (PEO) (J/g) [*]	X _c (PEO) (%)	T _f (PVDF- HFP) (°C)	ΔH _f (PVDF- HFP) (J/g) [*]	X _c (PVDF-HFP) (%)
0 %		61,3	141,7	66,3	142,7	31,6	30,2
15 %	-46,5	39,3	35,1	16,4	139,2	29,3	28,0
20 %	-43,2	/	/	≈ 0	141,1	30,4	29,0
25 %	-40,7	/	/	≈ 0	139,4	31,1	29,7

Tableau 2.2 : Évolution des paramètres de transition vitreuse et de fusion en fonction de la quantité de sel de lithium - *les enthalpies de fusion mesurées ont été corrigées suivant la composition massique des échantillons.

Les mesures de DMA (Figure 2.8) confirment les résultats précédents. Une première chute importante du module de stockage associée à un pic du facteur de perte est observée aux alentours de -30°C et correspond à la transition vitreuse du PEO. Une seconde chute beaucoup moins marquée de ce module a lieu vers 35 °C. Cette dernière est certainement liée à une fusion des domaines cristallins du PEO qui n'est pas discernable en DSC car la rampe de température est plus importante (10 °C/min contre 3 °C/min en DMA).



Figure 2.8 : Evolution du module de stockage (gauche) et du facteur de perte (droite) en fonction de la teneur en LiTFSI. Le balayage a été effectué à 3°C/min sous air.

Le facteur de perte ne dépasse pas la valeur de 0,4 dans les différentes formulations d'électrolytes, la structure de ces électrolytes reste donc à dominante élastique. L'ajout du sel de lithium provoque la diminution du module de stockage par un facteur 10 à 30 °C et par un facteur 2 à 80 °C (voir Tableau 2.3), ce qui confirme la diminution de la cristallinité du système. Un polymère amorphe possède en effet de moins bonnes propriétés mécaniques qu'un polymère cristallin : il est généralement moins rigide et a un comportement plus ductile.

2. Préparation et caractérisation physico-chimique

Chapitre 2 : Étude du système préparé par coulée-évaporation

% _m LiTFSI	Τ _α (°C)	E' à -60°C (MPa)	E' à 30°C (MPa)	E' à 80°C (MPa)
0 %	/	3495	510	38
15 %	-30	3652	52	18
20 %	-28	3652	60	17
25 %	-26	3560	40	12

Tableau 2.3 : Évolution de la température de transition vitreuse et du module de stockage à trois températures différentes en fonction de la quantité de LiTFSI.

Les mesures de DSC et de DMA confirment le rôle de plastifiant de l'anion TFSI⁻. L'ajout de 20 % en masse de sel de lithium permet réduire la cristallinité du PEO quasiment à zéro. La légère augmentation de la température de transition vitreuse avec la quantité de LiTFSI montre cependant que Li⁺ joue également un rôle de réticulant physique entre les chaines polymères de PEO.

2.2.2. Mesure des propriétés mécaniques

Afin de caractériser les propriétés mécaniques des différents électrolytes, des mesures de traction ont été effectuées à 30 et à 80°C sur un appareil TA Q800 équipé de mors de tension (voir Figure 2.9 B). Des éprouvettes similaires à celles utilisées en DMA (environ 10 mm de long pour 5 mm de large et 40 à 80 µm d'épaisseur) ont été tirées à une vitesse de 1 mm/min jusqu'à une longueur maximale de 25 mm. Ces éprouvettes sont découpées parallèlement dans la membrane isotrope qui a une forme de disque. Une courbe typique de traction d'un polymère est donnée Figure 2.9A. Pour de faibles élongations, la déformation est réversible : on est dans le domaine élastique. Le module d'Young correspond à la pente à l'origine de la courbe : plus celle-ci est importante, plus le polymère est rigide. À partir d'un certain seuil de déformation, on entre dans le domaine plastique : la déformation devient irréversible et on observe généralement un plateau caoutchoutique, parfois accompagné d'une striction de l'échantillon, jusqu'à la rupture.

Chapitre 2 : Étude du système préparé par coulée-évaporation



Figure 2.9 : (A) Courbe typique de contrainte-déformation d'un polymère en traction. (B) Photographie des mors de tension utilisés. (C) et (D) Traction à 30°C (en nuances de bleu, épaisseurs de 48, 47, 53, et 50 μ m) et 80°C (en nuances de rouge, épaisseurs de 62 et 49 μ m) d'éprouvettes de PEO/PVDF-HFP à 50/50. Chaque nuance de couleur correspond à un échantillon.

Le mélange de polymère avant l'ajout de sel de lithium est un système fragile et rigide à température ambiante (voir Figure 2.9C et Tableau 2.4). En effet, la déformation moyenne à la rupture est de seulement 8 % avec une contrainte moyenne à la rupture de 10 MPa. Le domaine élastique, qui correspond à la plage pour laquelle la déformation est réversible, est inférieur à 1 % et le module d'Young associé est de 540 MPa. À titre de comparaison, le module d'Young du Celgard tricouche 2325 est de l'ordre de 900 MPa dans la direction de tirage et de 350 MPa dans la direction transverse^[15], celui du PEO est estimé à 200 MPa environ à température ambiante^[16], et celui du PVDF-HFP est compris entre 400 et 600 MPa d'après la fiche produit fournie par Solvay. À 80°C, le mélange de polymères sans sel de lithium devient ductile : le matériau subit une déformation irréversible qui se traduit par un plateau plastique de plusieurs dizaines de pourcent avant de rompre à une contrainte d'environ 2,1 MPa (voir Figure 2.9D courbes rouge et Tableau 2.4). Le module d'Young est quant à lui divisé par 20 et sa valeur est seulement de 24 MPa. Cette différence de comportement en température

est liée à la fusion des domaines cristallins du PEO. On observe néanmoins que l'échantillon ne s'écoule pas grâce à la présence du PVDF-HFP.



Figure 2.10 : Traction à 30°C (en nuances de bleu) et 80°C (en nuances de rouge) d'éprouvettes de PEO/PVDF-HFP contenant respectivement de gauche à droite 15, 20, et 25 % en masse de LiTFSI. Chaque nuance de couleur correspond à un échantillon. Le tableau reprend l'épaisseur des échantillons utilisés.

L'effet du sel de lithium (Figure 2.10, Tableau 2.4) se voit surtout à température ambiante (courbes bleues) : plus la quantité de LiTFSI est grande, plus l'électrolyte est ductile et mou, avec un module d'Young qui passe de 540 MPa à 45 MPa et est divisé par 12 entre 0 et 15 %_m, puis par 1,6 entre 15 et 25 %_m (il passe de 45 MPa à 27 MPa). Le domaine plastique est également de plus en plus important avec une rupture qui intervient pour des contraintes plus faibles mais à des élongations plus importantes. Ces observations sont cohérentes avec les mesures de DSC et de DMA qui indiquent que le PEO est quasiment amorphe dans ces échantillons. La différence entre les échantillons avec et sans sel de lithium est moins importante à 80°C (courbes rouges), température à laquelle les domaines cristallins du PEO sont fondus. Un allongement du domaine plastique est néanmoins observé puisqu'aucune rupture n'est constatée avant 180 % d'élongation, ce qui représente la limite de traction de l'appareil.

% _m LiTFSI	E à 30°C (MPa)	E à 80°C (MPa)	σ _r (MPa)* ε _r (%)
0 %	540 ± 35	24	10 ± 1 8 ± 2
15 %	45 ± 9	13,5 ± 0,5	3 ± 0,5 30 ± 7
20 %	38 ± 9	12 ± 1	3,5 ± 0,5 90 ± 6
25 %	27 ± 2	9 ± 0,5	3 ± 0,5 70 ± 15

Tableau 2.4 : Evolution du module d'Young E en fonction de la teneur en LiTFSI à 30 et 80°C. Les moyennes et écart-types sont calculés sur au moins 3 échantillons. *contrainte et déformation à la rupture à 30°C.

À noter qu'il est difficile de comparer ces valeurs à la littérature à cause de la diversité des méthodes de mesure des propriétés mécaniques (mesure en tension ou en nano-indentation, éprouvettes de forme différente, contrôle en déplacement ou en élongation, vitesse de traction ...). À température ambiante, des systèmes PEO-LiTFSI similaires ont des modules élastiques de l'ordre de 20 à 25 MPa^{[17],[18]} alors qu' à 80°C ces systèmes non renforcés coulent et rendent la mesure impossible. L'ajout de PVDF-HFP améliore donc les propriétés mécaniques de ces électrolytes, surtout à haute température.

Monroe et Newman ont montré en 2005^[19] que pour supprimer efficacement la croissance de dendrites de lithium, le séparateur doit présenter un module de cisaillement deux fois supérieur à celui du lithium, ce qui correspond à un module élastique de 7 GPa environ. Cette valeur est impossible à atteindre avec des électrolytes à base de PEO, c'est pourquoi il est courant de rajouter des charges minérales afin d'augmenter localement la résistance mécanique du matériau.

L'ajout de LiTFSI transforme le mélange de polymères fragile et rigide (E \approx 540 MPa) en un système ductile et mou (E \approx 40 MPa) à température ambiante. À 80°C, l'électrolyte ne coule pas grâce à l'ajout de PVDF-HFP et le module d'Young est de l'ordre de la dizaine de MPa, avec un plateau caoutchoutique qui s'étend jusqu'à au moins 180 % d'élongation.

2.2.3. Mesure de la conductivité ionique

La conductivité ionique des différents électrolytes a été mesurée par spectroscopie d'impédance. Pour cela, des piles bouton où l'électrolyte est pris en sandwich entre deux électrodes en acier inoxydable ont été assemblées en boîte à gants.

2.2.3.1. Principe de la spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance est une technique de caractérisation non destructive qui permet d'étudier la fonction de transfert de systèmes électrochimiques en général non linéaires et non stationnaires. Afin d'effectuer la mesure dans un système linéaire et invariant dans le temps, il faut appliquer une perturbation de faible amplitude autour d'un point de fonctionnement à l'équilibre pendant la durée de la mesure. Dans la pratique, une perturbation sinusoïdale en potentiel de quelques millivolts d'amplitude est appliquée autour de la tension d'équilibre du système. La réponse mesurée est un courant sinusoïdal dont le déphasage dépend des éléments électriques présents dans le système (voir Figure 2.11).





L'impédance électrochimique correspond alors au rapport du signal d'entrée sur le signal de sortie et est généralement exprimée sous forme complexe.

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{I(\omega)} = Z_0 e^{i\varphi} = Z_0(\cos\varphi + i\sin\varphi)$$

Cette mesure, qui est valable pour une seule fréquence, est ensuite répétée sur toute une gamme fréquentielle afin d'obtenir une image du système étudié. Elle est généralement représentée sur un diagramme de Nyquist qui reporte pour chaque point la partie imaginaire en fonction de la partie réelle.

$$Re(Z) = Z_0 \cos \varphi$$
$$Im(Z) = Z_0 \sin \varphi$$

Les paramètres suivants ont été choisis pour réaliser les mesures :

- L'amplitude de la perturbation en potentiel est fixée à 100 mV autour du potentiel d'équilibre (qui est nul). Cette amplitude est choisie de façon à garder le système à l'équilibre tout en évitant un changement de gamme de l'impédancemètre, ce qui donnerait des points aberrants. Dans le cas où un changement de gamme se produit tout de même, l'amplitude est légèrement modifiée en passant à 50 ou 150 mV.
- La gamme fréquentielle est fixée entre 10 MHz et 10 Hz, avec un taux d'échantillonnage compris entre 10 et 20 points par décade.
- Les piles boutons sont placées dans une étuve afin de pouvoir faire varier la température de mesure entre 30 et 100 °C. Les résultats présentés correspondent à la première montée en température, les mesures sont effectuées tous les 10 °C après 30 min de stabilisation à chaque température.

2.2.3.2. Exploitation des diagrammes d'impédance

Les diagrammes d'impédance de l'électrolyte contenant 15 % en masse de LiTFSI sont présentés Figure 2.12. Le premier constat est que leur forme évolue avec la température : entre 30 et 60 °C ils sont composés d'un demi-cercle aux hautes fréquences puis d'une demi-droite aux basses fréquences. Le diamètre du demi-cercle diminue quand la température augmente, et à partir de 80 °C ce dernier disparait, ne laissant plus qu'une demi-droite. Ce comportement peut être expliqué grâce à un circuit électrique équivalent.



Figure 2.12 : Évolution des diagrammes d'impédance de l'électrolyte contenant 15 % de LiTFSI en masse en fonction de la température. Les diagrammes sont des agrandissements successifs de la première figure. Le tableau recense la fréquence de transition entre le demi-cercle et la demi-droite jusque 80°C, puis la fréquence d'intersection avec l'axe des abscisses pour 90 et 100°C.

La migration ionique au sein d'une couche peut être modélisée par une résistance, représentant la facilité du transfert ionique, en parallèle avec un condensateur, caractéristique de la capacité du film. La fonction de transfert de ce circuit donne dans le plan de Nyquist un demi-cercle parfait qui tend vers R aux basses fréquences (voir Figure 2.13). La présence de rugosités ou de défauts induit un écrasement de ce demi-cercle, qui peut être modélisé en remplaçant le condensateur par un élément à phase constante, appelé CPE. Il est possible de remonter à la pseudo-capacitance à l'aide de la relation suivante.

$$C = Q^{1/\alpha} R^{\frac{1}{\alpha} - 1}$$

2. Préparation et caractérisation physico-chimique

Chapitre 2 : Étude du système préparé par coulée-évaporation



Figure 2.13 : Impédance d'un circuit RC parallèle (gauche) et d'un circuit RQ parallèle (droite).

La demi-droite qui suit ce demi-cercle est quant à elle liée à l'accumulation des espèces chargées au niveau des électrodes en acier inoxydable qui sont des électrodes bloquantes. Elle peut être modélisée par l'ajout d'un condensateur élément à phase constante en série du circuit R//Q.

Il est donc possible d'évaluer la résistance de l'électrolyte en mesurant l'intersection du demicercle avec l'axe des abscisses. Les paramètres géométriques de l'échantillon permettent ensuite de remonter à sa conductivité grâce à la relation suivante.

$$\sigma = \frac{e}{R * S}$$

avec σ la conductivité en S/cm, R la résistance mesurée en Ohm, e l'épaisseur de l'électrolyte en cm, et S sa surface en cm². La résistance de l'électrolyte contenant 15%_m de LiTFSI (rapport [EO]/Li de 18,5, épaisseur de 64 µm) est mesurée pour chaque température et les résultats obtenus sont reportés Figure 2.14. Le logarithme de la conductivité augmente de façon linéaire avec la température avec une rupture de pente vers 60 °C, ce qui correspond à la température de fusion du PEO. La conductivité ionique passe ainsi de 1.10⁻⁷ S/cm à 30°C à 3.10⁻⁵ S/cm à 60°C, puis à 2.10⁻⁴ S/cm à 100°C. Chaque droite peut être modélisée par une loi d'Arrhenius :

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

où σ_0 est lié au nombre de porteurs de charge, E_a est l'énergie d'activation du mécanisme de conduction, k_B est la constante de Boltzmann. Il est ainsi possible de remonter à une énergie d'activation de 1,70 ± 0,22 eV en-dessous de 60 °C et de 0,55 ± 0,02 eV au-dessus de 60 °C, ce qui est du même ordre de grandeur que les valeurs trouvées dans la littérature. En effet, Zhang *et al.*^[10] obtiennent pour un système PEO/LiTFSI avec un rapport molaire [EO]/Li de 20 une énergie d'activation de 1,11 eV avant 60 °C et de 0,38 eV après. Gorecki *et al.*^[14] remontent également à une énergie d'activation de l'ordre de 0,4 eV à partir de mesures de diffusion sur des électrolytes similaires pour

une gamme de températures allant de 60 à 110°C. La diffusion du lithium à travers l'électrolyte semble donc légèrement plus difficile dans notre mélange PEO/PVDF-HFP que dans le PEO seul.



Figure 2.14 : Évolution de la conductivité de l'électrolyte contenant 15 % en masse de LiTFSI en fonction de la température. Les barres d'erreur correspondent à deux écart-types et les mesures ont été effectuées sur trois échantillons différents (épaisseurs : $64 - 71 - 77 \mu m$, surface 2 cm²).

La spectroscopie d'impédance permet de sonder la migration ionique au sein de l'électrolyte. Le diagramme obtenu est composé d'un demi-cercle écrasé, qui peut être modélisé par un circuit R//Q et dont le diamètre diminue avec la température, suivi d'une demi-droite. En mesurant la résistance, la conductivité de l'électrolyte a été évaluée entre 30°C et 100°C : elle est ainsi de 8,8.10⁻⁵ S/cm à 80°C. Celle-ci augmente avec la température en suivant une loi d'Arrhenius avec une énergie d'activation de 1,7 eV avant 60°C et de 0,55 eV après 60°C.

2.2.3.3. Évolution de la conductivité en fonction de la quantité de LiTFSI

Les mesures décrites dans la partie précédente ont été effectuées sur des électrolytes contenant 15, 20, et 25 % en masse de LiTFSI, ce qui correspond à des rapports molaires [EO]/Li de 18,5, 13,1, et 9,8 respectivement. Les résultats sont reportés Figure 2.15. À titre de comparaison, la conductivité ionique du mélange PEO/PVDF-HFP sans sel de lithium est de l'ordre de 10^{-8} S/cm à 80°C (épaisseur de 55 µm).



Figure 2.15 : Évolution de la conductivité ionique en fonction de la température et de la teneur en LiTFSI. Les mesures ont été effectuées sur trois échantillons et les barres d'erreur correspondent à deux écarttypes. Surface : 2 cm².

Les trois électrolytes observent le comportement décrit dans la partie précédente : leur conductivité suit une loi d'Arrhenius avec une rupture de pente lors de la fusion du PEO. En dessous de 60 °C, l'ajout de sel de lithium conduit à une amélioration de la conductivité et à une diminution de l'énergie d'activation, ce qui correspond à un changement du mécanisme de diffusion des ions Li⁺ (voir Tableau 2.5). À partir de 60 °C, la quantité de LiTFSI a très peu d'influence sur la conductivité de l'électrolyte, qui est d'environ 8.10⁻⁵ S/cm à 80°C et les énergies d'activation des trois électrolytes sont sensiblement identiques (autour de 0,5 eV).

% _m LiTFSI	σ à 40°C (S/cm)	σ à 60°C (S/cm)	σ à 80°C (S/cm)	E _{a1} (eV)	E _{a2} (eV)
15 %	2,8 ± 0,5.10 ⁻⁷	2,9 ± 0,3.10 ⁻⁵	8,8 ± 0,7.10 ⁻⁵	1,70 ± 0,22	0,55 ± 0,02
20 %	9,0 ± 3,5.10 ⁻⁷	2,2 ± 0,7.10 ⁻⁵	7,5 ± 2,2.10 ⁻⁵	1,29 ± 0,11	0,55 ± 0,04
25 %	5,0 ± 2,4.10 ⁻⁶	3,2 ± 1,6.10⁻⁵	8,9 ± 3,5.10⁻⁵	0,71 ± 0,07	0,48 ± 0,05

Tableau 2.5 : Mesures de conductivité à 40, 60, et 80 °C et énergies d'activation tirées des lois d'Arrhenius avant 60 °C (E_{a1}) et après 60 °C (E_{a2}).

Lascaud *et al.*^[1] ont réalisé des mesures de conductivité sur des électrolytes PEO de faible poids moléculaire ($M_n = 1\ 000\ g/mol$)/LiTFSI à différentes concentrations. Pour un rapport molaire [EO]/Li de 16, la conductivité mesurée est de l'ordre de 6.10⁻⁴ S/cm à 60°C et de 10⁻³ S/cm à 80°C, soit un peu plus d'un ordre de grandeur au-dessus de nos systèmes à 80°C. Zhang *et al.*^[10] utilisent quant à eux un PEO à haut poids moléculaire ($M_v = 5.10^6\ g/mol$) et ont fixé le rapport molaire [EO]/Li à 20. L'électrolyte

solide est pris en sandwich entre deux électrodes d'acier inoxydable et l'ensemble est placé 4h à 80°C pour assurer un bon contact, puis laissé 24h à température ambiante avant toute mesure. Les conductivités obtenues sont du même ordre de grandeur que les travaux de Lascaud (4.10^{-4} S/cm à 60° C et de 10^{-3} S/cm à 80° C).

La comparaison des résultats de la littérature montre que le poids moléculaire du PEO utilisé n'a pas une grande influence sur la conductivité de l'électrolyte. Le paramètre qui semble influencer le plus cette mesure est si elle s'effectue à la montée de température (le cas de cette étude) ou à la descente en température (Lascaud). En effet, les conductivités mesurées lors de la descente en température sont plus grandes que celles déterminées lors de la montée. Une explication est que le chauffage à 80°C améliore le contact entre l'électrolyte et les électrodes, ce qui se traduit par de meilleures conductivités à basse température. Le facteur 10 entre la littérature et nos résultats s'explique certainement par la composition de notre électrolyte qui est un mélange du PEO avec le PVDF-HFP. Ce dernier ne participe pas au mécanisme de conduction et peut modifier les chemins de conduction ce qui se traduit par une diminution de la conductivité de l'électrolyte. Une solution pour augmenter la conductivité de notre électrolyte serait donc d'augmenter le rapport massique PEO/PVDF-HFP, ce qui se ferait au détriment des propriétés mécaniques de la membrane.

En dessous de 60°C, l'ajout de LiTFSI permet d'augmenter la conductivité de l'électrolyte. À partir de cette température, le bénéfice est négligeable et la conductivité est de l'ordre de 8.10⁻⁵ S/cm à 80°C pour les trois électrolytes étudiés.

L'écart d'un ordre de grandeur avec la littérature peut s'expliquer par l'utilisation du PVDF-HFP, qui joue le rôle de renfort mécanique mais ne participe pas à la conduction du lithium.

2.2.4. Étude par RMN du solide

Les mesures de RMN du solide ont été effectuées en collaboration avec Cédric Lorthioir au LCMCP. Cette technique permet de sonder localement l'environnement des différents atomes. Afin d'évaluer l'homogénéité du mélange du PEO, qui est hydrophile, avec le PVDF-HFP, qui lui est hydrophobe, nous avons mesuré le T₁(¹H) (qui correspond au temps de relaxation longitudinal du proton) du mélange à 50/50 en masse des deux polymères sans sel de lithium. La distance sondée par cette méthode est de l'ordre de $\sqrt{6Dt}$. Les mesures se faisant à l'échelle de la seconde et D, qui est le coefficient de diffusion de spin du polymère (il dépend notamment de sa rigidité) étant de l'ordre de 0,1 nm²/ms^{[20],[21]}, nous nous intéressons donc ici à une échelle de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Si le mélange était inhomogène à cette échelle, nous verrions deux contributions, correspondant à chacun des polymères. Comme nous pouvons le voir Figure 2.16A, nous observons une seule pente, ce qui signifie que le mélange est homogène sur 20-30 nm environ.

Chapitre 2 : Étude du système préparé par coulée-évaporation



Figure 2.16 : (A) Mesure du $T_1({}^1H)$ du mélange à 50/50 en masse de PEO et de PVDF-HFP sans sel de lithium à température ambiante et à rotation nulle. (B) Mesure du $T_{1\rho}({}^1H)$ du même mélange de polymères et dans les mêmes conditions.

Afin de sonder à une échelle plus petite, nous avons mesuré le $T_{1\rho}({}^{1}H)$, qui est environ cent fois plus faible, ce qui nous place à une échelle de l'ordre du nanomètre. Cette fois-ci, nous observons trois composantes (voir Figure 2.16B), correspondant à des $T_{1\rho}$ de l'ordre de 18 ms, 4 ms, et 1 ms. Il n'est pas possible d'attribuer chacune de ces composantes mais on peut imaginer qu'elles correspondent aux domaines cristallins respectifs des deux polymères ainsi qu'à une partie amorphe où les polymères seraient éventuellement miscibles.

La RMN du solide en proton permet de sonder l'homogénéité du mélange de polymères. La mesure de $T_1({}^{1}H)$ permet d'affirmer que le mélange est homogène à l'échelle de quelques dizaines de nanomètres. La mesure de $T_{1\rho}$ montre quant à elle qu'à l'échelle du nanomètre il existe trois types de domaines, qui pourraient correspondre aux phases cristallines des deux polymères respectifs et à une phase amorphe.

Le mélange PEO/PVDF-HFP/LiTFSI dans des proportions massiques de 40/40/20 a ensuite été étudié dans les mêmes conditions. Les mesures de T₁ et T_{1p} du proton montrent que l'introduction du sel de lithium modifie peu la dynamique locale des polymères et ne joue donc pas sur le mélange. Cependant, l'observation de la relaxation du lithium montre que sa mobilité locale est affectée par la température. En effet, la mesure du T₁(⁷Li) présente un minimum pour une température de 320 K environ, soit 50°C, ce qui correspond à la température de fusion du PEO lorsqu'il est mélangé au sel de lithium (voir Figure 2.17). Cette mesure n'est pas modèle-dépendante et peut donc être utilisée pour comparer différents échantillons. Plus le lithium aura d'interactions avec son environnement, plus ce minimum sera décalé vers les hautes températures.



Figure 2.17 : Influence de la température sur le $T_1(^7Li)$ ($v_r = 6$ kHz) (à gauche) et sur le déplacement chimique des protons du PEO ($v_r = 6$ kHz) (à droite).

Une information similaire est donnée par l'observation du déplacement chimique des protons du PEO en fonction de la température (voir Figure 2.17). À basse température deux pics distincts sont visibles. Ils correspondent aux unités qui interagissent avec le lithium sur le temps de la mesure et à celles qui ne le voient pas. Lorsqu'on augmente la température, ces deux pics se rapprochent jusqu'à ne faire qu'un : en favorisant la mobilité des chaines, de plus en plus d'unités polymères « voient » le lithium en moyenne.

Ces mesures de RMN apportent des informations sur la mobilité des chaines polymères et sur celle du lithium au niveau moléculaire. Une comparaison des différents échantillons pourrait permettre de compléter les mesures macroscopiques et d'expliquer les différences de comportement observées. L'étude des électrolytes incorporant le réseau inorganique et la fonctionnalisation sont toujours en cours.

2.2.5. Conclusion

Le PEO et le PVDF-HFP sont deux polymères semi-cristallins. Le mélange à masse égale de ces deux polymères est homogène à l'échelle de la dizaine de nanomètres et présente les mêmes caractéristiques cristallines que les polymères pris indépendamment. Avant ajout de LiTFSI, la membrane a un comportement rigide et cassant à température ambiante. À 80°C elle a un comportement plus ductile et son module d'Young est divisé par 20 mais elle ne coule pas grâce à la présence du PVDF-HFP.

L'ajout de 15 % en masse de LiTFSI suffit à rendre le PEO amorphe. L'effet plastifiant de l'anion TFSI⁻ est visible au niveau des mesures de DSC, de DMA, mais aussi des propriétés mécaniques. Le plateau caoutchoutique est en effet de plus en plus prononcé avec la quantité de sel. L'électrolyte devient ductile et le module d'Young est de l'ordre de quelques dizaines de MPa à température ambiante et de la dizaine de MPa à 80°C. L'augmentation de la quantité de sel permet d'améliorer la conductivité de l'électrolyte. Celle-ci peut être modélisée par des lois d'Arrhenius avant et après 60°C, qui est la température de fusion du PEO. Elle atteint environ 8.10⁻⁵ S/cm à 80°C, ce qui place nos systèmes un peu plus d'un ordre de grandeur en-dessous de la littérature. Cela peut être expliqué par la présence du PVDF-HFP, qui renforce la tenue mécanique de l'électrolyte mais ne participe pas à la conduction du lithium.

2.3. Influence de la partie inorganique

Dans cette partie, le rapport massique entre le PEO et le PVDF-HFP est maintenu constant à 50/50. Le rapport molaire [EO]/Li est également fixé pour tous les échantillons à 13,1 afin de se placer dans les conditions où le PEO est totalement amorphe grâce aux seules propriétés plastifiantes de l'anion TFSI⁻ tout en conservant des propriétés mécaniques satisfaisantes. La quantité de précurseur de silice ajoutée est calculée par rapport à la masse totale de polymère et le rapport massique organique/inorganique varie entre 80/20 et 60/40. Lors de la préparation de la solution, un certain volume de HCl à 0,1 mol/L est ajouté de façon à obtenir un ratio H⁺/Si de 1/100. Le mélange est ensuite laissé sous agitation pendant trois heures à 60 °C afin de pré-hydrolyser la solution. Après avoir été coulé dans un moule en téflon, l'électrolyte est placé à 70 °C pendant une nuit afin d'évaporer le solvant et de permettre de finaliser l'étape de condensation des précurseurs de silice.

Cette partie inorganique est ajoutée dans le but de venir renforcer mécaniquement l'électrolyte, comme cela peut être observé dans la littérature par l'ajout de nanoparticules (voir la partie 3.2.2.2 du Chapitre 1). Ici, il s'agit de faire croitre un réseau de silice dans un mélange de deux polymères. La silice étant hydrophile, il est attendu qu'elle interagisse avec le PEO plutôt qu'avec le PVDF-HFP, ce qui devrait aider à désorganiser le polymère, à créer de nouveaux chemins de conduction, et donc *in fine* à augmenter la conductivité ionique de l'électrolyte.

% TEOS	0 %	20 %	30 %	40 %	
masse de PEO	175 mg	175 mg	175 mg	175 mg	
masse de PVDF- HFP	175 mg	175 mg	175 mg	175 mg	
masse de LiTFSI	87,5 mg	87,5 mg	87,5 mg	87,5 mg	
masse de TEOS	/	87,5 mg	150 mg	233 mg	

Tableau 2.6 : Formulation des électrolytes étudiés. Le pourcentage de TEOS est un pourcentage massique par rapport aux deux polymères.

2.3.1. Caractérisation du réseau de silice

Une cartographie EDX a été réalisée sur la membrane réalisée à partir de 30 % de TEOS. Une couche de carbone de 20 nm a été déposée sur l'échantillon afin de le rendre conducteur et de

l'empêcher de charger. Les mesures ont été réalisées par David Montero (IMPC) sur un microscope électronique à balayage à émission de champ afin de pouvoir travailler à plus basse tension. En effet, sur un microscope électronique à balayage classique, le faisceau produit une chaleur suffisante pour faire fondre le PEO, ce qui limite les mesures.



Figure 2.18 : Cartographie EDX en microscopie électronique à balayage à deux grossissements. De gauche à droite on observe le cliché sans traitement, la cartographie élémentaire du fluor (en bleu), la cartographie élémentaire du silicium (en vert), et enfin la cartographie élémentaire du soufre (en jaune).

La surface a une rugosité prononcée. Le fluor, qui est présent dans le PVDF-HFP et dans le TFSI, est équitablement réparti aux deux échelles observées, tout comme le soufre, qui n'est présent que dans le TFSI. Le silicium est également réparti de façon homogène aux deux échelles même si on note des zones de plus forte concentration d'une taille de quelques microns. Ces zones ne sont pas distinguables sur la surface rugueuse, elles correspondent peut-être à des objets plus en profondeur, sachant que la poire d'analyse est de 1 μ m³.

La bonne condensation du réseau a été vérifiée par infrarouge (Figure 2.19) et RMN du silicium. Le système des deux polymères et du LiTFSI est cependant trop complexe et présente un grand nombre de bandes, ce qui cache les bandes attribuables à la partie inorganique, puisque les bandes associées aux vibrations Si-O-Si tombent entre 1000 et 1200 cm⁻¹ ^[22]. Les spectres avant et après ajout de la partie inorganique sont ainsi parfaitement superposables, hormis une très faible bande entre 1700 et 1800 cm⁻¹ qui pourrait correspondre à HCl, qui est présent en très faible quantité dans l'électrolyte.



Figure 2.19 : Spectre infrarouge de l'électrolyte solide avant et après ajout de la partie inorganique. Les bandes grisées marquent les domaines des bandes de vibration liées au PEO (-CH, -CH₂, COC), au PVDF-HFP (-CF₂, -CF₃, -CH, -CH₃) et au TFSI (-SO₂ et CF₃). La large bande attribuable au –OH est due à l'importante hygroscopie du sel de lithium.

Les mesures de RMN du ²⁹Si ont été effectuées avec Cédric Lorthioir (LCMCP). Les premières mesures en observation directe du silicium se sont révélées peu concluantes en raison de la faible proportion de silice et de la faible abondance naturelle en ²⁹Si (4,7 % molaire). Les expériences suivantes ont donc été effectuées en polarisation croisée, ce qui rend les mesures semi-quantitatives. La présence de polymère atténuant fortement le signal par diffusion de spin, l'acquisition a été effectuée sur 63 h avec un temps de contact réduit par rapport à des échantillons purement inorganiques. On observe ainsi Figure 2.20 la présence claire de deux pics à -92,5 et -102,7 ppm, correspondant respectivement à des sites Q_2 (deux oxygènes pontants liés à l'atome central de silicium) et Q_3 (trois oxygènes pontants liés à l'atome central de silicium). On distingue également quelque chose à droite du pic à -102,7 ppm qui correspondrait à des sites Q_4 (quatre oxygènes pontants liés à l'atome central de silicium) mais le signal est fortement atténué à cause de la technique d'observation utilisée. En effet, les hydrogènes des sites Q_4 étant par définition loin du silicium, le transfert de polarisation se fait moins bien. Cette observation semi-quantitative permet bien de confirmer que le TEOS introduit sous forme moléculaire a bien le temps de s'hydrolyser et de condenser dans les conditions de préparation par coulée-évaporation.



Figure 2.20 : Mesure de RMN du ²⁹Si en polarisation croisée sur une membrane PEO/PVDF-HFP/silice à 25/25/50 en masse.

2.3.2. Mesure de la cristallinité

De la même façon que dans la partie précédente, la cristallinité des polymères est évaluée par DSC (voir Figure 2.21, Tableau 7). L'ajout d'une partie inorganique ne semble pas perturber l'organisation des polymères : les échantillons présentent tous une unique transition vitreuse vers - 45 °C puis une fusion correspondant au PVDF-HFP vers 140 °C.





L'ajout de 20 à 30 % d'inorganique entraine un décalage de la température de transition vitreuse vers les basses températures mais à 40 % celle-ci revient à son niveau de référence. Une petite quantité de charge inorganique semble donc permettre d'accentuer le caractère amorphe des chaines polymères. Concernant le PEO, aucune fusion n'est observée autour de 60 °C hormis pour l'échantillon

à 30 % de TEOS qui présente un très léger pic vers 31 °C et qui ne présente pas de pic de recristallisation lors de la descente en température. Enfin, le PVDF-HFP voit son taux de cristallinité augmenter avec l'ajout de charge inorganique et passe de 29 % à plus de 42 %. Cette hausse peut être expliquée par un effet de confinement des chaines polymères de PVDF-HFP, ce qui les force à s'organiser. En effet, la silice étant hydrophile, elle va préférer se mélanger au PEO, ce qui réduit l'espace disponible pour les chaines hydrophobes du polymère fluoré.

% TEOS	T _g (°C)	T _f (PEO) (°C)	∆H _f (PEO) (J/g)ª	X _c (PEO) (%)	T _f (PVDF- HFP) (°C)	ΔH _f (PVDF-HFP) (J/g)ª	X _c (PVDF-HFP) (%)
0 %	-43,2	/	/	≈ 0	141,1	30,4	29,0
20 %	-49,5	/	/	≈ 0	143,9	37,5	35,8
30 %	-49,1	31,3	1,3	≈ 0	141,2	44,9	42,9
40 %	-43,9	/	/	≈ 0	138,3	44,3	42,3

Tableau 2.7 : Évolution des paramètres de transition vitreuse et de fusion en fonction de la quantité de TEOS. *les enthalpies de fusion mesurées ont été corrigées suivant la composition massique des échantillons.

Cependant, les mesures en DMA ne conduisent pas aux mêmes observations (voir Figure 2.22). Une transition vitreuse importante est observée pour tous les échantillons entre - 20 et - 30 °C mais elle se décale vers les hautes températures avec l'ajout de la partie inorganique. La vitesse de chauffe est cependant plus faible en DMA qu'en DSC (3 °C/min contre 10 °C/min). Cela implique que le système étudié en DSC est hors équilibre, il est figé dans un état amorphe et désorganisé par la présence du réseau inorganique, ce qui explique les températures de transition vitreuse T_g plus basses (-40 à -50 °C contre -20 à -30 °C). Lorsqu'on laisse plus de temps au système pour s'équilibrer, on constate que les interactions entre la silice et le PEO ont plutôt tendance à entraver la mobilité des chaines polymères, ce qui se traduit par un décalage de la température de transition vitreuse T_a vers les hautes températures.



Figure 2.22 : Évolution du module de stockage (gauche) et du facteur de perte (droite) en fonction du taux de TEOS. Le balayage est effectué à 3°C/min sous air.

L'ajout du réseau de silice semble apporter un léger renforcement mécanique à -60°C puisqu'une augmentation du module de stockage est observée pour les trois échantillons (voir Tableau 2.8). À 80°C il y a peu de différence entre les trois électrolytes, la réponse semble être dominée par les chaines de PVDF-HFP. Ce résultat est néanmoins à confirmer par des mesures de traction au vu de la sensibilité du réglage des mors et de l'amplitude de la déformation en DMA.

%	T_{α}	E' à -60°C	E' à 30°C	E' à 80°C
TEOS	(°C)	(MPa)	(MPa)	(MPa)
0 %	-28	3652	60	17
20 %	-23	3879	42	17
30 %	-26	4654	78	15
40 %	-28	4295	26	10

Tableau 2.8 : Évolution de la température de transition vitreuse et du module de stockage à trois températures différentes en fonction du taux de TEOS.

L'ajout de la partie inorganique ne semble pas provoquer de modification fondamentale de la cristallinité du PEO qui reste amorphe. Les mesures de DMA montrent néanmoins que le réseau de silice entrave légèrement la mobilité des chaines polymères. La DSC indique quant à elle une augmentation de la cristallinité du PVDF-HFP (qui passe de 30 à 40%), sans doute à cause d'un confinement des chaines polymères provoqué par la différence d'affinité entre la silice hydrophile et le polymère fluoré hydrophobe.

2.3.3. Mesure des propriétés mécaniques

La partie inorganique ajoutée ne semble pas avoir d'influence notable sur les propriétés mécaniques macroscopiques de l'électrolyte. L'ordre de grandeur des modules d'Young à 30 et à 80°C n'est pas modifié par rapport à la partie précédente. Les électrolytes contenant 30 et 40 % de fraction inorganique ont un plateau caoutchoutique légèrement plus prononcé à température ambiante

(courbes bleues sur la Figure 2.23) puisqu'aucune rupture n'est observée dans les limites d'élongation de la machine. Le fait que le module d'Young à 80°C ne soit pas impacté par l'ajout du réseau de silice est un argument supplémentaire en faveur de l'hypothèse d'un mélange préférentiel de la silice avec le PEO. À cette température, la tenue mécanique des électrolytes est essentiellement assurée par le PVDF-HFP.



Figure 2.23 : Traction à 30°C (en nuances de bleu) et à 80°C (en nuances de rouge) d'électrolytes contenant entre 0 et 40 % de fraction inorganique. Chaque nuance de couleur correspond à un échantillon. Le tableau recense les épaisseurs des éprouvettes testées.

% _m TEOS	E à 30°C (MPa)	E à 80°C (MPa)	σ _r (MPa)* ε _r (%)
0 %	38 ± 9	12 ± 1	3,5 ± 0,5 90 ± 6
20 %	30 ± 7	12 ± 1	3,2 ± 0,6 75 ± 23
30 %	35 ± 3	11 ± 0,5	/
40 %	32 ± 7	11 ± 1	/

Tableau 2.9 : Évolution du module d'Young E en fonction de la fraction inorganique à 30 et 80°C. Les moyennes et écart-types sont calculés sur au moins 3 échantillons. *contrainte et déformation à la rupture à 30°C.

Des mesures de nano-indentation seraient peut-être plus adaptées afin de sonder le matériau à une échelle où il est possible de percevoir la partie inorganique^[17]. L'effet de celle-ci est peut-être également négligeable comparé à l'apport du PVDF-HFP, qui assure déjà une bonne tenue mécanique. Tang *et al.*^[17] observent par exemple un doublement du module d'Young à température ambiante de leur électrolyte mais celui-ci passe de 6,8 à 13,1 MPa après ajout de vermiculite.

2.3.4. Mesure de la conductivité

Les quatre électrolytes étudiés (Figure 2.24) ont tous un rapport [EO]/Li de 13,1. L'évolution de la conductivité peut toujours être décrite par deux lois d'Arrhenius, avant et après 60°C, même si la différence d'énergie d'activation entre les deux domaines de température est moins marquée (environ 0,8 eV avant 60 °C et environ 0,5 eV après). L'ajout d'une fraction inorganique permet d'améliorer significativement la conductivité en dessous de 60°C (elle passe de 9.10⁻⁷ S/cm à 6.10⁻⁶ S/cm environ à 40°C) mais l'écart se réduit à partir de cette température. Cet effet est visible dès l'introduction de 20 % de silice dans l'électrolyte mais n'est pas accentué par une augmentation de la fraction inorganique.



Figure 2.24 : Évolution de la conductivité ionique en fonction de la température et de la fraction inorganique. Les mesures ont été effectuées sur trois échantillons et les barres d'erreur correspondent à deux écart-types. Surface : 2 cm².

Les valeurs de conductivité atteintes à 80°C sont de l'ordre de 1,2.10⁻⁴ S/cm, ce qui est deux fois mieux que pour le mélange de polymères et de LiTFSI (voir Tableau 2.10) mais reste un ordre de grandeur en-dessous de la littérature. Il semble que le facteur limitant soit le PVDF-HFP, qui bloque les

_						
	% TEOS	σ à 40°C (S/cm)	σ à 60°C (S/cm)	σ à 80°C (S/cm)	E _{a1} (eV)	E _{a2} (eV)
	0 %	9,0 ± 3,5.10 ⁻⁷	2,2 ± 0,7.10 ⁻⁵	7,5 ± 2,2.10 ⁻⁵	1,29 ± 0,11	0,55 ± 0,04
	20 %	6,8 ± 3,6.10 ⁻⁶	4,8 ± 1,0.10 ⁻⁵	1,4 ± 0,6.10 ⁻⁴	0,88 ± 0,03	0,57 ± 0,02
	30 %	5,5 ± 0,4.10 ⁻⁶	4,1 ± 1,2.10 ⁻⁵	1,3 ± 0,4.10 ⁻⁴	0,78 ± 0,07	0,55 ± 0,03
	40 %	$7.0 \pm 1.4.10^{-6}$	$3.4 \pm 0.7.10^{-5}$	$1.0 \pm 0.3.10^{-4}$	0.68 + 0.02	0.50 ± 0.01

chemins de conduction dans la membrane et fixe un optimum de conductivité ionique autour de 10^{-4} S/cm, malgré la participation du réseau de silice à la conduction du lithium.

Tableau 2.10 : Mesures de conductivité à 40, 60, et 80 °C et énergies d'activation tirées des lois d'Arrhenius avant 60 °C (E_{a1}) et après 60 °C (E_{a2}) en fonction de la fraction de silice de l'électrolyte

2.3.5. Conclusion

L'introduction d'une fraction inorganique ne semble pas avoir d'influence significative sur les propriétés physico-chimiques de l'électrolyte. Les cartographies MEB couplé à l'EDX montrent que le silicium est réparti de façon uniforme au sein de la membrane. L'augmentation de la cristallinité du PVDF-HFP mesurée par DSC (passage de 30 à 40 % environ) et les caractérisations mécaniques permettent de supposer un mélange préférentiel du réseau de silice avec le PEO plutôt qu'avec le PVDF-HFP, ce qui est en accord avec les différences d'hydrophobicité. Le PEO étant déjà amorphe de par l'ajout de LiTFSI, sa cristallinité n'est pas modifiée et la température de transition vitreuse du système évolue très peu. Le module d'Young de l'électrolyte est peu impacté (35 MPa à 30 °C et 11 MPa à 80 °C pour l'électrolyte contenant une fraction inorganique de 30 %) car la tenue mécanique de la membrane est surtout gouvernée par la présence de PVDF-HFP. Le comportement ductile de l'électrolyte est quant à lui renforcé avec un allongement du plateau caoutchoutique à 30°C après ajout de TEOS (élongation à la rupture supérieure à 180 %). Au niveau de la conductivité, une amélioration est visible en-dessous de 60°C mais la conductivité reste trop faible (environ 5.10⁻⁶ S/cm) pour envisager une application en batterie. À 80° C l'apport de la fraction inorganique est moins important, un maximum de conductivité est mesuré à 10⁻⁴ S/cm. Le réseau de silice ne perturbe ainsi pas les chemins de conduction du lithium et son mélange avec le PEO permet même de légèrement les améliorer.

2.4. Fonctionnalisation par un groupement imidazolium

Dans cette partie, le rapport massique entre le PEO et le PVDF-HFP est fixé à 50/50, le rapport molaire [EO]/Li à 13,1, et le taux organique/inorganique est de 70/30. Ce réseau de silice va être fonctionnalisé à l'aide l'un liquide ionique (ou plutôt un cation imidazolium) possédant une fonction éthoxysilane (appelé RTIL pour Room Temperature Ionic Liquid par la suite, voir Figure 2.25). L'objectif est ici d'augmenter la conductivité de l'électrolyte en augmentant le nombre d'espèce ioniques et

d'augmenter le nombre de transport du lithium en créant des interactions entre le cation imidazolium et le PEO, ce qui affaiblirait la coordination du lithium. Delacroix *et al.*^[23] ont montré qu'en fixant le liquide ionique sur des particules de silice, la diffusion de l'anion TFSI⁻ est fortement ralentie par ses interactions avec les cations, ce qui permet d'atteindre un nombre de transport du lithium de 0,56.

Une partie du précurseur de silice (le TEOS) est ainsi remplacée par le liquide ionique afin d'obtenir des fonctionnalisations de 9 TEOS pour 1 RTIL et de 4 TEOS pour 1 RTIL. Les conditions de préparation des électrolytes sont ensuite les mêmes que dans la partie précédente.

taux de fonctionnalisation	référence	9 TEOS:1 RTIL	4 TEOS:1 RTIL	
masse de PEO	175 mg	175 mg	175 mg	
masse de PVDF- HFP	175 mg	175 mg	175 mg	
masse de LiTFSI	87,5 mg	87,5 mg	87,5 mg	
masse de TEOS	150 mg	135 mg	120 mg	
masse de liquide	/	41 mg	82 mg	

Tableau 2.11 : Formulation des électrolytes étudiés.

2.4.1. Synthèse du liquide ionique

La synthèse du liquide ionique fonctionnalisé éthoxysilane est adaptée de Fu *et al.*^[24]. La voie conventionnelle consiste à chauffer à reflux les réactifs dans un solvant adapté durant plusieurs dizaines d'heures. L'utilisation du micro-onde permet de se passer de solvant et de considérablement diminuer le temps de chauffage puisque celui-ci passe de la vingtaine d'heures^[25] à quelques minutes. Le méthylimidazole et le 3-chloropropyltriéthoxysilane sont introduits en quantité stoechiométriques dans le réacteur micro-ondes en boite à gants.



Figure 2.25 : Synthèse du liquide ionique fonctionnalisé par réaction du méthylimidazole et du 3chloropropyltriéthoxysilane sous micro-ondes

Les conditions choisies sont une rampe de température permettant de passer de la température ambiante à 245 °C en trois minutes puis un plateau à cette température pendant une minute, le tout sous agitation constante. La température est suivie à la fois par infrarouge et grâce à une sonde plongeant dans le milieu réactionnel. Lors du chauffage, la puissance maximale fournie par le micro-onde est de 100 W et la pression dans le réacteur ne dépasse pas les deux bars.

Chapitre 2 : Étude du système préparé par coulée-évaporation



Figure 2.26 : Évolution du milieu réactionnel – avant passage au micro-onde (a), après passage au micro-onde (b), après ajout de 1,1 équivalent de LiTFSI (c), après lavage et évaporation du dichlorométhane(d).

Après refroidissement, le milieu réactionnel est passé d'incolore à un jaune limpide et est également devenu plus visqueux (Figure 26). Le réacteur est ensuite ouvert en boite à gants afin de récupérer le produit de la réaction et de procéder à l'échange d'anion. En effet, afin de simplifier notre système, il est souhaitable de ne garder qu'un seul type de contre-ion. Le produit récupéré est donc mélangé avec 1,1 équivalent de LiTFSI et est ensuite placé sous agitation vigoureuse à 70 °C pendant la nuit. La solution obtenue est laiteuse et jaune clair. Elle est diluée dans 50 mL de dichlorométhane et est lavée cinq fois avec 15 mL d'eau distillée. L'absence de chlorures dans l'eau de lavage est vérifiée à l'aide d'une solution de AgNO₃. Le dichlorométhane est ensuite éliminé à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le produit final est un liquide jaune clair, limpide, et visqueux. Sa masse molaire est de 567 g/mol.

Le liquide ionique avant et après échange d'ion est analysé par RMN ¹H (voir Figure 2.27) et ¹³C (voir Figure 2.28) dans CDCl₃.



Figure 2.27 : Comparaison des spectres RMN ¹H du liquide ionique avant (bleu) et après (rouge) l'échange d'anion (Cl⁻ par TFSI⁻).

L'analyse du spectre obtenu en bleu sur la Figure 2.27 permet de confirmer que la réaction attendue lors de la synthèse micro-ondes a bien eu lieu. L'intégration et l'interprétation de la multiplicité des différents pics permettent de les attribuer aux différents groupes de proton du liquide ionique synthétisé dans un premier temps (voir tableau en annexe). Par intégration des impuretés qui correspondent aux produits de départ, il est possible d'estimer le rendement de la synthèse microondes qui est d'environ 91 %. Le spectre proton du produit obtenu après l'échange d'ion, en rouge sur la Figure 2.27, montre un blindage des protons les plus proches du cycle imidazolium, ce qui peut être expliqué par un effet électro-donneur plus fort de l'anion TFSI⁻ que de l'anion Cl⁻. L'échange peut également être confirmé par l'apparition d'un pic supplémentaire vers 115 ppm sur le spectre RMN ¹³C en rouge sur la Figure 2.28.



Figure 2.28 : Comparaison des spectres RMN ¹³C du liquide ionique avant (bleu) et après (rouge) l'échange d'anion (Cl⁻ par TFSI⁻).

Le spectre infrarouge de la molécule (voir Figure 2.29, Tableau 12) confirme également l'obtention d'un imidazolium puisque nous observons les bandes de vibration des liaisons C=C et N=C, que celui-ci est bien fonctionnalisé car certaines bandes sont caractéristiques du TEOS, et enfin que l'échange d'anion a bien été réalisé au vu des bandes caractéristiques du TFSI^{-[26]}.



Figure 2.29 : Spectre FTIR du liquide ionique après l'échange d'anion (Cl⁻ par TFSI⁻).

v (cm ⁻¹)	ref. ^[26] (cm ⁻¹)	attribution	v (cm⁻¹)	ref. ^[26] (cm ⁻¹)	attribution
569	569	cycle, CF₃	1228	1227	CF ₃
601	600	SO ₂ , cycle, CH ₃ (N)CN	1330	1331	SO ₂ , cycle, CC, CH ₂ (N), CH ₃ (N)CN
613	611	cycle, SO ₂ , CH ₃ (N)CN	1349	1348	SO ₂
651	650	cycle, SNS	1391	1390	cycle, CH ₂ (N), CC, CH ₃ (N)CN
739	741	cycle, CH ₃ (N), CH ₂ (N), CN	1445	1446	CH ₃ TEOS ^[22]
761	762	cycle HCCH, SNS	1467	1464	ССН НСН, СН₃(N)НСН, СН₃НСН
789	789	cycle HCCH, CS	1574	1574	cycle CH ₃ (N), CH ₂ (N)CN
847	843	cycle NC(H)N, CCH	2891	2892	Asym CH TEOS ^[22]
956	960	СС	2931	2930	CH ₂ TEOS ^[22]
1053	1051	cycle, CC, NCH₃, SNS, Si-O	2977	2980	CH ₂ HCH
1099	1088	CC, cycle	3119	3126	cycle NC(H)NCH
1134	1132	SO ₂ , Si-O	3151	3165	cycle HCCH
1180	1182	cycle, CH ₃ (N), CH ₂ (N),CF ₃			

Tableau 2.12 : Attribution des bandes de vibration du spectre FTIR du liquide ionique après échange d'anion.

2.4.2. Mesure de la cristallinité

Les mesures de DSC donnent des résultats similaires à ceux obtenus jusqu'ici. Les thermogrammes des électrolytes contenant une partie inorganique fonctionnalisée par le cation imidazolium présentent un seul pic de fusion, qui correspond au PVDF-HFP, ainsi qu'une importante transition vitreuse vers - 40 °C (Figure 2.30, Tableau 2.13). Aucun pic pouvant correspondre à la fusion ou à la cristallisation du liquide ionique n'est observé sur les deux cycles, ce qui permet de supposer que le cation imidazolium est réparti de façon homogène au sein de l'électrolyte.



Figure 2.30 : Évolution des thermogrammes obtenus à 10 °C/min sous air en fonction du taux de fonctionnalisation par le liquide ionique.

De plus, la température de transition vitreuse passe de - 49,1 °C à environ - 43 °C après l'ajout du liquide ionique. Cela montre que de la même façon que Li⁺, le cation imidazolium joue également un rôle de réticulant physique pour les chaines polymères de PEO et entrave leur liberté de mouvement. La cristallinité du PVDF-HFP n'est cette fois pas affectée par la fonctionnalisation du réseau de silice puisqu'elle reste aux alentours de 40 %.

TEOS:RTIL	T _g (°C)	T _f (PEO) (°C)	ΔH _f (PEO) (J/g)ª	X _c (PEO) (%)	T _f (PVDF- HFP) (°C)	∆H _f (PVDF- HFP) (J/g)ª	X _c (PVDF- HFP) (%)
non fonctionnalisé	-49,1	31,3	1,3	≈ 0	141,2	44,9	42,9
9:1	-43,4	/	/	≈ 0	139,9	40,2	38,4
4:1	-42,6	/	/	≈ 0	141,6	41,1	39,3

Tableau 2.13 : Évolution des paramètres de transition vitreuse et de fusion en fonction du taux de fonctionnalisation par le liquide ionique - *les enthalpies de fusion mesurées ont été corrigées suivant la composition massique des échantillons.

Les mesures de DMA (Figure 2.31, Tableau 2.14) ne montrent pas de modification radicale de la température de transition vitreuse qui est décalée de deux degrés vers les hautes températures après ajout du liquide ionique. La transition observée est néanmoins bien plus marquée : le maximum de tan (δ) passe de 0,25 environ à plus de 0,5.

Chapitre 2 : Étude du système préparé par coulée-évaporation



Figure 2.31 : Évolution du module de stockage (gauche) et du facteur de perte (droite) en fonction du taux de fonctionnalisation par le liquide ionique. Le balayage est effectué à 3 °C/min sous air.

L'introduction du liquide ionique entraine un affaiblissement des propriétés mécaniques qui se traduit par une difficulté à décoller la membrane du moule en téflon après évaporation du solvant lors de la préparation de l'électrolyte. Ceci est confirmé par les mesures DMA, où nous observons une diminution du module de stockage entre l'électrolyte référence contenant simplement de la silice et ceux où celle-ci est fonctionnalisée par le cation imidazolium : il passe ainsi de 78 à 17 MPa environ à 30 °C et de 15 à 5 MPa environ à 80 °C.

Nous avons vu dans les parties précédentes que les propriétés mécaniques à haute température de l'électrolyte étaient surtout assurées par le PVDF-HFP. La nette diminution du module de stockage constatée permet donc de supposer que le liquide ionique introduit dans le système interagit avec le polymère fluoré. Guan *et al.*^[27] ont mis en évidence des interactions entre un liquide ionique imidazolium-TFSI et la partie HFP du PVDF-HFP. On peut imaginer que la silice fonctionnalisée se place à l'interface entre le PEO et le PVDF-HFP.

TEOS:RTIL	Τ _α (°C)	E' à -60°C (MPa)	E' à 30°C (MPa)	E' à 80°C (MPa)
référence	-26	4654	78	15
9:1	-25	3639	19	5,5
4:1	-24	4369	15	5

Tableau 2.14 : Évolution de la température de transition vitreuse et du module de stockage à trois températures différentes en fonction de la fonctionnalisation en liquide ionique.

2.4.3. Mesure des propriétés mécaniques

Cette diminution des propriétés mécaniques est confirmée par des mesures de traction (Figure 2.32, Tableau 2.15). Après fonctionnalisation par le cation imidazolium, la membrane perd son caractère ductile et redevient fragile à température ambiante. Le plateau caoutchoutique observé

dans l'échantillon non fonctionnalisé disparait et l'électrolyte casse à des élongations de quelques dizaines de pourcents. Cela est d'autant plus marqué pour l'échantillon contenant le plus de liquide ionique.



Figure 2.32 : Traction à 30°C (en nuances de bleu) et à 80°C (en nuances de rouge) d'électrolytes où la silice est fonctionnalisée par le liquide ionique à différents taux (non fonctionnalisée à gauche, 9TEOS:1RTIL au milieu, et 4 TEOS:1RTIL à droite). Chaque nuance de couleur correspond à un échantillon. Le tableau recense les épaisseurs des échantillons testés.

Pour une fonctionnalisation de 9:1 le module d'Young est similaire à celui de la membrane non fonctionnalisée (environ 33 MPa). En revanche, il diminue d'un tiers environ et passe à 22 MPa lorsque le taux de fonctionnalisation est de 4:1. La tendance est similaire bien que moins prononcée à 80 °C. Ces constatations soutiennent l'hypothèse d'une interaction entre le liquide ionique et le PVDF-HFP.

TEOS:RTIL	E à 30°C (MPa)	E à 80°C (MPa)	σ _r (MPa)* ε _r (%)
référence	35 ± 3	11 ± 0,5	/
9:1	33,5 ± 2,5	13	2,9 62
4:1	22 ± 1	9 ± 1	1,8 ± 0,5 30 ± .10

Tableau 2.15 : Évolution du module d'Young E en fonction du taux de fonctionnalisation à 30 et 80°C. Les moyennes et écart-types sont calculés sur au moins 2 échantillons. *contrainte et déformation à la rupture à 30°C.

2.4.4. Mesure de la conductivité

Nous allons ici nous intéresser à l'influence du taux de fonctionnalisation sur la conductivité ionique de l'électrolyte (Figure 2.33). Le rapport [EO]/Li est fixé à 13,1 pour les trois électrolytes étudiés. L'évolution de la conductivité avec la température suit la loi d'Arrhenius entre 30 et 100 °C avec un changement de pente autour de 60 °C.



Figure 2.33 : Évolution de la conductivité ionique en fonction de la température et du taux de fonctionnalisation. Les mesures ont été effectuées sur trois échantillons et les barres d'erreur correspondent à deux écart-types.

La fonctionnalisation par le liquide ionique n'améliore cependant pas la conductivité, celle-ci est même bien plus faible pour l'échantillon fonctionnalisé à 4:1 puisqu'elle atteint 1,4.10⁻⁵ S/cm à 60 °C et 5,4.10⁻⁵ S/cm à 80 °C. L'obtention de conductivités similaires, voire plus faibles après fonctionnalisation par le liquide ionique montre que celui-ci ne permet pas de créer de nouveaux chemins de conduction. Cela va encore une fois dans le sens de l'hypothèse d'un liquide ionique se plaçant à l'interface entre les domaines hydrophiles de PEO et de silice et les domaines hydrophobes de PVDF-HFP, ce qui ne lui permet pas « de participer » au mécanisme de conduction.

2.4.5. Conclusion

Après synthèse d'un liquide ionique comportant une fonction éthoxysilane par voie microondes, celui-ci est pré-hydrolysé avec des précurseurs de silice (le TEOS) dans la solution de l'électrolyte afin de former un réseau de silice fonctionnalisée par voie sol-gel. L'ajout du liquide ionique n'a pas d'influence sur la cristallinité du PEO, qui reste majoritairement amorphe. Un décalage de sa température de transition vitreuse vers les hautes températures suggère cependant qu'il diminue la mobilité des chaines en jouant un rôle de réticulant physique similaire à celui de Li⁺. La DMA et les mesures de traction montrent néanmoins un affaiblissement mécanique de la membrane, qui perd son comportement ductile et devient plus fragile. Le module d'Young à 30°C est de l'ordre de 20-30 MPa et il atteint environ 5 MPa à 80°C. Cette diminution des propriétés mécaniques, qui sont surtout liées au PVDF-HFP, peut être expliquée par une interaction entre le liquide ionique et le polymère fluoré. On peut ainsi supposer que la silice fonctionnalisée par le liquide ionique se place à l'interface entre les domaines hydrophiles de PEO et les domaines hydrophobes de PVDF-HFP. Cette hypothèse est confirmée par les mesures de conductivité ionique en température. En effet, à rapport [EO]/Li égal, aucune amélioration de la conductivité n'est observée après la fonctionnalisation par le cation imidazolium, que ce soit à basse ou à haute température. Celle-ci reste plafonnée à 10⁻⁴ S/cm à 80°C, ce qui signifie que le liquide ionique ne participe pas au mécanisme de conduction et donc qu'il est plutôt localisé au niveau du PVDF-HFP.

La conductivité ionique n'est cependant pas le seul paramètre à prendre en compte dans l'optique de l'utilisation d'un électrolyte au sein d'une batterie. La prochaine partie sera ainsi consacrée à la caractérisation électrochimique de nos membranes hybrides.
3. Caractérisation électrochimique de l'électrolyte

Dans cette partie nous allons nous intéresser aux propriétés électrochimiques de nos électrolytes. Les trois systèmes principaux sont comparés afin de comprendre l'influence de l'ajout de la partie inorganique puis du liquide ionique (voir Tableau 2.16).

Dans un premier temps, il s'agira de déterminer la fenêtre de stabilité électrochimique des électrolytes afin de pouvoir choisir un couple d'électrode adapté. Une fois celui-ci choisi, il sera possible d'effectuer des mesures galvanométriques à différents régimes et à différentes températures. Enfin, le nombre de transport du lithium sera mesuré par la méthode de Bruce-Vincent et par RMN à gradient de champ pour discuter des variations de performances obtenues.

nom	SPE1	SPE2	SPE3
masse de PEO	175 mg	175 mg	175 mg
masse de PVDF-HFP	175 mg	175 mg	175 mg
masse de LiTFSI	87,5 mg	87,5 mg	87,5 mg
masse de TEOS	/	150 mg	135 mg
masse de liquide ionique	/	/	37 mg

Tableau 2.16 : Formulation des trois systèmes étudiés.

3.1. Choix des électrodes

3.1.1. Stabilité face au lithium

Afin d'évaluer la stabilité de nos électrolytes face au lithium des piles-bouton symétriques Li/SPE/Li ont été réalisées en boite à gants ($H_2O < 0,1$ ppm). Le lithium utilisé est fourni par Aldrich, il se présente sous la forme de rouleaux de 0,28 mm d'épaisseur. Avant de découper les électrodes, la surface visiblement oxydée du lithium est nettoyée en la grattant avec une spatule. Les piles-bouton sont ensuite laissées 2h à l'OCV à 80 °C et des mesures de spectroscopie d'impédance sont effectuées toutes les deux heures (voir Figure 2.34). La gamme de fréquence balayée est fixée par les limites de l'appareil, qui ne permet pas de travailler à des fréquences supérieures à 10 kHz. Cela explique la forme des diagrammes à un temps donné. En effet, ceux-ci consistent en un demi-cercle dont l'intersection basse avec l'axe des abscisses, R₁, ne varie pas, contrairement à l'intersection haute, R₂. L'intersection basse correspond à la résistance de l'électrolyte, qui ne varie pas dans le temps, tandis que le demicercle observé correspond à la contribution de l'interface entre le lithium et l'électrolyte. La résistance de cette interface peut donc être définie comme étant R₂-R₁.



Figure 2.34 : Évolution dans le temps du diagramme d'impédance d'une cellule Li/SPE1/Li à 80 °C. Amplitude de la perturbation : 10 mV – balayage entre 10 kHz et 100 mHz. Surface : 1,13cm². Épaisseur : 68 μm

L'évolution de la résistance de cette interface dans le temps pour les trois types d'électrolyte étudiés est représentée Figure 2.35. Deux comportements distincts sont observés. Pour l'électrolyte SPE1, qui correspond au simple mélange des deux polymères et du sel de lithium, la résistance de l'interface décroit rapidement au cours des dix premières heures, avant de recroitre de façon lente et régulière jusqu'à t = 62h, qui représente la fin de la mesure. Pour les électrolytes SPE2 et SPE3, la résistance de l'interface lithium/électrolyte est quasiment stable au cours du temps.

Ainsi, l'ajout de la composante inorganique semble aider à stabiliser l'interface entre le lithium et l'électrolyte, ce qui est également confirmé dans la littérature^{[28],[29]}. L'origine de la SEI qui se forme entre les électrolytes de type PEO-LiX et le lithium est encore discutée mais il semblerait qu'elle provienne de la dégradation du sel de lithium, avec une contribution éventuelle du polymère mais aussi d'impuretés (traces d'eau, solvant organique, plastifiant ...) présentes dans l'électrolyte. Les charges inorganiques ajoutées permettent de piéger et/ou de réagir avec ces impuretés et d'éviter leur réaction avec le lithium. En effet, les mesures d'impédance sur une cellule symétrique Li/PEO/Li (sans sel de lithium) à 80°C montrent que le diagramme n'évolue quasiment pas sur quelques dizaines d'heures. L'introduction du liquide ionique a également un effet positif puisqu'après 62 h, la résistance de l'interface est abaissée à 97 Ω , contre 161 Ω pour SPE2 et 187 Ω pour SPE1. Cette amélioration est également constatée dans la littérature^{[30]–[32]} et est justifiée par le fait que le liquide ionique participe à la formation d'une SEI plus stable et plus fine. Dans notre cas il n'est pas supposé être libre puisqu'il est greffé au réseau de silice. Cependant, une quantité de cations imidazoliums greffés peut se retrouver en contact avec l'électrode de lithium et ainsi participer à la formation de la SEI.



Figure 2.35 : Évolution dans le temps de la résistance interfaciale de cellules symétriques Li/SPE/Li à 80 °C. Surface : 1,13 cm². e(SPE1) = 68 μ m ; e(SPE2) = 75 μ m ; e(SPE3) = 73 μ m.

3.1.2. Détermination de la fenêtre de stabilité électrochimique

Afin de déterminer la limite haute de la fenêtre de stabilité électrochimique de nos électrolytes, des mesures de voltamétrie cyclique sur des piles-bouton Li/SPE/acier inoxydable ont été réalisées. Deux balayages en potentiel successifs ont été réalisés à 80 °C et à 0,1 mV/s (voir Figure 2.36). Lors du premier balayage, l'électrolyte SPE1 présente un pic d'oxydation à 4,6 V vs Li/Li⁺, qui semble ensuite se décaler avec l'introduction de la partie inorganique puis disparaitre avec celle du liquide ionique. L'intensité du courant mesuré lors du second balayage est nettement inférieure, ce qui implique qu'une couche de passivation se forme lors de la première montée en potentiel.



Figure 2.36 : Premier (gauche) et second (droite) balayage en potentiel d'une cellule Li/SPE/SS à 0,1 mV/s à 80 °C. La surface de l'électrode de lithium est de 0,785 cm².

Ces mesures sont cependant effectuées face à une électrode en acier inoxydable, dont la réactivité est sans doute inférieure à une électrode classique, qui contient notamment du carbone. La fenêtre de stabilité électrochimique réelle de nos électrolytes est donc certainement inférieure à celle mesurée ici.

Les trois systèmes étudiés ici semblent avoir une fenêtre de stabilité qui s'étend de 0 à 5 V vs Li/Li⁺. L'introduction d'une composante inorganique ainsi que d'un liquide ionique permettent d'abaisser la résistance de l'interface entre l'électrolyte et l'électrode de lithium. Ce dernier améliore également la stabilité cathodique de l'électrolyte, qui est alors supérieure à 5 V vs Li/Li⁺ dans la configuration mesurée.

3.1.3. Définition du système d'électrodes choisi

Au vu de la fenêtre de stabilité électrochimique de nos systèmes, nous avons de choisi de travailler sur des cellules LiFePO₄/Li. Plutôt que de fabriquer nous-mêmes nos électrodes en utilisant notre électrolyte polymère comme liant (comme on peut le voir dans la plupart des publications), nous avons choisi d'utiliser des électrodes fabriquées au HUB-Réseau RS2E. Cela a pour avantage de nous faire gagner du temps, cependant nous gardons en tête qu'un moins bon contact entre cette dernière et l'électrolyte est surement établi, ce qui minimise les performances de notre système. Les électrodes de LFP (référence LFP-R30) ont une capacité surfacique théorique de 1,5 mAh/cm² et une porosité de 40 %. Elles ont d'abord été caractérisées à température ambiante face à une contre-électrode de lithium avec un séparateur Whatman et un électrolyte LP30 (LiPF₆ à 1 mol/L dans un mélange EC/DMC à 50/50) (Figure 37). Les mesures de voltamétrie cyclique à 0,1 mV/s montrent un pic d'extraction du lithium à 3,7 V vs Li/Li⁺ et un pic d'insertion à 3,15 V vs Li/Li⁺. Les mesures galvanométriques montrent quant à elles des plateaux de potentiel centrés sur 3,4 V vs Li/Li⁺. Une diminution non négligeable de la capacité est observée à partir d'un régime de 2C. Il est également intéressant de noter que la capacité atteinte est de 1,2 mAh/cm² à C/10, soit 80 % de la capacité théorique annoncée. Dans cette configuration idéale (séparateur modèle, électrolyte liquide commercial, contre électrode de lithium, régime lent), il parait peu probable d'attribuer cette faible capacité au matériau d'électrode. L'explication la plus plausible est que l'électrode fournie a des disparités d'épaisseur, ce qui fait varier la capacité surfacique d'un échantillon à l'autre.



Figure 2.37 : Voltamétrie cyclique d'une cellule LFP/Li à 0,1 mV/s (gauche) – Profils de charge et de décharge de cellules LFP/Li à différents régimes (droite)

Pour la suite, les tensions de fin de charge et de décharge sont respectivement fixées à 4,2 et 2,7 V vs Li/Li⁺. Les courants des régimes de charge et de décharge sont calculés à partir de la capacité surfacique théorique fournie malgré les disparités observées. Les mesures galvanométriques sont réalisées après un équilibrage de trois heures en température durant lequel la tension en circuit ouvert est enregistrée.

Les cellules LFP/SPE/Li sont montées en boite à gants, où la teneur en eau est inférieure à 0,1 ppm, sous le format de piles-bouton tel que décrit sur la figure suivante. Ces dernières sont scellées avec une pression de 5 tonnes.



Figure 2.38 : Schéma de l'assemblage en pile-bouton d'une batterie LFP/SPE/Li. L'électrode de LFP a un diamètre de 12 mm, légèrement supérieur à celle de Li qui ne fait que 10 mm de diamètre. L'électrolyte polymère a un diamètre de 20 mm et une épaisseur généralement comprise entre 40 et 80 μm.

3.2. Mesures galvanométriques

Les mesures galvanométriques sont effectuées à 80 °C sur des piles boutons LFP/SPE/Li tel que décrit précédemment (Figure 39). Après 3h de mesure de l'OCV, plusieurs cycles à C/20, C/10, C/5, puis de nouveau C/20 sont effectués.

3.2.1. Résultats pour les électrolytes de type SPE1 (mélange de polymères + LiTFSI)

L'influence de la quantité de sel de lithium est évaluée (Figure 2.39) en effectuant cinq cycles de charge/décharge à chaque régime. Le comportement des trois électrolytes étudiés est similaire : une chute importante mais réversible de la capacité est observée lors de l'augmentation du régime de charge.



Figure 2.39 : Évolution de la capacité surfacique en fonction du régime de charge/décharge et du taux de LiTFSI. e(15%) = 62 μm ; e(20%) = 48 μm ; e(25%) = 68 μm.

Après cinq cycles à C/20, les capacités de décharge des échantillons à 15, 20, et 25 % en masse de LiTFSI sont respectivement de 1,22, 1,13, et 1,05 mAh/cm², ce qui peut aussi bien être expliqué par la disparité d'épaisseur des électrodes que par l'utilisation incomplète de l'ensemble du matériau d'électrode. Pour les trois électrolytes, le passage à un régime plus élevé se traduit par une perte de capacité réversible. Ainsi, après cinq cycles à C/10, les différentes cellules n'atteignent plus que 45% de leur capacité maximale, indépendamment de la quantité de LiTFSI. Cet effet est encore plus net après cinq cycles à C/5 où la cellule à 15% de LiTFSI atteint à peine 5 % de sa capacité maximale et celle à 25% de LiTFSI 12 %. Pour les trois électrolytes étudiés, un retour à un régime lent permet de retrouver la capacité initialement observée.

La littérature recense des systèmes PEO-LiFSI similaires au notre cyclant jusqu'à des régimes de C/5 dans des configurations LFP/Li à 80 °C. Zhang et al.^[10] atteignent ainsi une capacité de 144 mAh/g (soit 85 % de la capacité théorique) après 20 cycles dans ces conditions. Il existe cependant peu de données sur ces systèmes simples, leur conductivité étant jugée insuffisante pour passer aux tests en batterie. La plupart des études publiées concernent des électrolytes contenant des plastifiants, des charges inorganiques, ou encore des liquides ioniques, ce qui permet de cycler à des températures plus raisonnables. Wetjen et al.^[33] proposent ainsi un électrolyte quaternaire composé de PEO plastifié par du LiTFSI, un liquide ionique, et des nanoparticules de silice qui permet d'obtenir une capacité de l'ordre de 130 mAh/g à C/20 pour des cellules LFP/Li à 49°C.

3.2.2. Influence de l'ajout du réseau inorganique (électrolyte SPE2)

La comparaison des performances des cellules contenant les électrolytes SPE1 (mélange de polymères + sel de lithium, en noir sur la figure) et SPE2 (ajout d'un réseau de silice, en rouge sur la figure) est donnée Figure 2.40. Leur comportement est similaire à ce qui est observé dans la partie

précédente mais le réseau inorganique a un effet bénéfique puisque les capacités obtenues sont supérieures quel que soit le régime de charge et pour un rapport [EO]/Li constant.



Figure 2.40 : Influence de l'ajout d'une fraction inorganique sur la cyclabilité des cellules à 80°C à différents régimes. $e(SPE1) = 48 \ \mu m$; $e(SPE2) = 55 \ \mu m$.

Au cours des 5 premiers cycles à C/20, il y a un phénomène d'activation plus marqué après ajout du réseau de silice mais la capacité atteinte est de 1,28 mAh/cm². Le passage à un régime de C/10 provoque une perte de capacité de 40 % (contre 55 % pour le système SPE1) et après 5 cycles à C/5 la capacité atteinte représente encore 20 % de la capacité maximale (contre 7 %).

Cette amélioration peut être reliée à l'amélioration de conductivité constatée dans la partie 2.3.3 (σ (SPE1) = 7.10⁻⁵ S/cm et σ (SPE2) = 1,3.10⁻⁴ S/cm à 80 °C) ainsi qu'à la diminution de la résistance interfaciale entre l'électrolyte et le lithium mise en évidence dans la partie 3.1.1. L'ajout du réseau de silice permet sans soute la création de nouveaux chemins de conduction pour le lithium mais la part importante de PVDF-HFP reste limitante pour fonctionner à des régimes supérieurs à C/20.

3.2.3. Influence de la fonctionnalisation du réseau de silice par l'imidazolium (électrolyte SPE3)

La Figure 2.41 illustre la comparaison des performances en cyclage des trois types d'électrolytes étudiés tout au long de ce chapitre. La fonctionnalisation du réseau de silice par un cation imidazolium ne modifie pas le comportement général observé pour les électrolytes de type SPE1 et SPE2 : la capacité mesurée diminue drastiquement mais de façon réversible lorsque le régime de charge/décharge augmente.



Figure 2.41 : Influence de l'ajout du liquide ionique sur la cyclabilité des cellules LFP/Li à 80°C à différents régimes. $e(SPE1) = 48 \ \mu m$; $e(SPE2) = 55 \ \mu m$; $e(SPE3) = 72 \ \mu m$

Le phénomène d'activation déjà observé dans le cas de la cellule SPE2 est encore plus marqué après fonctionnalisation du réseau de silice puisque la capacité passe de 0,53 mAh/cm² à 0,99 mAh/cm² après cinq cycles à C/20, puis à 1,16 mAh/cm² au bout de dix cycles à ce régime. Après cinq cycles à C/10 la capacité atteinte représente 53 % de la capacité maximale de la cellule, puis 7 % après cinq cycles à C/5. Le retour à un régime de C/20 permet de récupérer 96 % de la capacité maximale mesurée. Les performances en cyclage ne sont donc pas améliorées par l'introduction du liquide ionique dans le réseau de silice.

Ce résultat peut être expliqué par la non-participation du liquide ionique au mécanisme de conduction. En effet, en se plaçant à l'interface entre les domaines hydrophiles de PEO (par lesquels transite le lithium) et les domaines hydrophobes de PVDF-HFP il ne permet pas d'améliorer la conductivité et augmente certainement la tortuosité des chemins de conduction. Le phénomène d'activation observé correspondrait alors à la « construction » des chemins de conduction les plus efficaces à travers l'électrolyte. Un autre paramètre important pouvant jouer sur les performances est l'interface entre l'électrolyte et le lithium d'une part et celle entre l'électrolyte et le LFP d'autre part. Nous avons montré que l'ajout du réseau de silice ainsi que du liquide ionique permettaient d'abaisser la résistance interfaciale avec le lithium mais nous n'avons pas regardé ce qui se passait à l'interface avec le LFP. De plus, il faudrait essayer d'ouvrir les cellules après cyclage et de décoller l'électrolyte des électrolyte et d'en analyser la composition chimique.

Les trois systèmes d'électrolytes étudiés dans ce chapitre permettent tous de cycler correctement une cellule LFP/Li à 80°C et à un régime de C/20. Le passage à des régimes plus élevés conduit à une perte réversible de la capacité. Les meilleures performances sont obtenues pour les électrolytes contenant un réseau de silice non fonctionnalisé (la capacité tombe à 60 % de la capacité maximale à C/10 et à 20 % à C/5). Celui-ci permet d'augmenter la conductivité en créant des chemins de conduction supplémentaires au sein du PEO. La fonctionnalisation du réseau de silice par le cation imidazolium ne permet pas d'améliorer les performances, ce qui confirme l'hypothèse d'une localisation à l'interface avec le PVDF-HFP.

3.3. Mesure du nombre de transport du lithium

3.3.1. Définition du nombre de transport

Le nombre de transport, qui est noté t₊ ou t₋, définit la part du courant qui est transportée par un certain ion dans l'électrolyte. Par exemple, dans le cas d'un électrolyte classique LiPF₆ dissous dans un solvant organique, une part du courant est transportée par Li⁺ et l'autre par PF₆⁻. Généralement, t₊ est inférieur à 1₋ car le lithium est entouré d'une sphère de solvatation bien plus importante que son anion. Il dépend du ratio de mobilité des ions et est défini selon la relation suivante avec μ la mobilité, σ la conductivité, et D le coefficient d'auto-diffusion :

$$t_{+} = \frac{\mu_{+}}{\mu_{+} + \mu_{-}} = \frac{\sigma_{+}}{\sigma_{+} + \sigma_{-}} = \frac{D_{+}}{D_{+} + D_{-}}$$

Dans une batterie en fonctionnement, le lithium est consommé à l'électrode plus vite qu'il ne migre sous l'effet du champ électrique. Cela crée un gradient de concentration au sein de l'électrolyte qui va imposer une diffusion du lithium dans le même sens que la migration électrique. La formation de ce gradient de concentration peut ainsi limiter le fonctionnement de la batterie : si la concentration en lithium devient nulle à la surface d'une électrode, l'augmentation de la résistance ionique provoque l'arrêt de la batterie.

La valeur de t₊ détermine ainsi la vitesse de formation de ce gradient de concentration et définit donc le courant maximal de fonctionnement de la batterie. Dans le cas idéal où t₊ vaut 1, l'anion est complètement immobile et seul Li⁺ se déplace.

3.3.2. Les différentes méthodes de mesure

3.3.2.1. La méthode de Bruce-Vincent

Cette méthode, publiée en 1987, est surtout utilisée pour mesurer le nombre de transport du lithium dans les électrolytes solides polymères^{[34],[35]}. Elle repose sur l'hypothèse que le sel est complètement dissocié et que l'électrolyte suit la loi de Nernst-Einstein.

Elle consiste à appliquer une faible différence de potentiel (de l'ordre de la dizaine de mV) aux bornes d'une cellule symétrique Li/SPE/Li. La force de Coulomb ainsi créée induit un déplacement des ions. Les cations Li⁺ peuvent aller d'une électrode à l'autre de façon continue grâce aux réactions d'oxydation à la cathode et de réduction à l'anode, tandis que les anions sont bloqués aux électrodes. En conséquence, un gradient de concentration en sel se développe à travers la cellule, ce qui d'après la loi de Fick provoque une diffusion des espèces de façon à égaliser les concentrations. Ces deux phénomènes étant antagonistes, un régime permanent finit par s'établir lorsque la migration électrique des anions est exactement compensée par leur diffusion dans la direction opposée.

Ainsi, à t = 0, toutes les espèces chargées se déplacent et contribuent au courant mesuré, tandis que dans le régime permanent seul les ions Li⁺ peuvent aller d'une électrode à l'autre. Il est donc possible de déterminer t₊ en utilisant la relation suivante :

$$t_{+} = \frac{I_{\infty}}{I_{0}}$$

Cependant, les systèmes étudiés ne sont généralement pas idéaux et des espèces peuvent réagir aux électrodes, ce qui conduit à la formation de couches de passivation qu'il convient de prendre en compte. L'évolution de l'interface entre l'électrolyte et l'électrode de lithium peut facilement être suivie par spectroscopie d'impédance, il est donc possible de mesurer la résistance de l'interface avant et après polarisation et d'ajouter un facteur correctif à la relation précédente, qui devient alors :

$$t_{+} = \frac{I_{\infty}}{I_0} \frac{(\Delta V - I_0 R_0)}{(\Delta V - I_{\infty} R_{\infty})}$$

Il est important de garder à l'esprit que cette méthode repose sur l'hypothèse d'un système binaire dilué, où les différents ions n'interagissent pas entre eux. C'est évidemment rarement le cas dans les électrolytes étudiés où la concentration en sel est plutôt de l'ordre de 1 mol/L et où l'ajout de liquides ioniques augmente encore la concentration en ions. La formation de paires voire même de triplets d'ions va donc fausser le résultat. Le nombre de transport mesuré par la méthode de Bruce Vincent est donc incorrect dans la plupart des cas et il convient de prendre ses précautions lors de la comparaison de deux systèmes ou même de deux méthodes de mesure^[36].

3.3.2.2. Mesure par RMN à gradient de champ pulsé

Cette méthode permet de sonder le mouvement des molécules sur une échelle de temps allant de la milliseconde à la seconde. La séquence d'impulsions utilisée a été développée en 1965 par Stejskal et Tanner^[37]. Elle consiste à appliquer deux impulsions de gradient identiques qui permettent de détecter la position des noyaux avant et après une période de diffusion induite par la séquence (voir Figure 2.42).



Figure 2.42 : Séquence d'impulsion de gradient de champ avec écho de spin.

Après une première impulsion de 90°, un gradient de champ est appliqué pendant une durée δ . Cela provoque un déphasage spatial des spins en fonction de leur position suivant l'axe du gradient. La seconde impulsion de 180° permet de refocaliser au temps τ et inverse la précession liée aux décalages des déplacements chimiques. La seconde impulsion de gradient identique à la première permet d'inverser le codage spatial avant l'enregistrement de l'écho de spin. Le mouvement brownien des atomes suivant l'axe du gradient se traduit ainsi par un décalage des phases codées et décodées par les deux impulsions de gradient. Cet effet est mesuré par la décroissance de l'intensité de l'écho de spin suivant une fonction exponentielle dépendant du coefficient de diffusion.

$$E = E_0 e^{-(\gamma g \delta)^2 (\Delta - \frac{\delta}{3})D}$$

Avec γ le rapport gyromagnétique de l'atome suivi, g la force du gradient, δ sa durée d'application, Δ le temps entre les deux impulsions, et D le coefficient de diffusion.

3.3.2.3. La méthode de Newman

Newman *et al.*^{[38],[39]} ont travaillé sur la détermination de ce nombre de transport dans le cadre de systèmes concentrés. Ils sont arrivés à l'expression suivante, qui ne repose sur aucune hypothèse préalable.

$$t_+ = \frac{1}{1 + Ne}$$

avec

$$Ne = a \frac{\sigma RT \left(1 - \frac{I_{\infty}}{I_0}\right)^2}{F^2 Dc} \left(1 + \frac{d \ln \gamma_{\pm}}{d \ln m}\right)$$

où R est la constante des gaz parfaits, T la température, F la constante de Faraday, et c la concentration de l'électrolyte et σ sa conductivité ionique. Le paramètre a est dépendant de la stœchiométrie du sel et vaut 2 pour les sels monovalents tel que LiTFSI. Le terme (1+d/ny_±/d/nm) est un facteur thermodynamique qui permet de prendre en compte l'activité molale du sel et de la

solution. Il est mesuré en utilisant des cellules de concentration qui sont constituées de deux demipiles identiques où seule la concentration de l'électrolyte diffère. Le paramètre I_{ss}/I_0 est mesuré dans les mêmes conditions que pour la méthode de Bruce-Vincent, tandis que D, qui correspond au coefficient de diffusion du sel, est déterminé électrochimiquement à partir d'expériences de diffusion restreinte (mesure de la relaxation du potentiel à circuit ouvert après polarisation de la cellule de Bruce Vincent).

Cette expression du nombre de transport, plus rigoureuse, nécessite donc la mesure de quatre paramètres, ce qui augmente grandement les risques d'erreurs expérimentales et explique pourquoi la communauté scientifique continue de mesurer le nombre de transport du lithium par la méthode de Bruce Vincent ou par RMN à gradient de champ pulsé.

3.3.3. Résultats

3.3.3.1. Mesures par la méthode de Bruce Vincent

Des piles bouton symétriques Li/SPE/Li ont été montées en boite à gants puis placées dans une étuve à 80 °C pendant au moins 60 heures de façon à laisser le temps à une interface stable de se former. Les mesures de spectroscopie d'impédance avant et après chronoampérométrie ont été réalisées dans les mêmes conditions que dans la partie 3.1.1. Une différence de potentiel de 10 mV a été appliquée pendant deux heures et le courant a été mesuré. Un exemple typique de résultat obtenu est présenté Figure 2.43.



Figure 2.43 : Chronoampérométrie d'une cellule Li/SPE2/Li à 80 °C – ΔV = 10 mV. En encart se trouve le diagramme d'impédance de la cellule avant et après la CA.

Les nombres de transport obtenus par cette méthode sont de l'ordre de 0,2 pour les électrolytes de type SPE1, qui correspondent au mélange de polymère et de sel de lithium dans des

proportions variables (voir Tableau 2.17). Celui-ci est divisé par deux après l'ajout d'une fraction inorganique et reste aux alentours de 0,1 après fonctionnalisation par le liquide ionique.

	composition	t _{Li}
	15% LiTFSI	0,14
SPE1	20 % LiTFSI	0,21
	25 % LiTFSI	0,18
	20 % TEOS	0,08
SPE2	30 % TEOS	0,06
	40 % TEOS	0,10
SPE3	9TEOS:1RTIL	0,11

Tableau 2.17 : Nombre de transport du lithium mesuré par la méthode de Bruce Vincent.

L'ordre de grandeur de 0,2 mesuré par cette méthode est comparable aux valeurs de la littérature pour les électrolytes de type PEO-LiX à ces concentrations^{[10],[36],[40]}. Shin et al.^[41] observent également une diminution du nombre de transport (qui passe de 0,34 à 0,24) lors de l'incorporation de nanoparticules de silice dans un système PEO-LiBETI. L'hypothèse communément avancée est que le lithium interagit fortement avec les groupements –OH de la silice, ce qui ralentit leur diffusion. L'ajout d'un liquide ionique augmentant fortement la concentration en ions dans l'électrolyte, nous arrivons aux limites de validité de cette méthode et les valeurs fournies dans la littérature ne sont pas assez fiables pour permettre une comparaison.

3.3.3.2. Mesure par RMN PFG

Ces mesures ont été effectuées au laboratoire en collaboration avec François Ribot (LCMCP). Les électrolytes sont roulés et placés dans des tubes RMN de 5 mm scellés en boite à gants. Les mesures sont effectuées sur un appareil Bruker Avance III 300 MHz équipé d'une sonde large bande haut gradient suivant l'axe Z et d'une unité de contrôle de la température réglée à 77 °C. La diffusion du lithium et du TFSI⁻ est suivie à l'aide des isotopes ⁷Li et ¹⁹F. Les séquences d'impulsion ont été optimisées afin d'obtenir un signal d'amplitude maximale. Les temps de relaxation T1 ont été mesurés pour chaque noyau et chaque échantillon à l'aide de séquences d'inversion-récupération afin de choisir des temps de diffusion Δ appropriés. La méthode décrite dans la partie 3.3.2.2 est ensuite appliquée afin de déterminer l'atténuation de l'écho, comme illustré Figure 2.44. Les paramètres utilisés pour l'acquisition des données sont Δ = 200 ms et δ = 4,4 - 5,8 ms pour le ⁷Li et Δ = 70 - 100 ms et δ = 2 - 2,2 ms pour le ¹⁹F. Pour chaque mesure de diffusion, 32 points sont effectués en faisant varier l'intensité du gradient suivant Z de façon linéaire entre 22 et 785 G/cm. Les résultats sont rassemblés dans la Figure 2.44.

Chapitre 2 : Étude du système préparé par coulée-évaporation



Figure 2.44 : Modélisation de la décroissance du signal du ⁷Li par une (à gauche) et deux populations (à droite).

Les courbes obtenues peuvent être ajustées à l'aide de la méthode des moindres carrés afin d'obtenir le paramètre D. Un modèle à une population donne un résidu de l'ordre de 10⁻³ alors qu'un modèle à deux populations (une lente avec un coefficient de l'ordre de 10⁻¹³ m²/s et une rapide avec un coefficient de diffusion de l'ordre de 10⁻¹² m²/s) donne un résidu de l'ordre de 10⁻⁴. Il est logique d'obtenir un meilleur ajustement en multipliant les paramètres mais il est difficile de justifier l'existence de ces deux populations en l'état des choses. En effet, les proportions entre les populations varient de 90/10 à 50/50 selon les échantillons et ne sont pas constantes lorsque la mesure est répétée avec un jeu de paramètres légèrement différents. Il faudrait effectuer plus de mesures pour s'assurer de la réalité physique de ce modèle, c'est pourquoi les résultats présentés dans le Tableau 2.18 sont calculés à partir d'un ajustement avec une seule population. Le coefficient de transport du lithium est calculé pour les trois électrolytes dans l'hypothèse où seuls Li⁺ et TFSI⁻ sont mobiles.

	∆ (ms)	δ (ms)	D(⁷ Li) (m²/s)	Δ (ms)	δ (ms)	D(¹⁹ F) (m ² /s)	t _{Li} *
SPE1	200	1 1	8 0 10 ⁻¹³	85	2	3,7.10 ⁻¹²	0,19
		4,4	4,4 0,9.10	70	2,2	3,8.10 ⁻¹²	
SPE2	200 4,6	16	7 2 10-13	90	2	3,0.10 ⁻¹²	0.10
		7,2.10	75	2,2	3,4.10 ⁻¹²	0,10	
SPE3	200	5	5,5.10 ⁻¹³	100	2	2,4.10 ⁻¹²	0.10
	150 5,8 5,6.10 ⁻¹	5,6.10 ⁻¹³	85	2,2	2,4.10 ⁻¹²	0,19	

Tableau 2.18 : Paramètres d'acquisition et coefficient d'autodiffusion obtenus. * Le nombre de transport du lithium a été calculé à partir des moyennes des coefficients de diffusion lorsqu'ils ont été mesurés deux fois.

La première constatation est que le TFSI⁻ diffuse environ quatre fois plus rapidement que Li⁺, quel que soit l'échantillon, ce qui est logique car le cation interagit fortement avec le PEO, son mouvement est donc plus restreint. De plus, les coefficients de diffusion des deux espèces diminuent lors de l'ajout d'une fraction inorganique, ce qui est logique car cela augmente le nombre d'interactions possibles entre les différents constituants. Le même effet est observé lors de l'ajout du liquide ionique mais il peut être expliqué de deux façons. Soit le liquide ionique interagit avec le lithium et le TFSI et alors ces interactions supplémentaires ralentissent les ions, soit il ne les voit pas car il se trouve à l'interface avec la phase non conductrice de PVDF-HFP et alors ce ralentissement peut être justifié par une augmentation de la tortuosité de la structure. À chaque fois, les coefficients de diffusion diminuent dans les mêmes proportions puisque le nombre de transport du lithium reste constant à 0,2 environ, contrairement aux résultats donnés par la méthode de Bruce Vincent.

Gorecki et al.^[14] ont mesuré des coefficients de diffusion d'environ 6.10⁻¹² m²/s et 1.10⁻¹¹ m²/s à 80 °C pour Li⁺ et TFSI⁻ respectivement dans un système PEO₁₀-LiTFSI. Orädd et al.^[42] obtiennent des valeurs très proches à 85°C pour des électrolytes similaires, alors que Pesko et al.^[36] mesurent à 90 °C un coefficient de l'ordre de 1.10⁻¹¹ m²/s pour le lithium et de 5.10⁻¹¹ m²/s pour le TFSI. La diffusion des espèces chargées est donc ralentie dans nos systèmes, et même si les nombres de transport du lithium sont aussi de l'ordre de 0,2, cela peut expliquer la chute de performance observée lors de l'augmentation du régime de cyclage de C/10 et C/5. L'incorporation et l'immobilisation du liquide ionique ne permettent pas d'augmenter le nombre de transport du lithium comme espéré mais ce dernier ne diminue pas non plus, ce qui est un point positif.

Les mesures par la méthode de Bruce Vincent donnent des nombres de transport du lithium de l'ordre de 0,2 pour le mélange de PEO/PVDF-HFP-LiTFSI, ce qui correspond aux valeurs trouvées dans la littérature. L'incorporation d'un réseau de silice semble faire diminuer ce nombre en raison des interactions entre les fonctions –OH et le lithium.

Les mesures par RMN-PFG permettent de déterminer les coefficients de diffusion des ions Li⁺ et TFSI⁻, qui sont respectivement de l'ordre de 9.10⁻¹³ m²/s et 4.10⁻¹² m²/s pour le système le plus simple étudié ici. Ces valeurs sont considérablement inférieures à celles observées pour les électrolytes de type PEO-LiTFSI dans la littérature, ce qui signifie que malgré un nombre de transport du lithium comparable, la diffusion est ralentie dans nos systèmes, sans doute à cause de la microstructure imposée par la présence de la phase de PVDF-HFP non conductrice. Cela pourrait expliquer les difficultés de cyclage observées à des régimes modérés de C/10. L'ajout d'un réseau de silice ralentit encore la diffusion des espèces chargées, sans doute à cause de la multiplication des interactions. La fonctionnalisation de ce réseau par le liquide ionique a également un impact négatif sur les coefficients de diffusion, ce qui peut être causé par une augmentation des interactions tout comme une plus grande tortuosité du réseau. Le nombre de transport calculé à partir de ces coefficients reste cependant constant, ce qui montre que Li⁺ et TFSI⁻ sont ralentis de la même facon.

4. Conclusion

Trois types d'électrolytes solides préparés par coulée-évaporation ont été comparés au cours de ce chapitre. Le premier est constitué du mélange de PEO et de PVDF-HFP à masse égale avec du LiTFSI en proportion en variable. Dans le second type d'électrolyte, une quantité variable de TEOS est introduite en présence d'un catalyseur acide afin de former *in situ* un réseau inorganique par voie solgel. Des cartographies élémentaires EDX permettent de vérifier l'homogénéité de la répartition des différents éléments. Dans le dernier type d'électrolyte, un liquide ionique possédant une fonction éthoxysilane et synthétisé par voie micro-ondes est introduit dans l'électrolyte dans le but d'immobiliser le cation imidazolium sur le réseau de silice.

Les mesures de DSC et de DMA montrent que l'ajout de LiTFSI permet à lui seul de supprimer la cristallinité du PEO. L'introduction du réseau inorganique et sa fonctionnalisation par le cation imidazolium réduisent la mobilité des chaines de PEO en multipliant les interactions. Elles n'ont pas non plus d'influence majeure sur les propriétés mécaniques de l'électrolyte, qui sont principalement assurées par le PVDF-HFP. Avant fonctionnalisation, le module d'Young des membranes est ainsi de l'ordre de 30 MPa à 30°C et de 10 MPa à 80°C. Les électrolytes ont un comportement ductile et peuvent supporter de très grandes élongations. La conductivité ionique, qui est mesurée par spectroscopie d'impédance, dépend fortement de la température. En-dessous de 60°C, qui est la température de fusion du PEO, la conductivité est basse (inférieure à 10⁻⁵ S/cm) est le déplacement des ions lithium est difficile (l'énergie d'activation calculée à partir de la loi d'Arrhénius est de l'ordre de 1,5 eV). Au-dessus de cette température le déplacement du lithium est facilité (l'énergie d'activation est plutôt de l'ordre de 0,4 eV) et la conductivité atteint des valeurs de l'ordre de 10⁻⁴ S/cm à 80°C. Ces valeurs sont néanmoins un ordre de grandeur en-dessous de celles présentées dans la littérature. Cela peut s'expliquer par la présence du PVDF-HFP, qui permet d'améliorer les propriétés mécaniques de l'électrolyte mais ne participe pas à la conduction du lithium. L'introduction du réseau inorganique est surtout bénéfique à basse température alors que la fonctionnalisation par l'imidazolium n'a pas d'effet significatif. Plusieurs indices laissent penser que l'imidazolium-TFSI interagit avec le PVDF-HFP : sa nonparticipation à la conduction du lithium donc, mais aussi l'affaiblissement des propriétés mécaniques consécutif à son introduction. En effet, l'électrolyte passe alors d'un comportement ductile à un comportement fragile, ce qui laisse penser qu'il perturbe l'organisation du PVDF-HFP.

Le suivi au cours du temps de l'interface entre les différents types d'électrolyte et le lithium par spectroscopie d'impédance a permis de mettre en évidence l'effet bénéfique du réseau inorganique et de sa fonctionnalisation. La fenêtre de stabilité électrochimique des électrolytes s'étendant jusque 5 V vs Li/Li⁺, des mesures galvanométriques ont été réalisées sur des cellules LFP/Li

123

à 80°C. Les trois types d'électrolyte permettent de cycler correctement à un régime de charge/décharge de C/20 mais le passage à un régime de C/10 entraine une perte (réversible) de capacité. Cette perte est minimale (elle représente tout de même 40 % de la capacité mesurée à C/20) pour l'électrolyte contenant le réseau de silice non fonctionnalisée. L'absence d'amélioration des performances après ajout du liquide ionique est un indice supplémentaire sur l'interaction de l'imidazolium TFSI avec le PVDF-HFP, qui ne participe pas à la conduction. La mesure des coefficients de diffusion par RMN-PFG montre que la diffusion du lithium et du TFSI est un ordre de grandeur plus lente que dans les systèmes PEO-LiTFSI présentés dans la littérature, malgré des nombres de transport du lithium comparables (autour de 0,2).

Il reste un certain nombre de mesures à faire afin de mieux comprendre nos systèmes. Il faudrait mieux caractériser sa microstructure en faisant des mesures de SAXS ou de TEM couplé à l'EDX. Les mesures de RMN du solide sur le proton, le carbone, et le lithium semblent apporter des informations intéressantes sur les systèmes les plus simples, il faudrait donc étudier l'influence de l'ajout du réseau inorganique et de sa fonctionnalisation. L'étude de la croissance de dendrites à travers l'électrolyte pourrait être reliée à la mesure des propriétés mécaniques des électrolytes, ainsi qu'à leur conductivité et aux coefficients de diffusion. La caractérisation des interfaces entre l'électrolyte et les électrodes semble aussi nécessaire.

La première chose à faire pour améliorer notre système serait de diminuer la part de PVDF-HFP afin d'augmenter la proportion conductrice de lithium dans l'électrolyte. Il faudrait également remplacer l'imidazolium TFSI par un autre liquide ionique, moins susceptible d'interagir avec le PVDF-HFP. Enfin, la préparation d'électrodes en utilisant directement notre électrolyte comme liant permettrait sans doute d'améliorer les performances en galvanométrie. Nous avons cependant décidé de plutôt nous intéresser à l'influence de la microstructure sur les propriétés de l'électrolyte.

Références bibliographiques

- Lascaud, S.; Perrier, M.; Vallée, A.; Besner, S.; Prud'homme, J.; Armand, M. Phase Diagrams and Conductivity Behavior of Poly(Ethylene Oxide)-Molten Salt Rubbery Electrolytes. *Macromolecules* 1994, 27 (25), 7469–7477.
- (2) Killis, A.; Le Nest, J.-F.; Cheradame, H. Mise En Évidence Expérimentale de l'importance de La Température de Transition Vitreuse Sur La Conductivité Ionique Des Réseaux Macromoléculaires. *Die Makromol. Chemie, Rapid Commun.* **1980**, *1* (9), 595–598.
- (3) Meyer, W. H. Polymer Electrolytes for Lithium-Ion Batteries. *Adv. Mater.* **1998**, No. 6, 439–448.
- (4) Quartarone, E.; Mustarelli, P. Electrolytes for Solid-State Lithium Rechargeable Batteries: Recent Advances and Perspectives. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (5), 2525–2540.
- (5) Sánchez-Soto, P. J.; Ginés, J. M.; Arias, M. J.; Novák, C.; Ruiz-Conde, A. Effect of Molecular Mass on the Melting Temperature, Enthalpy and Entropy of Hydroxy-Terminated PEO. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2002**, *67* (1), 189–197.
- Mohan, V. M.; Raja, V.; Bhargav, P. B.; Sharma, A. K.; Rao, V. V. R. N. Structural, Electrical and Optical Properties of Pure and NaLaF4 Doped PEO Polymer Electrolyte Films. *J. Polym. Res.* 2007, 14 (4), 283–290.
- (7) Shin, J. H.; Kim, K. W.; Ahn, H. J.; Ahn, J. H. Electrochemical Properties and Interfacial Stability of (PEO)10LiCF3SO3–TinO2n–1 Composite Polymer Electrolytes for Lithium/Sulfur Battery. *Mater. Sci. Eng. B* 2002, *95* (2), 148–156.
- (8) Yu, X.-Y.; Xiao, M.; Wang, S.-J.; Zhao, Q.-Q.; Meng, Y.-Z. Fabrication and Characterization of PEO/PPC Polymer Electrolyte for Lithium-Ion Battery. J. Appl. Polym. Sci. 2010, 115 (5), 2718– 2722.
- (9) Cao, J.-H.; Zhu, B.-K.; Xu, Y.-Y. Structure and Ionic Conductivity of Porous Polymer Electrolytes Based on PVDF-HFP Copolymer Membranes. *J. Memb. Sci.* **2006**, *281* (1), 446–453.
- (10) Zhang, H.; Liu, C.; Zheng, L.; Xu, F.; Feng, W.; Li, H.; Huang, X.; Armand, M.; Nie, J.; Zhou, Z. Lithium Bis(Fluorosulfonyl)Imide/Poly(Ethylene Oxide) Polymer Electrolyte. *Electrochim. Acta* 2014, *133*, 529–538.
- (11) Perrier, M.; Besner, S.; Paquette, C.; Vallée, A.; Lascaud, S.; Prud'homme, J. Mixed-Alkali Effect and Short-Range Interactions in Amorphous Poly(Ethylene Oxide) Electrolytes. *Electrochim. Acta* **1995**, *40* (13–14), 2123–2129.
- (12) Vallée, A.; Besner, S.; Prud'Homme, J. Comparative Study of Poly(Ethylene Oxide) Electrolytes Made with LiN(CF3SO2)2, LiCF3SO3 and LiClO4: Thermal Properties and Conductivity Behaviour. *Electrochim. Acta* **1992**, *37* (9), 1579–1583.
- (13) Johansson Patrik; Gejji Shridhar P.; Tegenfeldta JoÈrgen; Lindgrena Jan. The Imide Ion: Potential Energy Surface and Geometries. *Electrochim. Acta* **1998**, *43*, 1375–1379.
- (14) Gorecki, W.; Jeannin, M.; Belorizky, E.; Roux, C.; Armand, M. Physical Properties of Solid Polymer Electrolyte PEO(LiTFSI) Complexes. J. Phys. Condens. Matter **1995**, 7 (34), 6823–6832.
- (15) Kalnaus, S.; Wang, Y.; Turner, J. A. Mechanical Behavior and Failure Mechanisms of Li-Ion Battery Separators. *J. Power Sources* **2017**, *348*, 255–263.
- (16) Jee, A. Y.; Lee, H.; Lee, Y.; Lee, M. Determination of the Elastic Modulus of Poly(Ethylene Oxide) Using a Photoisomerizing Dye. *Chem. Phys.* **2013**, *422*, 246–250.

- (17) Tang, W.; Tang, S.; Zhang, C.; Ma, Q.; Xiang, Q.; Yang, Y.-W.; Luo, J. Simultaneously Enhancing the Thermal Stability, Mechanical Modulus, and Electrochemical Performance of Solid Polymer Electrolytes by Incorporating 2D Sheets. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8* (24), 1800866.
- (18) Samir, M. A. S. A.; Alloin, F.; Sanchez, J. Y.; Dufresne, A. Cross-Linked Nanocomposite Polymer Electrolytes Reinforced with Cellulose Whiskers. *Macromolecules* **2004**, *37* (13), 4839–4844.
- (19) Monroe, C.; Newman, J. The Impact of Elastic Deformation on Deposition Kinetics at Lithium/Polymer Interfaces. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152* (2), A396–A404.
- (20) Schmidt-Rohr, K.; Spiess, H. Multidimensional Solid-State NMR and Polymers; 2012.
- (21) Mellinger, F.; Wilhelm, M.; Spiess, H. W. Calibration of 1H NMR Spin Diffusion Coefficients for Mobile Polymers through Transverse Relaxation Measurements. *Macromolecules* 1999, 32 (14), 4686–4691.
- (22) Rubio, F.; Rubio, J.; Oteo, J. L. A FT-IR Study of the Hydrolysis of Tetraethylorthosilicate (TEOS). *Spectrosc. Lett.* **1998**, *31* (1), 199–219.
- Delacroix, S. S.; Sauvage, F. F.; Reynaud, M.; Deschamps, M.; Bruyère, S.; Becuwe, M.; Postel, D.; Tarascon, J.-M. M.; Van Nhien, A. N.; Bruy?re, S.; et al. SiO 2 /lonic Liquid Hybrid Nanoparticles for Solid-State Lithium Ion Conduction. *Chem. Mater.* 2015, *27* (23), 7926–7933.
- (24) Fu, S.; Liu, S. Preparation of Functionalized Imidazolium Salts under Microwave Irradiation. *Synth. Commun.* **2006**, *36* (14), 2059–2067.
- (25) Kim, D. J.; Oh, K. H.; Park, J. K. A General and Direct Synthesis of Imidazolium Ionic Liquids Using Orthoesters. *Green Chem.* **2014**, *16* (9), 4098–4101.
- (26) Kiefer, J.; Fries, J.; Leipertz, A. Experimental Vibrational Study of Imidazolium-Based Ionic Liquids: Raman and Infrared Spectra of 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Bis(Trifluoromethylsulfonyl)Imide and 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Ethylsulfate. *Appl. Spectrosc.* 2007, *61* (12), 1306–1311.
- (27) Guan, J.; Shen, J.; Chen, X.; Wang, H.; Chen, Q.; Li, J.; Li, Y. Crystal Forms and Microphase Structures of Poly(Vinylidene Fluoride- Co-Hexafluoropropylene) Physically and Chemically Incorporated with Ionic Liquids. *Macromolecules* **2019**, *52* (1), 385–394.
- (28) Liu, S.; Imanishi, N.; Zhang, T.; Hirano, A.; Takeda, Y.; Yamamoto, O.; Yang, J. Effect of Nano-Silica Filler in Polymer Electrolyte on Li Dendrite Formation in Li/Poly(Ethylene Oxide)– Li(CF3SO2)2N/Li. J. Power Sources 2010, 195 (19), 6847–6853.
- (29) Appetecchi, G. B. Composite Polymer Electrolytes with Improved Lithium Metal Electrode Interfacial Properties. *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145* (12), 4126.
- (30) Choi, J. W.; Cheruvally, G.; Kim, Y. H.; Kim, J. K.; Manuel, J.; Raghavan, P.; Ahn, J. H.; Kim, K. W.; Ahn, H. J.; Choi, D. S.; et al. Poly(Ethylene Oxide)-Based Polymer Electrolyte Incorporating Room-Temperature Ionic Liquid for Lithium Batteries. *Solid State Ionics* **2007**, *178* (19–20), 1235–1241.
- (31) Kim, G. T.; Appetecchi, G. B.; Alessandrini, F.; Passerini, S. Solvent-Free, PYR1ATFSI Ionic Liquid-Based Ternary Polymer Electrolyte Systems. I. Electrochemical Characterization. *J. Power Sources* **2007**, *171* (2), 861–869.
- (32) Liu, S.; Wang, H.; Imanishi, N.; Zhang, T.; Hirano, A.; Takeda, Y.; Yamamoto, O.; Yang, J. Effect of Co-Doping Nano-Silica Filler and N-Methyl-N-Propylpiperidinium Bis(Trifluoromethanesulfonyl)Imide into Polymer Electrolyte on Li Dendrite Formation in Li/Poly(Ethylene Oxide)-Li(CF3SO2)2N/Li. J. Power Sources 2011, 196 (18), 7681–7686.

- (33) Wetjen, M.; Navarra, M. A.; Panero, S.; Passerini, S.; Scrosati, B.; Hassoun, J. Composite Poly(Ethylene Oxide) Electrolytes Plasticized by N-Alkyl-N-Butylpyrrolidinium Bis(Trifluoromethanesulfonyl)Imide for Lithium Batteries. *ChemSusChem* 2013, 6 (6), 1037– 1043.
- (34) Bruce, P. G.; Vincent, C. A. Steady State Current Flow in Solid Binary Electrolyte Cells. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1987**, *225* (1), 1–17.
- (35) Evans, J.; Vincent, C. A.; Bruce, P. G. Electrochemical Measurement of Transference Numbers in Polymer Electrolytes. *Polymer* **1987**, *28* (13), 2324–2328.
- Pesko, D. M.; Timachova, K.; Bhattacharya, R.; Smith, M. C.; Villaluenga, I.; Newman, J.; Balsara, N. P. Negative Transference Numbers in Poly(Ethylene Oxide)-Based Electrolytes. J. Electrochem. Soc. 2017, 164 (11), E3569–E3575.
- (37) Stejskal, E. O.; Tanner, J. E. Spin Diffusion Measurements: Spin Echoes in the Presence of a Time-Dependent Field Gradient. *J. Chem. Phys.* **1965**, *42* (1), 288–292.
- (38) Doyle, M. Analysis of Transference Number Measurements Based on the Potentiostatic Polarization of Solid Polymer Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142* (10), 3465.
- (39) Balsara, N. P.; Newman, J. Relationship between Steady-State Current in Symmetric Cells and Transference Number of Electrolytes Comprising Univalent and Multivalent Ions. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162* (14), A2720–A2722.
- (40) Pożyczka, K.; Marzantowicz, M.; Dygas, J. R.; Krok, F. IONIC CONDUCTIVITY AND LITHIUM TRANSFERENCE NUMBER OF POLY(ETHYLENE OXIDE):LITFSI SYSTEM. *Electrochim. Acta* **2017**, 227, 127–135.
- (41) Shin, J. H.; Passerini, S. PEO-LiN(SO2CF2CF3)2 Polymer Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151* (2), A238.
- (42) Oradd, G. Diffusion: A Comparison between Liquid and Solid Polymer LiTFSI Electrolytes. *Solid State Ionics* **2002**, *152–153*, 131–136.

CHAPITRE 3

Introduction d'une microstructuration par extrusion électro-assistée

Table des matières

1.	l	Intro	oduct	ion et objectifs	133
2.		Prép	arati	ion de l'électrolyte solide	135
	2.1	1.	Intér	rêts de l'électrospinning dans le domaine de l'énergie	135
		2.1.1	L.	Pour les électrodes	135
	2.1.2.		2.	Pour les électrolytes et les séparateurs	136
	2.2	2.	Princ	cipe de l'extrusion électro-assistée	138
	2.3	3.	Influ	ence des différents paramètres	139
		2.3.1	L.	La tension appliquée	140
		2.3.2	2.	Le débit	140
		2.3.3	8.	La solution	141
		2.3.4	ŀ.	La distance entre la buse et le collecteur	142
		2.3.5	5.	L'humidité relative	142
		2.3.6	5.	Le type de collecteur utilisé	142
	2.4	1.	Mon	tage d'électrospinning et paramètres expérimentaux	142
		2.4.1	L.	Le montage	142
	2.4.2.		2.	Réalisation d'une membrane hybride PVDF-HFP/silice	143
		2.4.3	8.	Réalisation d'une membrane hybride PVDF-HFP/silice fonctionnalisée	145
	2.5	5.	Impr	régnation par la solution de PEO	148
3.		Cara	ctéri	sation physico-chimique de l'électrolyte	151
3.1. Mesure de la cristallinité des polymères					
3.1.1. 3.1.2.		L.	Avant imprégnation	151	
		2.	Après imprégnation par le mélange PEO/LiTFSI	152	
	3.2	2.	Mes	ure des propriétés mécaniques	154
	3.3	3.	Mes	ure de la conductivité	155
4.		Cara	ctéri	sation électrochimique de l'électrolyte	157
	4.1	1.	Stab	ilité électrochimique	157
	4.1	1.	Mes	ure du nombre de transport	158
	4.2	2.	Mon	itage en batterie LFP/Li	159
5.		Cond	lusio	on et perspectives	162
Ré	efér	renc	es bil	bliographiques	165

1. Introduction et objectifs

Dans ce chapitre nous allons étudier l'influence de l'introduction d'une micro-structuration sur les propriétés de notre électrolyte solide. Pour ce faire, l'extrusion électro-assistée est une technique de choix : elle permet en effet de créer des membranes extrêmement poreuses constituées de fibres nanométriques. Cette architecture particulière peut être mise à profit de deux façons. La fibre peut tout simplement être utilisée comme support de conduction du lithium : des exemples dans la littérature montrent qu'une formulation électrofilée possède de meilleures propriétés de conduction que la même formulation préparée par coulée-évaporation (voir partie 2.1.2). L'autre solution est de se servir du tapis de fibres préparé par extrusion électro-assistée comme renfort mécanique et de remplir la porosité par un matériau conducteur du lithium, ce qui permet de découpler ces deux propriétés.

Les deux approches ont été évaluées dans le cadre de ce travail de thèse. L'objectif était d'améliorer les performances des électrolytes préparés par coulée-évaporation et étudié dans le chapitre précédent en introduisant une microstructuration. Des premiers essais d'électrofilage de fibres composées de poly(oxyde d'éthylène) (PEO), de poly(fluorure de vinylidène-co-hexafluoropropylène) (PVDF-HFP), et de LiTFSI ont été réalisés mais les nombreux paramètres introduits par la complexité de la formulation (voir partie 2.4.1) nous ont poussé à abandonner cette piste pour se concentrer sur la préparation d'un squelette électrospinné et imprégné d'un mélange conducteur.

Nous nous sommes inspirés des travaux sur les piles à combustible à membrane échangeuse de protons de Dos Santos *et al.*^[1] au sein du laboratoire afin de concevoir un électrolyte novateur. La combinaison de l'électrospinning et de la chimie sol-gel a permis de développer une membrane hybride possédant des propriétés de conduction protonique similaires à celle du Nafion, qui est la référence dans le domaine. Les fibres, basées sur un mélange de PVDF-HFP et de silice fonctionnalisée par des groupements –SO₃H, présentent une nanostructuration qui facilite le transport du proton.

Chapitre 3 : Introduction d'une micro-structuration par extrusion électro-assistée



Figure 3.1 : Illustration de l'alternance entre les domaines de polymère et de silice sur une fibre électrospinnée. Reproduit de Dos Santos et al.^[2]

L'objectif ici est donc de reproduire cette alternance de domaines de polymère et de silice afin de créer des chemins de conduction privilégiés pour le lithium le long des fibres. La porosité, qui est remplie par de l'eau dans les piles à combustible, sera ici comblée par un mélange de PEO et de LiTFSI. En effet, la silice ayant des interactions avec le PEO, cela peut perturber sa cristallisation et « libérer » le lithium. Plutôt que de fonctionnaliser les domaines de silice avec des groupements –SO₃Li réservoir de lithium, qui sont connus pour leur trop faible dissociation, nous avons choisi de réutiliser les groupements « imidazolium » (les liquides ioniques dont la synthèse a été présentée dans le Chapitre 2) afin d'augmenter la conductivité de l'électrolyte. De la même façon que dans le chapitre précédent, les électrolytes solides ainsi obtenus seront étudiés d'un point de vue physique, structural, et électrochimique.

2. Préparation de l'électrolyte solide

2.1. Intérêts de l'électrospinning dans le domaine de l'énergie

2.1.1. Pour les électrodes

L'électrospinning, également appelé extrusion électro-assistée, est une technique de production de fibres nanométriques. Elle est l'objet d'un intérêt grandissant depuis les vingt dernières années en raison de son énorme potentiel. En effet, elle donne la possibilité de produire une grande variété de fibres polymères, inorganiques, ou encore hybrides, tout en contrôlant leur diamètre ainsi que leur géométrie^[3] (fibre simple, cœur-coquille, co-electrospinning, arrangement 3D aléatoire, alignement suivant une direction). Ces matériaux sont principalement utilisés dans les domaines de la filtration, de la catalyse, du textile, du biomédical^[4], ainsi que dans l'énergie^[5].

Le passage aux dimensions nanométriques dans les matériaux d'électrode a en effet de nombreux avantages. En réduisant la longueur de diffusion du lithium et de l'électron dans le matériau actif et en augmentant la surface spécifique de contact entre l'électrolyte et l'électrode, il est possible d'améliorer les régimes de charge et de décharge et donc la puissance de la batterie. De nombreux challenges (difficultés de synthèse, faible densité volumétrique ...) accompagnent ce changement d'échelle et l'électrospinning est un moyen relativement simple d'obtenir des électrodes nanostructurées avec une bonne percolation de charge.

La possibilité de protéger le matériau actif en utilisant une géométrie de fibre cœur-coquille est particulièrement intéressante dans l'optique d'empêcher la dissolution du cobalt dans les électrodes LCO par exemple^[6]. Cette même géométrie permet également de grandement améliorer le régime de charge d'électrodes de LFP. Zhu *et al.*^[7] ont ainsi synthétisé des fibres de LFP monocristallines de 100 nm de diamètre recouvertes d'une couche de carbone de 2 à 5 nm d'épaisseur grâce à un simple traitement thermique. L'architecture particulière de l'électrode permet d'assurer une bonne conductivité au sein de l'ensemble du matériau, ce qui explique des performances électrochimiques supérieures à celles du LFP commercial, surtout à haut régime. Le matériau électrospinné avec 10 % de noir de carbone atteint 93 mAh/g à 10C contre à peine 10 mAh/g pour le matériau commercial mélangé à la même quantité de noir de carbone.

135

Chapitre 3 : Introduction d'une micro-structuration par extrusion électro-assistée



Figure 3.2 : Clichés MET (gauche) et MET haute résolution (milieu) des fibres cœur-coquille (core-shell) de LCO calcinées. Comparaison des performances en cyclage des fibres de LCO simples et des fibres cœur coquille (régime non précisé). Reproduit de Gu et al.^[6]

Concernant les matériaux d'électrode négative, la microstructure particulière des tapis de fibres produits par électrospinning est un atout qui permet d'améliorer les performances en puissance d'électrodes de carbone. Kim *et al.*^[8] ont développé des électrodes de carbone à partir de fibres de polyacrylonitrile (PAN) carbonisées à 1000°C présentant une capacité réversible de 350 mAh/g à un courant de 100 mA/g (contre 150 mAh/g pour le graphite au même régime). Il est également possible de disperser des nanoparticules de silicium au sein de ces fibres de carbone afin d'améliorer la capacité de l'électrode tout en assurant un bon contact entre les matériaux malgré le changement de volume important des particules lors de la charge/décharge (voir Figure 3.3).



Figure 3.3 : Clichés MEB (gauche) et MET (milieu) de nanofibres composites Si@C. Performances en cyclage à 50 mA/g (droite). Reproduit de Choi et al.^[9]

La grande porosité obtenue par le procédé d'électrospinning peut poser problème en termes de densité volumique. Il est donc important de réussir à limiter au maximum ce volume mort sans impacter les performances, ce qui peut être fait par pressage par exemple.

2.1.2. Pour les électrolytes et les séparateurs

Les atouts de l'électrospinning sont également utilisables dans le domaine des séparateurs comme nous avons pu le voir rapidement dans le Chapitre 1. Les membranes obtenues ont généralement une meilleure rétention de l'électrolyte ainsi que de meilleures propriétés mécaniques que les séparateurs obtenus par d'autres techniques de mise en forme. Ceux-ci seront traités plus en détail dans le Chapitre 4. L'élaboration d'électrolytes solides par cette technique est moins courante.

Plusieurs équipes ont travaillé sur l'électrofilage de fibres de PEO mélangées à de la cellulose^[10], à des plastifiants comme le carbonate de propylène^[11] ou le succinonitrile^[12], ou des charges inorganiques comme le TiO₂^[13] ou ZnO^[14]. Toutes ces membranes ont des propriétés similaires à celles décrites dans le paragraphe suivant.

Freitag et al.^[15] ont électrospinné des membranes PEO/SN/LiBF₄ (SN = succinonitrile) avec un ratio molaire de 36/8/1 (voir Figure 3.4 A et B). Ces électrolytes atteignent une conductivité de l'ordre de 2.10⁻⁴ S/cm à température ambiante, ce qui est un à deux ordres de grandeur au-dessus des systèmes de type PEO/LiX préparés par coulée-évaporation (voir Figure 3.4D). Des mesures de RMN du solide sur la largeur à mi-hauteur des pics du ⁷Li et du ¹⁹F en fonction de la température montrent que la mobilité des espèces ioniques est meilleure pour les compositions électrospinnées que pour celles obtenues par coulée-évaporation (voir Figure 3.4C).



Figure 3.4 : (A) Photo d'une membrane obtenue par extrusion électro-assistée ou membrane « électrospinnée ». (B) Cliché MEB d'une membrane électrospinnée. (C) Influence de la température sur la largeur à mi-hauteur des pics relatifs au ⁷Li et ¹⁹F en RMN en statique. Le décalage de la transition vers les basses températures pour les membranes électrospinnées et contenant du SN sont caractéristiques d'une mobilité ionique accrue. sc = solvent casted, es = electrospun. (D) Variation de la conductivité ionique en fonction de la température. Les rapports indiqués dans la légende correspondent au rapport molaire PEO:SN:LiCIO₄. Reproduit de Freitag et al.

Cependant, les auteurs montrent également que lorsque leurs électrolytes sont pressés (ce qui permet de diminuer la porosité non utilisée de l'électrolyte), leur conductivité diminue. Ils ne donnent aucune propriété mécanique et toutes les caractérisations sont effectuées en-dessous de 60°C, ce qui laisse penser que la géométrie particulière obtenue par extrusion électro-assistée est perdue audessus de cette température. De plus, aucune donnée de cyclage en batterie n'est fournie hormis quelques voltamétries cycliques sur des cellules symétriques Li/Li. Enfin, en l'absence de SN, qui joue le rôle d'agent plastifiant, la conductivité des membranes « électrospinnées » ne dépasse pas 10⁻⁶ S/cm à température ambiante et les courants mesurés sur les courbes de voltamétrie cyclique obtenues à partir de cellules symétriques sont extrêmement faibles.

Quelques travaux ont également été effectués sur la préparation de matrices électrospinnées et imprégnées par un mélange conducteur. Gao *et al.*^[16] ont préparé un squelette de polyuréthane thermoplastique (TPU) et l'ont imprégné d'un mélange de PEO ($M_w = 500\ 000$), de nanoparticules de silice (8 nm de diamètre), et de LiTFSI (voir Figure 3.5). L'électrolyte contenant 5 % en masse de silice et 20 % en masse de LiTFSI atteint une conductivité de 6,1.10⁻⁴ S/cm à 60°C et la batterie LFP/Li intégrant cette électrode atteint des capacités de 152 mAh/g et de 121 mAh/g à des régimes de C/5 et de 1C respectivement.



Figure 3.5 : Images MEB de la section transverse de la membrane électrospinnée de TPU avant (A) et après (B) imprégnation par le mélange PEO/SiO₂/LiTFSI. (C) Cyclage à différents régimes à 60°C de cellules LFP/Li fabriquées à partir d'électrolytes imprégnés d'un mélange PEO/SiO₂/LiTFSI où la quantité de silice varie entre 1 et 10 % en masse.

2.2. Principe de l'extrusion électro-assistée

Cette technique repose sur l'application d'un champ électrique sur une goutte de solution polymère. Les charges de surface ainsi produites subissent alors une répulsion électrostatique, qui, associée à la force de Coulomb créée par le champ électrique, provoquent la déformation de la goutte en une forme caractéristique appelée cône de Taylor (voir Figure 3.6). Lorsque ces forces sont suffisamment grandes pour vaincre la tension de surface de la solution polymère, un jet est expulsé de la goutte. Tout au long de son vol, ce jet s'affine en raison de l'évaporation du solvant et finit par devenir une fine fibre solide qui se dépose ensuite sur le collecteur mis à la masse.



Image SEM-FEG de fibres électrospinnées

Figure 3.6 : Schéma du principe de fonctionnement de l'électrospinning, reproduit avec la permission de Jérémie-Luc Sanchez (LCMCP).

Un montage classique d'électrospinning est relativement simple : il consiste en une seringue placée sur un pousse-seringue afin de contrôler le débit de solution polymère, d'une aiguille ou d'une buse reliée à un générateur de haute tension, et d'un collecteur relié à la masse.

2.3. Influence des différents paramètres

De nombreux paramètres ont une influence sur le diamètre et l'aspect des fibres obtenues. En voici une revue succincte.

2.3.1. La tension appliquée

L'application d'une tension sur l'aiguille métallique contenant la solution polymère provoque la déformation de la goutte sphérique en un cône de Taylor. Lorsque la tension critique est atteinte, la solution polymère est alors éjectée sous la forme d'un jet fin. Cette tension critique, qui est de l'ordre de la dizaine de kilovolts, dépend entre autres de la viscosité de la solution ainsi que de sa conductivité. Lorsque la tension appliquée est trop grande, la vitesse d'éjection de la solution dépasse le débit de la seringue, ce qui provoque des discontinuités dans le jet et conduit à la formation de défauts sous forme de chapelets sur la fibre, voire de spray.



Figure 3.7 : Déformation d'une goutte en sortie de buse sous l'effet de l'augmentation du champ électrique^[17].

2.3.2. Le débit

Une augmentation du débit conduit à la formation de fibres ayant un diamètre plus élevé comme le montrent Megelski *et al.* dans le cas de solution de PS dans le THF^[18]. Un débit trop grand conduit néanmoins à la formation de défauts (voir Figure 3.8) à cause de la difficulté d'évaporation du solvant, ainsi qu'à l'éjection de gouttelettes non extrudées. Le débit et la tension sont directement liés : plus le débit est élevé, plus la tension nécessaire pour « électrospinner » la solution est grande. Les débits utilisés sont généralement de l'ordre de quelques dizaines de microlitres par minute.



Figure 3.8 : Exemples de défauts sur des fibres de PS : fibre en chapelet de perles (gauche) et fibre en ruban (droite)^[18].

2.3.3. La solution

Différents paramètres de la solution sont à prendre en compte : le solvant utilisé, la concentration en polymère, ou encore la conductivité de la solution ont une importance capitale. Le polymère doit tout d'abord être parfaitement soluble dans le solvant choisi. De plus celui-ci doit être suffisamment volatile pour permettre à la fibre de sécher durant son trajet entre l'aiguille et le collecteur, mais pas trop pour éviter que la goutte ne sèche dès la sortie de la buse. Le solvant doit également avoir une perméabilité relative élevée afin de permettre la création de charges de surface. Jarusuwannapoom *et al.*^[19] ont électrospinné du polystyrène (PS) en mettant en oeuvre 18 solvants différents. Des résultats satisfaisants n'ont été obtenus que pour cinq solvants, mettant en évidence l'importance des paramètres cités précédemment.

La viscosité de la solution est quant à elle principalement liée à la concentration en polymère. Lorsque celle-ci est trop faible, il est compliqué de former des fibres car il n'y a pas assez d'enchevêtrements entre les chaines polymères pour assurer une cohésion sur une longue distance^[20]. À l'inverse, une concentration trop grande ne permet pas à la solution de s'écouler et bloque l'extrusion de fibres. Il existe donc une plage de concentration pour laquelle l'extrusion est possible et où une augmentation de la concentration du polymère en solution permet d'obtenir des fibres plus grosses (voir Figure 3.9). Comme la concentration, la longueur des chaines polymères influence les propriétés rhéologiques de la solution: plus le polymère utilisé est long, plus la solution est visqueuse.



Figure 3.9 : Évolution de la morphologie de fibres de PEO en fonction de la viscosité de la solution. Le champ électrique est de 0,7 kV/cm. Adapté de Fong et al.^[21]

Une solution de conductivité nulle est impossible à électrospinner. En effet, l'absence de charges de surface ne permet pas la formation du cône de Taylor. Dans ce cas, l'ajout d'un sel à la solution permet la formation du cône. Les fibres obtenues sont plus petites. Fong *et al.*^[21] ont ainsi montré qu'en ajoutant du NaCl à une solution de PEO dans l'eau, il était possible de réduire les défauts et de diviser le diamètre des fibres par 2,5. Cependant, une trop grande quantité de sel en solution « écrante » le champ électrique appliqué et empêche la goutte de se déformer.

2.3.4. La distance entre la buse et le collecteur

Cette distance est un paramètre critique car elle joue sur le champ électrique appliqué ainsi que sur le temps de vol, et donc de séchage de la fibre. Elle est spécifique à chaque système et est généralement de l'ordre de la dizaine de centimètres. Généralement, le collecteur est placé le plus loin possible afin de s'assurer que les fibres obtenues sont sèches et homogènes. Il est rapproché dans certain cas pour éviter la mise en œuvre d'une trop grande tension au niveau de la buse.

2.3.5. L'humidité relative

L'humidité présente dans l'atmosphère a une influence sur le diamètre et la morphologie des fibres car elle joue un rôle dans l'évaporation du solvant. Pelipenko *et al.*^[22] ont ainsi montré qu'une augmentation de l'humidité relative permettait de diminuer le diamètre des fibres obtenues dans le cadre de l'extrusion de solutions de PVA dans l'eau (667 nm pour 4 % RH à 161 nm pour 60 % RH) et de PEO dans l'acide acétique (252 nm pour 4 % RH à 130 nm pour 40 % RH).

2.3.6. Le type de collecteur utilisé

Il existe une grande variété de géométrie de collecteur : il est possible de récupérer les fibres électrospinnées sur des cadres, des cibles fixes, des cyclindres rotatifs, ou encore des disques. L'important est que le collecteur soit à un potentiel inférieur à celui de la buse. Il peut être relié à la masse ou fixé à un potentiel opposé, ce qui permet de focaliser le dépôt. L'utilisation d'un support rotatif permet de faciliter l'extrusion en ajoutant une force d'enroulement des fibres et peut même permettre leur alignement lorsque la vitesse de rotation est suffisamment élevée.



Figure 3.10 : Exemple d'alignements de fibres obtenus en utilisant des collecteurs à deux et quatre électrodes. Reproduit de Li et al.^[23]

2.4. Montage d'électrospinning et paramètres expérimentaux

2.4.1. Le montage

Les expériences d'électrospinning réalisées par la suite ont été faites sur un appareil de marque Electrospinz relié à un générateur haute tension. La tension est appliquée sur une aiguille métallique non biseautée de 0,75 mm de diamètre. Le débit est régulé à l'aide d'un pousse-seringue Fischerbrand. L'appareil et le collecteur sont isolés dans une boite afin de pouvoir contrôler l'humidité. Celle-ci est régulée à l'aide d'un flux continu d'air comprimé et est mesurée à l'aide d'un hygromètre. Le collecteur consiste en un rouleau recouvert d'aluminium et de papier sulfurisé relié à la masse.



Figure 3.11 : Photo du montage d'électrospinning utilisé au laboratoire.

Les premiers essais d'électrospinning ont été réalisés sur des solutions correspondant aux électrolytes SPE1 du chapitre 2 (PVDF-HFP et PEO à 50/50 en masse et 15 % de LiTFSI en masse). Cependant, cette solution s'est révélée être impossible à extruder à cause de la trop grande quantité de sel présente (voir 2.3.3). Une solution alternative consiste à électrospinner un squelette puis à l'imprégner avec un polymère conducteur du lithium afin de découpler les propriétés de transport du lithium des propriétés mécaniques de la membrane.

2.4.2. Réalisation d'une membrane hybride PVDF-HFP/silice

Au vu de l'étude effectuée précédemment et de l'expertise de l'équipe dans le domaine de l'électrospinning, le PVDF-HFP a été choisi pour former le squelette mécanique de la membrane. L'hydrophobie prononcée de ce polymère fluoré est cependant un frein à son imprégnation par une solution hydrophile. L'inclusion de domaines de silice dans la fibre permet de rendre la membrane hydrophile comme l'a montré Leslie Dos Santos au cours de sa thèse au laboratoire. Ces domaines de silice sont formés *in situ* par voie sol-gel.

La solution utilisée pour l'électrospinning est préparée de la façon suivante. Le PVDF-HFP est dissous à hauteur de 10 % en masse dans du diméthylformamide puis la solution est placée sous agitation à chaud pendant une nuit afin d'obtenir un mélange homogène. Le précurseur de silice est ensuite ajouté à hauteur de 30 % en masse sèche, ainsi qu'une quantité catalytique de HCl à 0,1 mol/L. La solution est ensuite placée sous agitation à 60°C pendant trois heures afin de pré-hydrolyser le système.
Composition				
DMF	6,3 g			
PVDF-HFP	0,7 g			
TEOS	0,3 g			
HCI	100 µL à 0,1 mol/L			

Chapitre 3 : Introduction d'une micro-structuration par extrusion électro-assistée

Paramètres	
Débit	0,02 mL/min
Tension	26 kV
Vitesse du rouleau	450 rpm
Distance buse collecteur	15 cm
Humidité	< à 10% RH

Tableau 3.1 : Composition de la solution et résumé des paramètres utilisés pour l'obtention de membranes PVDF-HFP/silice par électrospinning.

La solution est ensuite transférée dans une seringue placée sur un pousse-seringue. Le débit est fixé à 0,02 mL/min et la tension à 26 kV de façon à obtenir un cône de Taylor stable. Les fibres ainsi extrudées sont récupérées sur un collecteur rotatif (v_r \approx 450 rpm) recouvert de papier sulfurisé. L'utilisation de ce dernier à la place de l'aluminium permet de décoller plus facilement la membrane. Le rouleau, qui est placé à une distance de 15 cm de la buse, n'est dans notre cas pas utilisé pour aligner les fibres mais pour faciliter leur extrusion : il permet de « tirer » les fibres à la sortie de la buse. Un flux d'air sec est maintenu dans la boite contenant le montage afin de maintenir l'humidité relative en-dessous de 10 %. Un volume de 2,5 mL est extrudé, ce qui donne une membrane d'environ 12 cm de long pour 8 cm de large, avec une épaisseur variant entre 30 et 150 µm, le dépôt ne se faisant pas uniformément sur toute la longueur. La membrane est ensuite séchée à 80°C pendant une nuit afin d'évaporer le solvant résiduel et de finaliser la condensation du réseau de silice. Le tapis de fibre obtenu est décrit Figure 3.12.



Figure 3.12 : (A) et (B) Clichés MEB à différents grossissements et photo d'une membrane PVDF-HFP/silice avec un rapport massique 70/30 d'environ 50 μ m d'épaisseur. (C) Histogramme de la répartition du diamètre des fibres mesurées sur un échantillon de 50 fibres sur ImageJ. Diamètre moyen : 75 nm ± 25 nm.

2.4.3. Réalisation d'une membrane hybride PVDF-HFP/silice fonctionnalisée

Ces membranes PVDF-HFP/silice ont également été fonctionnalisées à l'aide du liquide ionique dont la synthèse par voie micro-ondes est décrite dans le Chapitre 2. L'objectif est ici de renforcer le caractère hydrophile du squelette électrospinné afin d'obtenir une meilleure imprégnation par la solution conductrice de lithium. La solution est préparée de la même façon que dans la partie précédente, un équivalent sur dix du précurseur de silice TEOS étant simplement remplacé par le liquide ionique possédant une fonction éthoxy silane (voir Tableau 3.2).

C	omposition
DMF	6,3 g
PVDF-HFP	0,7 g
TEOS	270 mg
II-Si(OEt)₃	82 mg
HCI	100 μL à 0,1 mol/L

Tableau 3.2 : Composition de la solution et résumé des paramètres utilisés pour l'obtention de membranes PVDF-HFP/silice fonctionnalisée par électrospinning.

L'extrusion de la solution contenant le liquide ionique est légèrement plus difficile : il est nécessaire de diminuer le débit à 0,01 mL/min et d'augmenter la tension à 28 kV afin d'obtenir un cône de Taylor stable. Cela est dû à l'augmentation de la quantité de charges en solution qui écrantent le champ électrique appliqué. Macroscopiquement, les membranes obtenues ont un aspect identique aux membranes PVDF-HFP/silice décrites précédemment. Les observations en microscopie électronique à balayage montrent cependant la présence de défauts plus nombreux (gouttes non électrospinnées, grosses fibres ...). De très petites fibres (de diamètre inférieur à 40 nm), qui n'étaient pas présentes sur les membranes PVDF-HFP/silice, font également leur apparition entre les fibres principales (voir Figure 3.13B). Dans la suite de ce chapitre, les membrane PVDF-HFP/silice électrospinnées seront désignées par « ES » et les membranes PVDF-HFP/silice fonctionnalisée le seront par « ES-f ».



Figure 3.13 : (A) et (B) Clichés MEB à différents grossissements et photo d'une membrane PVDF-HFP/silice fonctionnalisée d'environ 80 μ m d'épaisseur. (C) Histogramme de la répartition du diamètre des fibres mesurées sur un échantillon de 50 fibres sur ImageJ. Diamètre moyen : 73 nm ± 33 nm.

La présence des groupements imidazolium-TFSI a été vérifiée par analyse infrarouge (voir Figure 3.14). Les bandes d'absorption caractéristiques du cycle imidazolium ainsi que du contre-ion TFSI sont ainsi mises en évidence sur le spectre de la membrane ES-f. Les bandes intenses observées à 840, 875, 1070, 1170, et 1400 cm⁻¹ sont attribuables au PVDF-HFP^[24]. Les bandes correspondant au

réseau de silice se superposent à ces bandes intenses. La condensation du réseau ne pourra donc être vérifiée que par RMN du silicium.





La porosité des membranes obtenues est évaluée par imprégnation avec du n-butanol^[25]. Des disques de 16 mm de diamètre sont découpés, pesés, et leur épaisseur est mesurée. Ils sont ensuite trempés dans le n-butanol pendant deux heures puis sont à nouveau pesés. La porosité P est calculée à partir de l'expression suivante :

$$P = \frac{V_{BuOH}}{V_{tot}} = \frac{\frac{m_{BuOH}}{\rho_{BuOH}}}{\frac{m_{BuOH}}{\rho_{BuOH}} + \frac{m_{membrane}}{\rho_{membrane}}}$$

avec V_{BuOH}, m_{BuOH}, ρ_{BuOH} respectivement le volume, la masse, et la densité de n-butanol absorbé, m_{membrane} et $\rho_{membrane}$ la masse de l'échantillon et la densité des fibres électrospinnées. La densité du nbutanol est de 0,81 à 25°C. Celle des fibres électrospinnées a été estimée en faisant une moyenne pondérée en masse de la densité du PVDF-HFP, qui est de 1,78 à 25°C, et de celle de la silice, qui est de 2,65. On obtient ainsi une densité des fibres de 2,04. Les résultats obtenus sont les suivants.

Epaisseur (µm)	49	48	49
m ₀ (mg)	3,8	3,9	3,8
m1 (mg)	14,8	14,4	14,7
P (%)	88	87	88

Tableau 3.3 : Evaluation de la porosité des membranes PVDF-HFP/silice électrospinnées. m_0 est la masse de la membrane avant imprégnation, m_1 est la masse après imprégnation par le n-butanol.

La porosité dépendant uniquement de facteurs géométriques, nous pouvons comparer cette mesure avec d'autres techniques appliquées sur d'autres types de membranes électrospinnées au laboratoire. Cette porosité de 90 % environ est cohérente avec des mesures de porosimétrie mercure effectuées sur des membranes de PAN graphitisées. Ce grand volume vide n'étant pas utile pour la conduction du lithium, nous allons le remplir avec un mélange de PEO et de LiTFSI.

Des membranes hybrides PVDF-HFP/silice ont été obtenues par électrospinning. Le liquide ionique possédant une fonction éthoxysilane a été inclus dans la formulation afin de fonctionnaliser la silice avec des cations imidazoliums. Les fibres obtenues ont un diamètre moyen de 75 nm et la porosité inter-fibre est évaluée à 90 % environ.

2.5. Imprégnation par la solution de PEO

Les membranes électrospinnées sont imprégnées par une solution de PEO/LiTFSI dans l'eau. Le PEO utilisé ici a un poids moléculaire de 20 000 g/mol, ce qui est un ordre de grandeur inférieur au PEO utilisé dans le Chapitre 2. La diminution de la longueur des chaines permet d'obtenir une solution moins visqueuse, ce qui facilite l'imprégnation. Teran *et al.*^[26] ont montré que dans l'état amorphe (audessus de 60°C), la longueur des chaines n'avait quasiment pas d'influence sur la conductivité ionique des systèmes P(EO)₁₂/LiTFSI pour des poids moléculaires supérieurs à 1000 g/mol environ. À basse température, les chaines courtes ont une plus grande mobilité et les taux de cristallinité des polymères à faible poids moléculaire sont donc plus faibles (le PEO 400 g/mol est d'ailleurs liquide).

La solution de PEO est composée de 3 g de PEO 20k et de 1 g de LiTFSI dissous dans 1 g d'eau, ce qui représente un rapport [EO]/Li de 20 environ. Elle est laissée sous agitation à 60°C pendant une nuit afin d'obtenir une solution homogène. Les membranes électrospinnées sont ensuite plongées dans la solution pendant 30 minutes afin de bien s'imprégner. On peut suivre l'avancement de cette étape par le changement d'aspect de la membrane, qui devient transparente quand la porosité est remplie (voir Figure 3.15).



Figure 3.15 : Cliché MEB de la membrane électrospinnée après imprégnation par la solution de PEO/LiTFSI. En insert, on peut voir l'aspect de la membrane électrospinnée au cours de l'imprégnation par la solution de PEO/LiTFSI dans l'eau. Les zones transparentes sont imprégnées sur toute l'épaisseur.

Les membranes imprégnées sont ensuite essuyées sur du papier absorbant et raclées avec une spatule afin d'enlever l'excédent de solution et d'obtenir un électrolyte le plus fin possible (voir Tableau 3.4). Elles sont ensuite placées sur du papier sulfurisé et mises à l'étuve à 80°C pendant une nuit afin d'évaporer l'eau. Les membranes sont ensuite laissées à température ambiante quelques heures afin de permettre au PEO de recristalliser.



Figure 3.16 : (A) Membrane PVDF-HFP/silice électrospinnée. (B) Début de l'imprégnation par une solution PEO/LiTFSI dans l'eau. (C) Au bout d'une minute la membrane est complètement imprégnée par la solution de PEO/LiTFSI dans l'eau. (D) Membrane électrospinnée et imprégnée après séchage à 80°C pendant une nuit.

Des mesures d'épaisseur et de masse ont été effectuées sur cinq échantillons de membrane PVDF-HFP/silice et PVDF-HFP/silice fonctionnalisée, avant et après imprégnation et séchage par le mélange PEO/LiTFSI. Les résultats sont résumés dans le Tableau 3.4. On peut noter une plus grande disparité d'épaisseur pour la membrane ES-f. En moyenne, la membrane PVDF-HFP/silice voit son épaisseur augmenter de 110 % tandis que cette augmentation n'est que de 65 % pour la membrane fonctionnalisée. Au niveau massique, les deux types de membrane voient leur masse quintupler après imprégnation. Le squelette électrospinné représente ainsi 20 % de la masse de l'électrolyte. Chapitre 3 : Introduction d'une micro-structuration par extrusion électro-assistée

	PVDF-HFP/silice	PVDF-HFP/silice fonctionnalisée
épaisseur avant (μm)	59 ± 13	97 ± 32
épaisseur après (μm)	125 ± 22	160 ± 46
variation d'épaisseur	+ 110 %	+ 65 %
masse avant (mg)	5,1 ± 1,6	6,5 ± 2,1
masse après (mg)	25,1 ± 2,0	33,0 ± 6,2
variation de masse	+ 390 %	+ 410 %

Tableau 3.4 : Evolution moyenne de l'épaisseur et de la masse des membranes électrospinnées avant et après imprégnation par le mélange PEO/LiTFSI. Les mesures ont été effectuées sur cinq disques de 16 mm de diamètre.

Grâce à ces mesures et connaissant les compositions massiques des solutions électrospinnées et de la solution d'imprégnation, nous pouvons estimer les compositions massiques de nos électrolytes imprégnés (voir Tableau 3.5). Les compositions des membranes fonctionnalisées ou non sont quasiment identiques, les processus d'imprégnation sont donc sensiblement les mêmes. On peut noter que la proportion massique de PEO est bien plus grande dans les membranes électrospinnées puis imprégnées que dans les électrolytes préparés par coulée-évaporation puisqu'elle passe de 30 % à 60 %.

		PVDF-HFP/silice imprégnée	PVDF-HFP/silice fonctionnalisée imprégnée
N A I	PVDF-HFP	14 %	13 %
Membrane	Silice	6 %	5 %
ES	RTIL	/	1 %
PEO/LiTFSI	PEO	60 %	60 %
	LiTFSI	20 %	20 %

Tableau 3.5 : Composition massique des électrolytes imprégnés.

Les membranes hybrides électrospinnées ont été imprégnées à l'aide d'une solution de PEO $(M_n = 20\ 000\ g/mol)$ et de LiTFSI dans l'eau. Après évaporation du solvant, on constate que la structure de fibres est maintenue et que la porosité est bien remplie par le mélange PEO/LiTFSI. La proportion massique de PEO est de 60 % dans les membranes électrospinnées puis imprégnées contre 30 % dans les électrolytes préparés par coulée-évaporation.

3. Caractérisation physico-chimique de l'électrolyte

De la même façon que dans le chapitre précédent nous allons maintenant nous intéresser aux propriétés physico-chimiques des électrolytes préparés par électrospinning puis imprégnation.

3.1. Mesure de la cristallinité des polymères

Le PEO utilisé dans ce chapitre a un poids moléculaire un ordre de grandeur plus faible que celui utilisé dans la partie précédente. Sa cristallinité devrait donc être réduite. Cependant, le rapport molaire [EO]/Li du mélange PEO 20k/LiTFSI n'étant que d'environ 20, le polymère ne sera peut-être pas totalement amorphe. En effet, un rapport molaire de 13 a dû être atteint, dans la partie 2.2.1.2 du Chapitre 2, pour complètement supprimer la cristallinité du PEO. La cristallinité du PVDF-HFP composant les membranes hybrides électrospinnées ne devrait quant à elle pas être fondamentalement affectée par le procédé de mise en forme. Le confinement du PEO dans la porosité de ces membranes pourrait par contre avoir un effet sur sa cristallinité.

3.1.1. Avant imprégnation

Des mesures de DSC ont été effectuées sur le mélange PEO/LiTFSI ainsi que sur les deux types de membranes hybrides électrospinnées. Pour le mélange PEO/LiTFSI, une goutte de la solution dans l'eau a été déposée dans une capsule de DSC. Celle-ci a ensuite été placée à 80°C pendant une nuit afin d'évaporer l'eau, puis a été scellée normalement. En raison de la faible densité des membranes électrospinnées, ces dernières ont été pliées plusieurs fois sur elles-mêmes avant d'être découpées afin d'obtenir un échantillon de masse suffisante. Les thermogrammes sont donnés Figure 3.17.



Figure 3.17 : Thermogrammes du mélange PEO/LiTFSI à 25% en masse (**en noir**, m = 12,42 mg), de la membrane ES (**en rouge**, m = 6,69 mg) et de la membrane ES-f (**en bleu**, m = 5,9 mg), obtenus à 10°C/min sous air.

Le mélange PEO 20k/LiTFSI à un rapport [EO]/Li de 20 environ (en noir sur la Figure 3.17) n'est pas totalement amorphe. Une transition vitreuse relativement marquée est ainsi observable vers -39°C mais un pic de fusion est toujours présent vers 52°C. La recristallisation, qui a lieu vers 30°C, est quasitotale : l'enthalpie de fusion est de 57,6 J/g tandis que celle de recristallisation est de 55 J/g. Le taux de cristallinité du PEO dans ces conditions est de 36 %.

Les membranes hybrides électrospinnées (en rouge et en bleu) ont un comportement relativement similaire. Leurs thermogrammes ne présentent pas de transition vitreuse. Le pic de fusion du PVDF-HFP est observé vers 138°C et sa recristallisation a lieu vers 112°C. Là encore cette dernière est quasi-totale puisqu'on observe des enthalpies de fusion et de recristallisation de 22,4 J/g et de 21,7 J/g respectivement pour la membrane PVDF-HFP/silice, et de 22,9 J/g et de 20,2 J/g respectivement pour la membrane PVDF-HFP/silice fonctionnalisée. On note cependant que la forme du pic de fusion est légèrement plus étalée vers les hautes températures pour la membrane PVDF-HFP/silice fonctionnalisée (voir la courbe bleue sur l'agrandissement Figure 3.17). Ce phénomène peut être dû à une interaction entre l'imidazolium-TFSI et les segments HFP du polymère fluoré, comme cela a été mis en évidence par Guan *et al.*^[27].

échantillon	T _g (°C)	T _f (°C)	$\Delta H_{f} \left(J/g \right)^{*}$	X _c (%)
PEO/LiTFSI	-38,7	51,7	76,8	36
PVDF-HFP/silice	/	137,4	32	30,5
PVDF-HFP/silice fonctionnalisée	/	137,9	34,4	33

Tableau 3.6 : Résumé des températures de transition vitreuses ainsi que des températures et des enthalpies de fusion relevées sur les thermogrammes Figure 3.17. * les enthalpies de fusion ont été corrigées suivant la composition massique des échantillons. Les pourcentages de cristallinité ont été calculés à partir des enthalpies de fusion standard suivantes : $\Delta H_f^0 = 213,7 J/g$ pour le PEO et $\Delta H_f^0 = 104,7 J/g$ pour le PVDF-HFP.

Le mélange PEO20k/LiTFSI est semi-cristallin. Le thermogramme présente une température de transition vitreuse de -39°C ainsi qu'une fusion des domaines cristallins à 52°C. Son taux de cristallinité est de 36 %.

Les thermogrammes des membranes hybrides électrospinnées ne présentent qu'un pic de fusion vers 138°C correspondant au PVDF-HFP. Son taux de cristallinité est de 30,5 % dans la membrane ES et de 33 % dans la membrane ES-f. La déformation du pic de fusion pour cette dernière pourrait être due à une interaction entre les segments HFP du polymère et l'imidazolium-TFSI de la silice.

3.1.2. Après imprégnation par le mélange PEO/LiTFSI

Les mêmes mesures de DSC ont été effectuées sur des membranes imprégnées et séchées à

80°C pendant une nuit puis laissées recristalliser à température ambiante pendant quelques heures.

Les résultats sont donnés Figure 3.18. Les thermogrammes des membranes imprégnées ont des allures très similaires. On observe tout d'abord une transition vitreuse vers -50°C. Ce décalage vers les basses températures est caractéristique d'une amorphisation du système et donc d'une plus grande liberté du mouvement des chaines polymères. Le pic endothermique consécutif à la transition vitreuse correspond à une recristallisation à froid du PEO. La fusion du PEO a ensuite lieu vers 45°C et celle du PVDF-HFP vers 143°C.



Figure 3.18 : Thermogrammes du mélange PEO/LiTFSI à 25% en masse (en pointillés noirs, m = 12,42 mg), de la membrane ES imprégnée du mélange PEO/LiTFSI (en rouge, m = 12,14 mg) et de la membrane ES-f imprégnée du mélange PEO/LiTFSI (en bleu, m = 6,76 mg), obtenus à 10°C/min sous air.

Notons que le pic de fusion du PEO est décalé vers les basses températures lorsqu'il est confiné dans les membranes électrospinnées. Ce décalage est associé à une diminution de la cristallinité, qui passe de 36 % à 27 % environ. Le PVDF-HFP n'est quant à lui pas affecté par l'imprégnation puisque son taux de cristallinité reste autour de 32 % pour la membrane ES (en rouge sur la Figure 3.18). Ce taux n'est pas mesuré sur la membrane ES-f (en bleu sur la Figure 3.18) car comme nous avons pu le voir Figure 3.17, le pic de fusion est fortement élargi et sa faible intensité ne permet pas de mesurer son aire avec précision.

échantillon	T _g (°C)	T _f (PEO) (°C)	ΔH _f (PEO) (J/g) [*]	X _c (PEO) (%)	T _f (PVDF- HFP) (°C)	ΔH _f (PVDF- HFP) (J/g) [*]	X _c (PVDF- HFP) (%)
PVDF-HFP/silice imprégné	-50,5	46,3	59	27,6	143,3	33,2	31,7
PVDF-HFP/silice fonctionnalisée imprégné	-50,9	44,4	55,7	26,0	144,3	/	/

Tableau 3.7 : Résumé des températures de transition vitreuses ainsi que des températures et des enthalpies de fusion relevées sur les thermogrammes Figure 3.17. * les enthalpies de fusion ont été corrigées suivant la composition massique des échantillons.

Une fois imprégnées, les deux types de membranes électrospinnées présentent des thermogrammes similaires. La température de transition vitreuse du PEO est décalée vers les basses températures à -50°C environ. Le confinement du mélange PEO/LiTFSI semble réduire sa cristallinité puisque celle-ci passe de 36 % à 27 % environ, tandis que le pic de fusion est déplacé à 45°C. Le PVDF-HFP est quant à lui peu affecté par le processus d'imprégnation.

3.2. Mesure des propriétés mécaniques

Des mesures de traction ont été effectuées sur la membrane PVDF-HFP/silice avant et après imprégnation par le mélange PEO/LiTFSI (voir Figure 3.19). Ces mesures ont été effectuées dans les conditions décrites dans le Chapitre 2. Les membranes étant très peu denses, la mise en place des échantillons dans l'appareil s'est avérée être plus complexe que pour les échantillons préparés par coulée-évaporation. De plus, les échantillons ont été découpés dans des directions aléatoires alors qu'il est possible que la direction d'enroulement des fibres ait une influence sur leurs propriétés mécaniques^[1]. Les résultats ci-dessous permettent donc uniquement de donner une idée du comportement mécanique des membranes, une étude plus approfondie serait nécessaire pour être plus quantitatif. Il est notamment compliqué de mesurer le module d'Young des membranes (car on ne peut pas précisément déterminer le domaine d'élasticité) et de faire la différence entre la mise sous tension initiale de l'échantillon et sa déformation.



Figure 3.19 : Traction à 30°C (en nuances de bleu) et à 80°C (en nuances de rouge) de membranes PVDF-HFP/silice électrospinnées avant (A) et après (B) imprégnation par le mélange PEO/LiTFSI. Chaque nuance de couleur correspond à un échantillon. La vitesse de traction est de 1 mm/min.

L'allure des courbes de traction des membranes avant imprégnation est différente de celle des électrolytes préparés par coulée-évaporation : on n'observe pas de domaine élastique linéaire puis de domaine plastique avec un plateau caoutchoutique. Cela est à relier à la structure même des membranes électrospinnées, qui sont composées de fibres organisées non tissées dans les différentes directions de l'espace. Le fait de tirer sur ces fibres va forcer leur alignement et provoquer une striction continue de l'échantillon, qu'il faudrait donc prendre en compte dans le calcul de la contrainte. Cet effet est d'ailleurs moins visible après imprégnation, où les fibres sont prises dans le mélange PEO/LiTFSI et sont donc « moins libres ». Les mesures effectuées permettent au mieux de justifier la tenue mécanique de la membrane à haute température.

3.3. Mesure de la conductivité

La cristallinité du PEO n'ayant pas été totalement supprimée, on ne s'attend pas à une amélioration de la conductivité en-dessous de 45°C, qui est la température de fusion du PEO dans nos membranes imprégnées. L'utilisation d'un PEO ayant un poids moléculaire plus faible ainsi que sa plus grande proportion massique par rapport aux électrolytes préparés par coulée-évaporation permet par contre d'espérer une meilleure conductivité à haute température.

La conductivité ionique des deux types de membranes hybrides imprégnées a été mesurée en fonction de la température par spectroscopie d'impédance. Le protocole suivi est le même que dans le Chapitre 2. Elles sont comparées à l'électrolyte SPE2 (mélange de PEO, de PVDF-HFP, de silice, et de LiTFSI) obtenu par coulée-évaporation. Cet échantillon possédait la meilleure conductivité ionique dans le Chapitre 2 et est tracé en noir sur la Figure 3.20.



Figure 3.20 : Évolution de la conductivité ionique en fonction de la température. La conductivité de l'électrolyte SPE2, préparé par coulée-évaporation (**en noir**, épaisseurs de 55, 76, et 77 μ m) est comparée à la conductivité des deux membranes électrospinnées et imprégnées par le mélange PEO/LiTFSI (**en rouge**, épaisseurs de 105,120, et 130 μ m et **en bleu**, épaisseurs de 125, 163, et 275 μ m). Les mesures ont été effectuées sur trois échantillons d'une surface de 2 cm² et les barres d'erreur correspondent à deux écart-types.

En-dessous de 60°C, les conductivités sont relativement similaires : elles ne dépassent pas 5.10⁻⁶ S/cm à 40°C. À ces températures, le PEO contient encore des domaines cristallins qui limitent le mouvement des chaines polymères et donc bloquent le mouvement du lithium. Dès 60°C, la conductivité des membranes électrospinnées et imprégnées devient bien supérieure à celle des membranes préparées par coulée-évaporation (voir Tableau 3.8). Cela peut être relié à la plus grande proportion de PEO ou au poids moléculaire plus faible des chaines polymères. On remarque également une diminution de l'énergie d'activation du mécanisme de conduction modélisé par une loi d'Arrhenius à haute température : celle-ci passe de 0,55 à 0,37 environ. Le mouvement du lithium est donc facilité dans la structure des membranes électrospinnées et imprégnées. La conductivité des électrolytes élaborés à partir des membranes ES-f est du même ordre de grandeur que celle des électrolytes préparés à partir des membranes ES.

électrolyte	σ à 40°C (S/cm)	σ à 60°C (S/cm)	σ à 80°C (S/cm)	E _{a1} (eV)	E _{a2} (eV)
SPE2	5,5 ± 0,4.10 ⁻⁶	4,1 ± 1,2.10 ⁻⁵	1,3 ± 0,4.10 ⁻⁴	0,78 ± 0,07	0,55 ± 0,03
ES imprégné	5,6 ± 0,4.10 ⁻⁶	$1,8 \pm 0,6.10^{-4}$	4,3 ± 0,7.10 ⁻⁴	1,33 ± 0,15	0,39 ± 0,02
ES fonctionnalisé imprégné	5,0 ± 0,7.10 ⁻⁶	2,5 ± 0,3.10 ⁻⁴	5,1 ± 0,4.10 ⁻⁴	1,45 ± 0,20	0,35 ± 0,02

Tableau 3.8 : Valeurs de conductivité à 40, 60, et 80°C et énergies d'activation tirées des lois d'Arrhenius avant 60°C (E_{a1}) et après 60°C (E_{a2}). Les épaisseurs des électrolytes sont données dans la légende de la Figure 3.20.

En-dessous de 50°C, la conductivité des électrolytes élaborés à partir des membranes hybrides électrospinnées est similaire à celles des électrolytes préparés par coulée-évaporation. Cela est sans doute lié au transport du lithium qui est ralenti par les domaines cristallins encore présents. Augmenter la quantité de LiTFSI permettrait sans doute de supprimer la cristallinité du PEO et donc d'améliorer la conductivité.

À partir de 60°C, la conductivité des électrolytes électrospinnés et imprégnés est bien meilleure que celle des électrolytes préparés classiquement. Elle atteint $\approx 5.10^{-4}$ S/cm à 80°C. Cela peut être expliqué par la plus grande proportion massique de PEO dans l'électrolyte (60 % contre seulement 30 %) ou encore par la diminution du poids moléculaire du polymère utilisé. La diminution de l'énergie d'activation du modèle d'Arrhenius utilisé ici montre que le mouvement du lithium est facilité dans cette architecture.

4. Caractérisation électrochimique de l'électrolyte

La stabilité électrochimique des membranes hybrides électrospinnées et imprégnées va être évaluée avant d'effectuer des tests en cellule LFP/Li. Le nombre de transport du lithium sera ensuite mesuré. Les performances électrochimiques seront comparées à celles des électrolytes préparés par coulée évaporation dans le Chapitre 2.

4.1. Stabilité électrochimique

De la même façon que dans le Chapitre 2, la stabilité de l'électrolyte vis-à-vis du lithium est évaluée par spectroscopie d'impédance sur des piles-bouton symétriques Li/SPE/Li. Les mesures sont effectuées toutes les deux heures après deux heures de repos à 80°C. La gamme de fréquence balayée s'étend de 10 kHz à 0,1 Hz. Elle permet d'observer un demi-cercle dont le diamètre correspond à la résistance de l'interface entre l'électrolyte et le lithium. L'évolution de cette résistance interfaciale est représentée en fonction du temps Figure 3.21. Les membranes hybrides électrospinnées puis imprégnées (en rouge et en bleu) sont comparées à l'électrolyte SPE3 (composé du mélange de PEO et de PVDF-HFP, de LiTFSI, et de silice fonctionnalisée par l'imidazolium TFSI, en noir), qui avait donné les meilleurs résultats dans le Chapitre 2.



Figure 3.21 : Évolution dans le temps de la résistance interfaciale de cellules symétriques Li/SPE/Li à 80°C. La surface des électrodes de lithium est de 1,13 cm².

La résistance de l'interface entre les électrolytes électrospinnés puis imprégnés et le Li est à la fois plus faible et plus stable que celle de l'électrolyte préparé par coulée évaporation. Ce résultat est étonnant car nous avons montré dans le Chapitre 2 que le mélange PEO/LiTFSI n'était pas stable vis-àvis du lithium. Or les électrolytes imprégnés contiennent une plus grande part de PEO et celui-ci est *a* *priori* plus mobile du fait de son poids moléculaire plus faible. La bonne stabilité observée peut donc être expliquée par une bonne rétention du PEO aux interfaces par le squelette hybride électrospinné, ou alors par la participation des fibres électrospinnées (et notamment de la silice qu'elles contiennent) à la formation d'une couche de passivation efficace.

La stabilité anodique de l'électrolyte préparé par imprégnation de la membrane hybride PVDF-HFP/silice a été vérifiée par un balayage en potentiel à 0,1 mV/s à 80°C d'une cellule Li/acier inoxydable (voir Figure 3.22). Un courant de 20 μ A/cm² est atteint à 4,85 V *vs* Li/Li⁺, ce qui est comparable aux valeurs trouvées dans la littérature pour les systèmes de type PEO-LiX.



Figure 3.22 : Balayage en potentiel à 0,1 mV/s sur une cellule Li/SPE/SS à 80°C. L'épaisseur de l'électrolyte solide est de 120 μ m, sa surface est de 1,13 cm².

4.1. Mesure du nombre de transport

Le nombre de transport du lithium a été mesuré par la méthode de Bruce-Vincent pour les deux types d'électrolytes hybrides électrospinnés puis imprégnés. La courbe de chronoampérométrie ainsi que les diagrammes d'impédance avant et après la mesure pour l'électrolyte ES-f sont donnés Figure 3.23.

Les nombres de transport du lithium obtenus dont de 0,30 et 0,33 pour les électrolytes préparés à partir des membranes ES et ES-f respectivement. Ces valeurs sont supérieures à toutes celles mesurées sur nos électrolytes préparés par coulée-évaporation, qui étaient de l'ordre de 0,2 pour les mélanges PEO/PVDF-HFP/LiTFSI et de l'ordre de 0,1 après introduction du réseau de silice. Elles sont dans la moyenne haute des valeurs mesurées par cette méthode sur des électrolytes de type PEO-LiTFSI.



Figure 3.23 : Chronoampérométrie d'une cellule symétrique Li/ES-f/Li à 80°C avec $\Delta V = 10 \text{ mV}$. En encart se trouve le diagramme d'impédance de la cellule entre 10 kHz et 0,1 Hz avant et après la CA.

Le nombre de transport du lithium à 80°C mesuré par la méthode de Bruce-Vincent est de 0,30 et de 0,33 pour les électrolytes préparés à partir des membranes ES et ES-f respectivement. Ces valeurs sont supérieures à celles mesurées pour nos électrolytes préparés par coulée-évaporation et dans la moyenne haute des valeurs données pour des systèmes PEO-LiTFSI dans la littérature.

4.2. Montage en batterie LFP/Li

Des piles-bouton LFP/SPE/Li identiques à celles du Chapitre 2 ont été assemblées avec les membranes hybrides imprégnées afin de tester leur réponse en galvanométrie. Après trois heures de repos à 80°C, des cycles à C/20, C/10, C/5, puis à nouveau C/20 ont été effectués et la capacité surfacique a été mesurée (voir Figure 3.24). Pour rappel, la capacité théorique des électrodes de LFP utilisées est de 1,5 mAh/cm².

Le défaut principal des électrolytes préparés par coulée-évaporation dans la partie précédente était la trop grande proportion de PVDF-HFP. Le polymère fluoré ne participant pas à la conduction du lithium, une perte importante de capacité était observée lors du passage d'un régime de C/20 à un régime de C/10 (voir courbe noire Figure 3.24). Les membranes électrospinnées puis imprégnées contenant une plus grande proportion massique de phase PEO/LiTFSI et ayant une meilleure conductivité, devraient conduire à de meilleures performances à « haut régime ».



Figure 3.24 : Évolution de la capacité surfacique de piles-bouton LFP/SPE/Li en fonction du régime de charge/décharge à 80°C. Les performances de l'électrolyte SPE2 ($e = 55 \mu m$) préparé par coulée-évaporation sont tracées **en noir** à titre de comparaison. Celles de la membrane ES imprégnée ($e = 110 \mu m$) sont tracées **en rouge** et celles de la membrane ES-f imprégnée ($e = 101 \mu m$) en bleu.

Les capacités surfaciques à C/20 des membranes électrospinnées et imprégnées sont supérieures à celle de l'électrolyte préparé par coulée-évaporation et il n'y a pas de période d'activation. Après trois cycles, elles sont déjà de 1,70 et 1,48 mAh/cm² pour les membranes ES-f et ES respectivement. Encore une fois, ces capacités supérieures peuvent soit être expliquées par une meilleure utilisation du matériau d'insertion, soit par une disparité entre les électrodes. La différence majeure entre les électrolytes coulés et ceux « électrospinnés » apparait plutôt lors de l'augmentation du régime de charge/décharge. En effet, on observe pour l'électrolyte SPE2 une rétention de capacité de 60 % lors du passage à C/10 et de 20 % à C/5. Cette rétention est de 85 % et de 83% après 5 cycles à C/10 pour les électrolytes ES et ES-f respectivement. Après cinq cycles à C/5, la rétention est même de 76 % pour l'électrolyte ES-f.



Figure 3.25 : (A) Évolution de la capacité surfacique de la pile-bouton LFP/ES-f-imprégnée/Li en fonction du régime de charge/décharge à 80°C. (B) Profils de charge/décharge de la même pile bouton. Les régimes choisis sont C/10 (en noir), C/5 (en rouge), C/3 (en bleu), C/2 (en vert), puis C/5 (en rose). $e = 105 \mu m$.

L'électrolyte ES-f imprégné permet d'atteindre des régimes de charge/décharge bien plus élevés que les électrolytes préparés par coulée-évaporation (voir Figure 3.25 A). Les rétentions de capacité après cinq cycles sont ainsi de 95 % à C/5, 86 % à C/3, puis 59 % à C/2, et enfin de nouveau 94 % à C/5 de nouveau. Cependant, l'observation des profils de charge/décharge (Figure 3.25 B) montre qu'à partir de C/3, la tension de fin de charge (4,2 V) n'est jamais atteinte et les plateaux de charge deviennent plus bruités. Ces phénomènes de surcharge sont sans doute dus à la formation de dendrites.

Le passage à une architecture électrospinnée permet donc de considérablement améliorer les performances en cyclage à « haut régime » de cellules LFP/Li. L'utilisation de PEO à plus faible poids moléculaire et en plus grande proportion par rapport aux électrolytes préparés par coulée-évaporation permet d'atteindre des rétentions de capacité supérieures à 80 % pour des régimes allant jusqu'à C/3. Cela pourrait aussi être expliqué par la formation d'une meilleure interface par rapport au matériau préparé par coulée-évaporation. Malgré la forte interaction entre le PVDF-HFP et les paires imidazolium-TFSI montrée par DSC, la fonctionnalisation de la silice contenue dans les fibres électrospinnées semble avoir un effet bénéfique sur les performances en cyclage. Cela pourrait signifier que des chemins de conduction privilégiés du lithium sont créés le long des fibres, ce qui facilite leur diffusion à haut régime. Il semble néanmoins que des dendrites se forment à haut régime.

L'électrolyte préparé à partir de la membrane ES-f atteint des rétentions de capacité supérieures à 80 % pour des régimes allant jusqu'à C/3 sur des cellules LFP/Li à 80°C, ce qui est largement supérieur aux performances des électrolytes préparés par coulée-évaporation. Cela peut être expliqué par une meilleure conductivité, un meilleur nombre de transport et de meilleures interfaces.



Figure 3.26 : Évolution de la rétention de capacité en fonction du régime de charge/décharge pour des cellules LFP/SPE/Li à 80°C. En noir l'électrolyte utilisé est le SPE2 ($e = 55 \mu m$) et en bleu l'électrolyte utilisé est le ES-f imprégné ($e \approx 100 \mu m$).

5. Conclusion et perspectives

L'objectif de ce chapitre était de modifier la microstructure de l'électrolyte afin de créer des chemins de conduction préférentiels du lithium. Au vu de l'expertise de l'équipe, nous avons choisi d'utiliser le procédé de mise en forme par électrospinning. Cette technique, qui permet de créer des tapis de fibres à l'échelle nanométrique, a été utilisée dans la littérature afin de créer des fibres PEO/SN/LiBF₄ dans lesquelles le transport du lithium est plus efficace que dans un électrolyte similaire préparé par coulée-évaporation^[15]. Cette approche est néanmoins limitée par l'importante porosité des membranes obtenues et par la difficulté à électrospinner des solutions contenant une grande concentration d'espèces ioniques. L'approche suivie a donc été de se servir de l'électrospinning afin de créer un squelette poreux résistant mécaniquement et pouvant apporter de nouveaux chemins de conduction à sa surface, puis de remplir l'importante porosité restante par un système conducteur du lithium. Le mélange PEO/LITFSI, déjà étudié dans le Chapitre 2, a été choisi pour remplir ce rôle.

En se basant sur des travaux effectués il y a quelques années dans le laboratoire, des membranes hybrides PVDF-HFP/silice ont été préparées par électrospinning d'une solution contenant le polymère fluoré et des précurseurs de silice pré-hydrolysés. Les domaines de silice créés *in situ* par voie sol-gel sont mélangés avec le polymère à l'échelle nanométrique, ce qui confère aux fibres des propriétés intéressantes. La fonctionnalisation des domaines de silice par des groupements –SO₃H a notamment permis d'obtenir d'excellentes propriétés de conduction du proton. En s'inspirant de ces travaux, le réseau de silice a été fonctionnalisé par les liquides ioniques possédant une fonction éthoxy silane synthétisés dans le Chapitre 2 afin d'immobiliser des ions imidazoliums sur la silice le long des fibres et ainsi de créer des chemins de conduction pour le Li⁺ et/ou de désorganiser le PEO.

Les membranes hybrides électrospinnées sont constituées de fibres d'un diamètre moyen de 75 nm environ et ont une porosité de l'ordre de 88 %. Elles ont pu être imprégnées par des solutions de PEO et de LiTFSI dans l'eau. Ce procédé en deux étapes permet d'utiliser un PEO de poids moléculaire plus faible (et donc moins cristallin) et d'augmenter la fraction massique de PEO dans l'électrolyte jusqu'à 60 % sans sacrifier ses propriétés mécaniques. Une fois l'eau évaporée, les électrolytes obtenus sont denses et les fibres hybrides sont toujours bien présentes.

La cristallinité des polymères a été évaluée par DSC. Le rapport molaire [EO]/Li, fixé à 20 environ, ne permet pas de supprimer totalement la cristallinité du PEO, qui est de 36 % pour la solution simple PEO/LiTFSI. Une fois piégé dans la membrane électrospinnée, cette cristallinité passe à 27 % environ, avec une fusion des domaines cristallins vers 50°C. Une interaction entre le PVDF-HFP et les paires imidazolium-TFSI est également mise en évidence grâce à un élargissement du pic de fusion du polymère fluoré. La mesure des propriétés mécaniques des électrolytes est compliquée à mettre en

œuvre du fait de la morphologie particulière des échantillons et elle nécessiterait une étude à part entière. Les premières mesures montrent cependant une tenue mécanique satisfaisante au vu de l'importante proportion de PEO à faible poids moléculaire. En-dessous de 60°C, la conductivité des membranes hybrides imprégnées ne dépasse pas 2.10⁻⁵ S/cm du fait de la cristallinité du PEO. À partir de 60°C, une nette amélioration est constatée par rapport aux électrolytes préparés par couléeévaporation et on atteint environ 5.10⁻⁴ S/cm à 80°C. Ce gain de conductivité peut être expliqué par la plus grande proportion massique de PEO. Cette valeur reste néanmoins inférieure aux conductivités des systèmes PEO-LiTFSI décrits dans la littérature qui sont de l'ordre de 10⁻³ S/cm à 80°C pour un rapport molaire [EO]/Li de 20^[28].

Cette amélioration de la conductivité ionique est accompagnée d'une amélioration du nombre de transport du lithium. Les valeurs obtenues par la méthode de Bruce-Vincent à 80°C sont de l'ordre de 0,3, ce qui est dans la moyenne haute des électrolytes de type PEO/LiX et est supérieur aux nombre de transport du lithium mesurés sur les électrolytes préparés par coulée-évaporation dans le Chapitre 2. Il pourrait être intéressant de confirmer ces valeurs en mesurant les coefficients de diffusion du lithium et du TFSI par RMN-PFG. La bonne compatibilité des électrolytes avec le lithium a été vérifiée par un suivi à 80°C de la résistance interfaciale en spectroscopie d'impédance. Malgré la proportion plus importante de PEO, la stabilité des électrolytes électrospinnés et imprégnés est meilleure que ceux préparés par coulée-évaporation. Des cellules LFP/Li ont ainsi pu être cyclées à des régimes allant de C/20 à C/5 à 80°C. Encore une fois, de meilleures performances ont été obtenues avec les électrolytes préparés dans ce chapitre puisqu'une rétention de capacité de 83 % et de 76 % à C/10 et à C/5 respectivement a été observée pour l'électrolyte préparé à partir de la membrane PVDF-HFP/silice fonctionnalisée. C'est d'ailleurs la seule caractérisation donnant lieu à une vraie différence entre les deux types de membrane électrospinnées, l'autre membrane hybride ne permettant pas de cycler à C/5. Jusqu'ici, la membrane contenant les paires imidazolium-TFSI possédait des propriétés légèrement supérieures à l'autre mais sans vraiment se démarquer. La différence réside ainsi peut être dans les coefficients de diffusion de Li et de TFSI.

Il existe plusieurs pistes d'amélioration des résultats obtenus. Il faudrait d'une part augmenter le rapport [EO]/Li afin de diminuer la cristallinité du PEO et augmenter la conductivité ionique, surtout à basse température. Il est également possible d'introduire des plastifiants dans le PEO dans le même but. Une diminution du poids moléculaire du PEO utilisé est aussi envisageable, tout comme l'utilisation d'autres polymères conducteurs du lithium. Concernant le squelette électrospinné, il pourrait être intéressant d'augmenter le taux de silice dans les fibres afin de favoriser l'interaction entre le squelette et le PEO, ce qui « libèrerait » le lithium. Au vu de l'interaction observée entre les paires imidazolium-TFSI et le PVDF-HFP, il faudrait envisager une autre molécule pour fonctionnaliser

163

la surface de la silice et ainsi favoriser cette interaction. Il pourrait également être intéressant d'envisager une fonctionnalisation par d'autres molécules que des liquides ioniques afin de donner un nouveau rôle à l'électrolyte.

Références bibliographiques

- Dos Santos, L.; Rose, S.; Sel, O.; Maréchal, M.; Perrot, H.; Laberty-Robert, C. Electrospinning a Versatile Tool for Designing Hybrid Proton Conductive Membrane. J. Memb. Sci. 2016, 513, 12– 19.
- Dos Santos, L.; Maréchal, M.; Guillermo, A.; Lyonnard, S.; Moldovan, S.; Ersen, O.; Sel, O.; Perrot, H.; Laberty-Robert, C. Proton Transport in Electrospun Hybrid Organic-Inorganic Membranes: An Illuminating Paradox. *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26* (4), 594–604.
- (3) Li, Z.; Wang, C. *One-Dimensional Nanostructures*; SpringerBriefs in Materials; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2013.
- (4) Haider, A.; Haider, S.; Kang, I.-K. A Comprehensive Review Summarizing the Effect of Electrospinning Parameters and Potential Applications of Nanofibers in Biomedical and Biotechnology. *Arab. J. Chem.* **2018**, *11* (8), 1165–1188.
- Environ, E.; Cavaliere, S.; Subianto, S.; Savych, I.; Jones, D. J.; Rozi, J.; Rozière, J. Electrospinning: Designed Architectures for Energy Conversion and Storage Devices. *Energy Environ. Sci.* 2011, 4 (12), 4761–4785.
- (6) Gu, Y.; Chen, D.; Jiao, X.; Liu, F. LiCoO2–MgO Coaxial Fibers: Co-Electrospun Fabrication, Characterization and Electrochemical Properties. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17* (18), 1769–1776.
- (7) Zhu, C.; Yu, Y.; Gu, L.; Weichert, K.; Maier, J. Electrospinning of Highly Electroactive Carbon-Coated Single-Crystalline LiFePO4 Nanowires. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2011**, *50* (28), 6278–6282.
- (8) Kim, C.; Yang, K. S.; Kojima, M.; Yoshida, K.; Kim, Y. J.; Kim, Y. A.; Endo, M. Fabrication of Electrospinning-Derived Carbon Nanofiber Webs for the Anode Material of Lithium-Ion Secondary Batteries. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16* (18), 2393–2397.
- (9) Choi, H. S.; Lee, J. G.; Lee, H. Y.; Kim, S. W.; Park, C. R. Effects of Surrounding Confinements of Si Nanoparticles on Si-Based Anode Performance for Lithium Ion Batteries. *Electrochim. Acta* 2010, *56* (2), 790–796.
- (10) Samad, Y. A.; Asghar, A.; Hashaikeh, R. Electrospun Cellulose/PEO Fiber Mats as a Solid Polymer Electrolytes for Li Ion Batteries. *Renew. Energy* **2013**, *56*, 90–95.
- (11) Banitaba, S. N.; Semnani, D.; Rezaei, B.; Ensafi, A. A. Morphology and Electrochemical and Mechanical Properties of Polyethylene-Oxide-Based Nanofibrous Electrolytes Applicable in Lithium Ion Batteries. *Polym. Int.* **2019**, *68* (4), 746–754.
- (12) Walke, P.; Freitag, K. M.; Kirchhain, H.; Kaiser, M.; van Wüllen, L.; Nilges, T. Electrospun Li(TFSI)@Polyethylene Oxide Membranes as Solid Electrolytes. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2018**, *644* (24), 1863–1874.
- (13) Zha, J.-W.; Huang, N.; He, K.-Q.; Dang, Z.-M.; Shi, C.-Y.; Li, R. K. Electrospun Poly(Ethylene Oxide) Nanofibrous Composites with Enhanced Ionic Conductivity as Flexible Solid Polymer Electrolytes. *High Volt.* **2017**, *2* (1), 25–31.
- (14) Banitaba, S. N.; Semnani, D.; Rezaei, B.; Ensafi, A. A. Evaluating the Electrochemical Properties of PEO-Based Nanofibrous Electrolytes Incorporated with TiO2 Nanofiller Applicable in Lithium-Ion Batteries. *Polym. Adv. Technol.* **2019**, *30* (5), 1234–1242.
- (15) Freitag, K. M.; Kirchhain, H.; Wüllen, L. van; Nilges, T. Enhancement of Li Ion Conductivity by Electrospun Polymer Fibers and Direct Fabrication of Solvent-Free Separator Membranes for Li

Ion Batteries. Inorg. Chem. 2017, 56 (4), 2100–2107.

- (16) Gao, M.; Wang, C.; Zhu, L.; Cheng, Q.; Xu, X.; Xu, G.; Huang, Y.; Bao, J. Composite Polymer Electrolytes Based on Electrospun Thermoplastic Polyurethane Membrane and Polyethylene Oxide for All-Solid-State Lithium Batteries. *Polym. Int.* **2019**, *68* (3), 473–480.
- (17) Laudenslager, M. J.; Sigmund, W. M. Electrospinning. *Encycl. Nanotechnol.* **2012**, 769–775.
- (18) Megelski, S.; Stephens, J. S.; Chase, D. B.; Rabolt, J. F. Micro- and Nanostructured Surface Morphology on Electrospun Polymer Fibers. *Macromolecules* **2002**, *35* (22), 8456–8466.
- (19) Jarusuwannapoom, T.; Hongrojjanawiwat, W.; Jitjaicham, S.; Wannatong, L.; Nithitanakul, M.; Pattamaprom, C.; Koombhongse, P.; Rangkupan, R.; Supaphol, P. Effect of Solvents on Electro-Spinnability of Polystyrene Solutions and Morphological Appearance of Resulting Electrospun Polystyrene Fibers. *Eur. Polym. J.* **2005**, *41* (3), 409–421.
- Haider, S.; Al-Zeghayer, Y.; Ahmed Ali, F. A.; Haider, A.; Mahmood, A.; Al-Masry, W. A.; Imran, M.; Aijaz, M. O. Highly Aligned Narrow Diameter Chitosan Electrospun Nanofibers. *J. Polym. Res.* 2013, *20* (4), 105.
- (21) Fong, H.; Chun, I.; Reneker, D. . Beaded Nanofibers Formed during Electrospinning. *Polymer* **1999**, *40* (16), 4585–4592.
- (22) Pelipenko, J.; Kristl, J.; Janković, B.; Baumgartner, S.; Kocbek, P. The Impact of Relative Humidity during Electrospinning on the Morphology and Mechanical Properties of Nanofibers. *Int. J. Pharm.* **2013**, *456* (1), 125–134.
- (23) Li, D.; Wang, Y.; Xia, Y. Electrospinning Nanofibers as Uniaxially Aligned Arrays and Layer-by-Layer Stacked Films. *Adv. Mater.* **2004**, *16* (4), 361–366.
- (24) Peng, G.; Zhao, X.; Zhan, Z.; Ci, S.; Wang, Q.; Liang, Y.; Zhao, M. New Crystal Structure and Discharge Efficiency of Poly(Vinylidene Fluoride-Hexafluoropropylene)/Poly(Methyl Methacrylate) Blend Films; 2014; Vol. 4.
- (25) Wu, D.; Deng, L.; Sun, Y.; Teh, K. S.; Shi, C.; Tan, Q.; Zhao, J.; Sun, D.; Lin, L. A High-Safety PVDF/Al2O3 Composite Separator for Li-Ion Batteries via Tip-Induced Electrospinning and Dip-Coating. *RSC Adv.* 2017, 7 (39), 24410–24416.
- (26) Teran, A. A.; Tang, M. H.; Mullin, S. A.; Balsara, N. P. Effect of Molecular Weight on Conductivity of Polymer Electrolytes. *Solid State Ionics* **2011**, *203* (1), 18–21.
- (27) Guan, J.; Shen, J.; Chen, X.; Wang, H.; Chen, Q.; Li, J.; Li, Y. Crystal Forms and Microphase Structures of Poly(Vinylidene Fluoride- Co-Hexafluoropropylene) Physically and Chemically Incorporated with Ionic Liquids. *Macromolecules* **2019**, *52* (1), 385–394.
- (28) Zhang, H.; Liu, C.; Zheng, L.; Xu, F.; Feng, W.; Li, H.; Huang, X.; Armand, M.; Nie, J.; Zhou, Z. Lithium Bis(Fluorosulfonyl)Imide/Poly(Ethylene Oxide) Polymer Electrolyte. *Electrochim. Acta* 2014, 133, 529–538.

CHAPITRE 4

Réalisation d'un séparateur hybride pour électrolyte aqueux super-concentré

Table des matières

1.	Intro	Introduction et objectifs171				
2.	État de l'art					
	2.1. 1	Les systèmes Li-ion aqueux	172			
	2.1.1	. Principe de fonctionnement	172			
	2.1.2	. Propriétés des électrolytes aqueux	173			
	2.1.3	. Les électrodes	175			
	2.1.4	. Conclusion	177			
	2.2. I	Les électrolytes aqueux super-concentrés	177			
	2.2.1	. Les « water-in-salt »	178			
	2.2.2	. Les « water-in-bisalt »	179			
	2.2.3	. Les électrolytes hybrides aqueux/non-aqueux	180			
	2.2.4	. Conclusion	181			
	2.3. I	Les séparateurs	182			
3.	Le co	uple séparateur-électrolyte	184			
	3.1. I	Rappel sur l'élaboration du séparateur	184			
	3.2. I	L'électrolyte hybride	184			
	3.3. I	Imprégnation du séparateur par l'électrolyte hybride water-in-salt	184			
	3.4. ⁻	Test de flamme et de résistance en température	186			
4.	Perfo	ormances électrochimiques d'un système LMO/TiO ₂	187			
	4.1. (Choix et préparation des électrodes	187			
	4.1.1	. Tests préliminaires	187			
	4.1.2	. Préparation des électrodes	188			
	4.2. I	Mesures galvanométriques	189			
	4.2.1	. Comparaison entre le Whatman et le séparateur hybride électrospinné	189			
	4.2.2	. Mesure de la pression interne pendant le cyclage	192			
	4.2.3	. Comportement en puissance	193			
5.	Conc	lusion et perspectives	195			
Ré	férence	es bibliographiques	197			

1. Introduction et objectifs

Les électrolytes aqueux sont l'objet d'un intérêt grandissant pour plusieurs raisons. Les questions de sécurité et de respect de l'environnement se font de plus en plus pressantes, et la perspective de remplacer les solvants organiques inflammables utilisés aujourd'hui par de l'eau est enthousiasmante. De plus, cela permettrait de réduire les coûts de production liés à l'électrolyte. Les sels utilisés (LiNO₃, LiOH, Li₂SO₄ ...) sont en effet bien moins chers que le LiPF₆ ou le LiTFSI et l'élimination de la boite à gants dans la chaine de production est un gain de temps et d'argent non négligeable.

La première partie de ce chapitre sera consacrée à l'état de l'art. Nous ferons tout d'abord un point sur les électrolytes aqueux utilisés aujourd'hui et les matériaux d'électrodes auxquels ils sont associés. Après avoir analysé les forces et les faiblesses de ces systèmes, nous nous intéresserons à la classe récemment mise au jour des électrolytes aqueux super-concentrés, également appelés « *water-in-salt* ».

Le reste de ce chapitre sera ensuite dédié à l'analyse des performances d'une membrane électrospinnée de PVDF-HFP/silice déjà décrite dans le Chapitre 3 dans le cadre d'une utilisation en tant que séparateur avec un électrolyte super-concentré hybride aqueux/non-aqueux. Les capacités de rétention de l'électrolyte et la sécurité apportées par ce couple seront comparées à un séparateur en fibre de verre classiquement utilisé dans le domaine. La cyclabilité de batteries LiMn₂O₄/TiO₂ intégrant ces deux séparateurs sera également discutée.

2. État de l'art

2.1. Les systèmes Li-ion aqueux

Avant la technologie lithium-ion, le marché était dominé par les batteries au plomb (Pb-H₂SO₄), nickel cadmium (Ni-Cd), et nickel hydrure métallique (Ni-MH). Ces dernières souffraient cependant de problèmes de stabilité à long terme, de densité d'énergie peu élevée, et de toxicité. Elles ont donc rapidement été remplacées par les batteries au lithium, qui fournissent une tension deux à trois fois supérieure et n'ont pas de problème d'effet mémoire. Les électrolytes organiques utilisés dans cette technologie posent toutefois des problèmes de sécurité (d'inflammabilité notamment), ce qui fait que dès 1995 un système basé sur des électrodes de LMO et de VO₂ associé à un électrolyte aqueux de LiNO₃ est proposé par Li *et al.*^[1]. Un important travail a depuis été effectué afin d'optimiser les matériaux d'électrode et la composition de l'électrolyte des systèmes à base de lithium. Les batteries aqueuses reviennent donc au goût du jour et de nombreux groupes travaillent également sur les batteries Zn-ion et Zn hybrides aqueuses^[2].

2.1.1. Principe de fonctionnement

Le fonctionnement de la technologie lithium-ion a déjà été évoqué dans le Chapitre 1 : il repose sur l'intercalation réversible de l'ion lithium dans un matériau hôte. Le fait de travailler en électrolyte aqueux ne remet pas en cause ce principe de « *rocking chair* » mais cela modifie la fenêtre de stabilité électrochimique de l'électrolyte. Le domaine de stabilité de l'eau pure est défini par le diagramme de Pourbaix (voir Figure 4.1). La fenêtre de stabilité de l'eau est théoriquement de 1,23 V mais de façon pratique elle est plus étendue grâce à des effets cinétiques. La limite haute est située à peu près entre 3 et 4 V *vs* Li/Li⁺, ce qui implique qu'un grand nombre de cathodes utilisées avec des électrolytes organiques peuvent également être utilisées avec des électrolytes aqueux. Le problème se situe plutôt au niveau des matériaux d'anode, comme nous le verrons plus tard.



Figure 4.1 : Diagramme de Pourbaix de l'eau et domaines de fonctionnement de quelques matériaux d'électrode.

Mi *et al.*^[3] ont montré qu'il était possible d'intercaler de façon réversible Li⁺ dans du LiFePO₄ (LFP) en électrolyte aqueux. En effet, les pics d'insertion et de désinsertion dans le LP30 (LiPF₆ à 1 mol/L dans EC/DMC) sont observés à 3,1 et 3,8 V *vs* Li/Li⁺ (avec une vitesse de balayage de 0,2 mV/s). Les mêmes pics sont observés à 2,95 et 3,7 V *vs* Li/Li⁺ (avec une vitesse de balayage de 1 mV/s) dans Li₂SO₄ à 1 mol/L (voir Figure 4.2). Les réactions d'évolution de l'hydrogène et de l'oxygène sur le platine n'interviennent pas avant 2,2 et 4,7 V *vs* Li/Li⁺ (avec une vitesse de balayage de 1 mV/s), ce qui représente une fenêtre de stabilité de 2,5 V bien supérieure à celle de l'eau pure et rend possible l'utilisation du LFP dans un système aqueux.



Figure 4.2 : Voltamétrie cyclique de LFP immobilisé sur du platine^[3]*. Le balayage se fait à 1 mV/s et le potentiel en abscisse est calculé par rapport à l'électrode à calomel saturé.*

2.1.2. Propriétés des électrolytes aqueux

Les sels généralement utilisés dans les électrolytes aqueux sont Li_2SO_4 , LiOH, $LiNO_3$, ou encore LiCl, qui sont non toxiques (ou en tout cas moins que $LiPF_6$ ou LiTFSI) et peu onéreux. Ils sont dissous dans l'eau à des concentrations allant de 0,1 mol/L à plusieurs mol/L. La conductivité des électrolytes obtenus est de l'ordre de 10^{-1} S/cm^[4], ce qui est un à deux ordres de grandeur supérieur à la conductivité des électrolytes organiques. Cette propriété est très intéressante pour augmenter les vitesses de charge et de décharge des électrodes, qui, comme nous le verrons par la suite, peuvent atteindre dans ces milieux 100C. Les principaux paramètres à contrôler dans ces électrolytes aqueux sont la concentration en sel, le pH, et la quantité d'oxygène dissous.

• Influence de la concentration

Tian *et al.*^[5] ont étudié les performances électrochimiques du LMO dans un électrolyte aqueux à 1,5 et 9 mol/L de LiNO₃. Les meilleurs résultats sont obtenus pour une concentration de 5 mol/L avec une capacité initiale de 120 mAh/g et une rétention de capacité de 71,3 % après 1500 cycles à un régime de 500 mA/g. Augmenter la concentration en sel permet en effet d'augmenter la conductivité de l'électrolyte jusqu'à un certain point à partir duquel la dissociation ne se fait plus correctement.

• Influence du pH

Le pH de l'électrolyte a une importance majeure car il gouverne la stabilité des électrodes en solution. La stabilité en cyclage d'une électrode peut ainsi être différente suivant le pH de l'électrolyte, mais elle peut également varier suivant l'électrolyte à pH égal. Ainsi, il a été montré que LiNi_{0,33}Cn_{0,33}Co_{0,33}O₂ (NMC) avait de meilleures performances dans une solution de Li₂SO₄ à pH 13 qu'à pH 11^[6], tandis que cette électrode fonctionnait de façon optimale dans LiNO₃ à pH 11^[7].

• Influence de l'oxygène dissous

He *et al.*^[8] ont étudié l'influence de la présence d'oxygène dissous en solution sur les performances en cyclage du LFP. Ils ont montré qu'une électrode immergée dans Li₂SO₄ à 0,5 mol/L sans traitement particulier avait une capacité de 115 mAh/g alors que faire buller de l'azote pendant huit heures permettait d'augmenter cette dernière jusqu'à 124 mAh/g. La perte de capacité provoquée par la présence d'oxygène est également bien visible en voltamétrie cyclique, comme on peut le voir Figure 4.3.



Figure 4.3 : Voltamétrie cyclique de LFP effectuée à 5 mV/s sur 50 cycles dans différentes conditions. (A) à pH 7 après 8h de bullage sous $N_2 - (B)$ à pH 7 sans bullage - (C) à pH 7 après 2h de bullage sous O_2 . Reproduit de He et al.

2.1.3. Les électrodes

2.1.3.1. Les cathodes

Les matériaux d'électrode positive les plus utilisés avec les électrolytes aqueux sont LiCoO₂ (LCO), LiMn₂O₄ (LMO), LiFePO₄ (LFP), et LiNi_{0,33}Mn_{0,33}Co_{0,33}O₂. La structure de ces matériaux a déjà été décrite dans le Chapitre 1. La principale différence avec les électrolytes organiques est que ces matériaux montrent une meilleure réversibilité et un courant plus intense en voltamétrie cyclique grâce à la plus grande conductivité ionique des électrolytes aqueux (voir Figure 4.4).



Figure 4.4 : Voltamétrie cyclique d'électrodes de LCO (A et B) et de LMO (C et D) en solvant aqueux saturé en Li_2SO_4 (A et C) et en solvant organique $LiPF_6$ à 1 mol/L dans un mélange EC/DEC/DMC à 1/1/1 en volume (B et D). Reproduit de Tang et al.^[9].

Ces propriétés permettent d'atteindre des régimes de charge et de décharge bien plus élevés que dans les électrolytes organiques classiques. Un grand nombre d'études récentes sont ainsi dédiées à la nano-structuration des matériaux actifs afin de réduire la longueur des chemins de diffusion du lithium et de tirer parti de cet avantage. Les propriétés électrochimiques de quelques matériaux de cathode en électrolyte aqueux sont résumées dans le Tableau 4.1.

Chapitre 4 : Réalisation d'un séparateur hybride pour électrolyte aqueux super concentré

Matériau	Électrolyte	Capacité	Régime	Cyclage	Réf.
Nanoparticules de LCO	0,5 mol/L Li ₂ SO ₄	143 mAh/g 133 mAh/g	7 C 70 C	> à 40 cycles /	[10]
Nanochaines de LMO LMO poreux	0,5 mol/L Li ₂ SO ₄	110 mAh/g 118 mAh/g	4,5 C 9 C	> à 200 cycles 10 000 cycles	[11] [12]
Nanoparticules de LFP	0,5 mol/L Li ₂ SO ₄	110 mAh/g	20 C	/	[13]

Tableau 4.1 : Propriétés électrochimiques de quelques matériaux d'électrode positive en électrolyte aqueux.

2.1.3.2. Les anodes

La recherche de matériaux d'électrode négative adaptés aux électrolytes aqueux est bien plus complexe que pour les matériaux de cathode. Parmi les matériaux les plus étudiés on retrouve les oxydes de vanadium (comme VO₂^[14], VOOH^[15], H₂V₃O₈^[16], V₂O₅^[17], LiV₃O₈^[18] ...) et de molybdène (comme MoO₃^[19]). Ceux-ci souffrent cependant de problèmes de stabilité en cyclage, en raison notamment de la dissolution des cations métalliques. Cette dissolution peut être évitée à l'aide d'une couche protectrice, comme du polypyrrole par exemple^{[20],[21]}. Les matériaux appartenant à la famille des NASICON, tel que LiTi₂(PO₄)₃ (qui insère le lithium à 2,5 V vs Li/Li⁺) sont également étudiés en tant qu'anode sous forme nanométrique et une fois recouverts de carbone^[22]. Tous ces matériaux d'électrode sont dans le domaine de stabilité de l'eau et fonctionnent à des potentiels de l'ordre de 2 à 3 V vs Li/Li⁺, ce qui limite à 1 V voire 1,5 V la tension délivrée par la batterie et donc sa densité énergétique.

Pour remédier à ce problème, Hou *et al*.^[23] ont développé une électrode protégée de lithium métallique pouvant être utilisée dans les systèmes aqueux. Le lithium est d'abord recouvert d'un électrolyte polymère gélifié (GPE) d'une conductivité de 2.10^{-4} S/cm, puis d'une couche de LISICON qui est un électrolyte solide. L'électrolyte polymère est une tri-couche PVDF-PMMA-PVDF de 50 µm d'épaisseur imprégné de LiClO₄ à 1 mol/L dans un mélange EC/DEC/DMC à 1/1/1 en volume. Le film de LISICON a quant à lui une épaisseur de 150 µm et une conductivité de 1.10^{-4} S/cm à température ambiante. Le GPE sert de couche tampon entre le lithium et le LISICON et assure le bon contact entre les deux (voir Figure 4.5A). Les auteurs ont ensuite associé cette électrode à du LCO^[23] ou à du LFP^[24] en électrolyte aqueux ce qui permet d'atteindre des tensions comparables aux batteries Li-ion organiques et donc des densités d'énergie de 465 et 342 Wh/kg, respectivement (voir Figure 4.5B).



Figure 4.5 : (A) Principe de fonctionnement d'une batterie LCO/[Li] en électrolyte aqueux^[23]. *(B) Performances en cyclage d'une batterie LFP/[Li] en électrolyte aqueux à une densité de courant de 100 mA/g*^[24].

2.1.4. Conclusion

Les batteries Li-ion aqueuses ont de nombreux avantages. Les sels de lithium utilisés sont abondants et bon marchés et les électrolytes obtenus ont une conductivité (environ 10⁻¹ S/cm) un à deux ordres de grandeur supérieure à celle des électrolytes organiques. Cela permet de travailler à très haut régime (jusqu'à 100C dans certains cas) et donc d'obtenir des densités de puissance particulièrement intéressantes (de l'ordre de 2000 à 6000 W/kg). De plus, ces électrolytes apportent de meilleures garanties de sécurité puisqu'ils ne sont pas inflammables et sont moins toxiques que les électrolytes organiques classiques.

Cependant, ces systèmes présentent en pratique des densités d'énergie bien inférieures aux batteries Li-ion organiques utilisées aujourd'hui (généralement 30 à 55 Wh/kg contre 90 à 280 Wh/kg), notamment à cause de leur tension délivrée qui est trop faible. Pour améliorer cette dernière, il faudrait pouvoir abaisser le potentiel de réduction de l'eau afin d'avoir accès à des matériaux insérant le lithium à des potentiels plus bas que 2,5–3 V *vs* Li/Li⁺. La dégradation de l'eau ne permettant pas la formation d'une couche de passivation, il faudrait développer des additifs se dégradant dans cette gamme de potentiel, solubles dans l'eau, et permettant la formation d'une SEI efficace.

2.2. Les électrolytes aqueux super-concentrés

Nous avons vu que le principal problème des électrolytes aqueux était leur fenêtre de stabilité électrochimique limitée, ce qui bride la tension délivrée et donc la densité d'énergie de ces systèmes. En 2015, Suo *et al.*^[25] ont donc développé un électrolyte aqueux super-concentré qui a une fenêtre de stabilité plus étendue, ce qui permet de faire cycler une batterie délivrant théoriquement une tension de 2,3 V.

2.2.1. Les « water-in-salt »

L'électrolyte développé par Suo *et al.* est constitué de LiTFSI dissous à une concentration de 21 mol/kg dans l'eau. Il a une conductivité de l'ordre de 10⁻² S/cm, ce qui est comparable aux électrolytes organiques classiques. Sa spécificité provient plutôt de sa concentration très élevée en sel. À partir d'une concentration de 5 mol/kg, la fraction volumique et massique de sel dépasse celle de l'eau. À 21 mol/kg, il n'y a plus que 2,6 molécules d'eau par ion Li⁺, ce qui permet à l'anion TFSI⁻ d'entrer dans la sphère de solvatation du cation (comme le prouvent les mesures en Raman et en RMN de l'oxygène effectuées par l'équipe de Suo). Des simulations de dynamique moléculaire montrent que la fraction d'eau libre n'est alors plus que de 15 % environ. Ce passage d'une configuration classique de « *salt-in-water* » à une configuration de « *water-in-salt* » (abrégé WIS par la suite) permet de considérablement augmenter la fenêtre de stabilité électrochimique de l'électrolyte, comme on peut le voir Figure 4.6. La réduction de l'eau en hydrogène n'intervient pas avant 1,9 V *vs* Li/Li⁺ et l'oxydation de l'eau n'est pas visible avant 5 V *vs* Li/Li⁺.



Figure 4.6 : Fenêtre de stabilité électrochimique de solutions de LiTFSI dans l'eau à différentes concentrations. Ces mesures ont été effectuées en voltamétrie cyclique sur des électrodes d'acier inoxydable à 10 mV/s avec une électrode de référence Aq/AqCl. Reproduit de Suo 2015^[25].

Les auteurs affirment qu'une couche de passivation est formée par réduction de l'anion TFSI à la surface de l'électrode, ce qui permet de retarder la réaction de réduction de l'eau. Des calculs de théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) prédisent qu'à ces concentrations, la réduction du TFSI peut se produire dès 2,9 V *vs* Li/Li⁺, ce qui conduirait à une SEI majoritairement composée de LiF. Cette hypothèse est confirmée par des mesures XPS et par des observations en microscopie électronique à

transmission couplée à l'EDX sur une anode après lithiation. Une étude de Dubouis *et al*.^[26] montre cependant que le mécanisme est légèrement plus complexe : l'eau est bien réduite avant le TFSI, ce qui génère des HO⁻ très réactifs qui vont ensuite venir dégrader les fonctions CF_3 du TFSI afin de former une couche de passivation composée de LiF et de CF_x .

Une batterie LMO/Mo₆S₈ a ensuite été assemblée en utilisant le WIS comme électrolyte et a été testée à 0,15 et 4,5 C. Cette batterie délivre une tension moyenne de 1,7 V environ (inférieure aux 2,3 V annoncés à cause de la modification de l'activité des ions en solution) et atteint une capacité initiale d'environ 50 mAh/g à bas régime et d'environ 35 mAh/g à haut régime. La rétention de capacité est de 78 % après 100 cycles à bas régime et de 68 % après 1000 cycles à haut régime. Le point mis en avant ici n'est pas tant les performances de cette batterie, qui n'utilise pas pleinement la fenêtre de stabilité de ce nouvel électrolyte, mais plutôt la possibilité inédite de former une SEI en électrolyte aqueux. Cela ouvre en effet de nouvelles perspectives et permet d'imaginer l'utilisation d'anodes jusque-là inaccessibles.

2.2.2. Les « water-in-bisalt »

Un an plus tard, la même équipe propose de dissoudre deux sels de lithium dans l'eau afin d'encore augmenter la concentration en lithium, et donc diminuer la quantité d'eau libre dans l'électrolyte^[27]. Ce « *water-in-bisalt* » (abrégé WIBS par la suite) est composé de LiTFSI dissous à 21 mol/kg dans l'eau dans lequel est dissous du LiOTf à 7 mol/kg, ce qui permet de descendre à un ratio Li⁺/H₂O de 1/2. La fenêtre de stabilité électrochimique de cet électrolyte est légèrement améliorée comparé aux WIS puisque le potentiel de réduction de l'eau passe de 1,9 V à 1,83 V *vs* Li/Li⁺.

Les auteurs comparent ensuite les performances électrochimiques d'une batterie LMO/TiO₂ avec un électrolyte WIS (LiTFSI à 21 mol/kg dans l'eau, voir Figure 4.7). Les nanoparticules d'anatase utilisées à l'anode étant connues pour leurs propriétés d'électrolyse de l'eau, elles sont recouvertes d'une couche nanométrique de carbone par réduction carbothermique afin de réduire leur activité catalytique et d'augmenter leur conductivité électronique (et sont alors désignées par c-TiO₂). Une augmentation de la cyclabilité est en effet observée Figure 4.7B. L'ajout d'un second sel permet à la fois une augmentation de l'efficacité coulombique du système (80 % contre 58 % au premier cycle puis 99 % contre 97 % après 100 cycles) ainsi qu'une meilleure rétention de capacité (environ 80 % contre 42 % après 100 cycles).


Figure 4.7 : Performances électrochimiques de batteries LMO/c-TiO₂ ou TiO₂ à 0,5 C entre 0,8 et 2,5 V. (A) Première charge-décharge d'une batterie LMO/c-TiO₂ dans un WIS (LiTFSI 21m) (en noir) et dans un WIBS (LiTFSI 21m + LiOTf 7m) (en bleu). (B) Stabilité en cyclage pour différentes combinaisons d'anode et d'électrolyte. Reproduit de Suo et al.^[27].

2.2.3. Les électrolytes hybrides aqueux/non-aqueux

Nous avons vu dans la partie précédente qu'une augmentation de la concentration en lithium de 7 mol/kg conduisait à un gain de seulement 0,1 V sur la fenêtre de stabilité. Cela laisse supposer qu'augmenter encore la concentration en sel ne permettra pas d'améliorer significativement ce paramètre. Wang *et al.*^[28] ont donc adopté une autre stratégie : ils ont développé une nouvelle classe d'électrolyte hybride présentant à la fois les caractéristiques des solvants aqueux et organique. En mélangeant à masse égale une solution de LiTFSI dans l'eau à 21 mol/kg avec une solution de LiTFSI dans le DMC à 9,25 mol/kg, ils obtiennent un électrolyte homogène, non-inflammable, et capable de former une couche de passivation composée de carbonates et de fluorures à la surface de l'anode.

L'électrolyte hybride aqueux/non-aqueux obtenu (abrégé HANE par la suite) a une conductivité de l'ordre de 4.10⁻³ S/cm à température ambiante et un nombre de transport du lithium (mesuré par RMN-PFG mais sans préciser les valeurs des coefficients de diffusion) de 0,65. Des simulations de dynamique moléculaire montrent la formation de complexes de coordination Li₂TFSI et Li₂DMC au sein de l'électrolyte ainsi qu'au niveau de l'interface avec l'anode, ce qui permettrait aux deux molécules de participer à la formation d'une SEI. Cette participation est mise en évidence expérimentalement par voltamétrie cyclique d'une électrode d'aluminium dans un montage à trois électrodes avec une contre-électrode en carbone activé et une électrode de référence Ag/AgCI. Lors du premier cycle, un pic de réduction apparait à 1,5 V vs Li/Li⁺ et disparait à partir du cinquième cycle, ce qui permet de repousser la limite de stabilité en réduction de l'électrolyte HANE jusqu'à 1 V vs Li/Li⁺. Ce pic correspond bien au potentiel de réduction de Li₂DMC prévu par les simulations numériques. La limite de stabilité en oxydation étant mesurée à 5,1 V vs Li/Li⁺ par voltamétrie cyclique sur une électrode de platine, la fenêtre de stabilité électrochimique de l'électrolyte HANE est donc de 4,1 V (voir Figure 4.8A).

Les auteurs ont ensuite tiré parti de cette fenêtre de stabilité étendue pour fabriquer une cellule LNMO/LTO. Cette cellule intégrant l'électrolyte HANE délivre une tension d'environ 3,1 V. Les capacités de décharge initiales de ce système sont de 163 mAh/g à C/2 et de 94 mAh/g à 6C. La cyclabilité est très bonne puisque la perte de capacité est de seulement 0,053 % par cycle à C/2 sur 200 cycles et de 0,024 % par cycle à 6C sur 1000 cycles (voir Figure 4.8 B et C). Ils ont également analysé par XPS la surface de l'électrode de LTO après lithiation afin de déterminer la composition de la couche de passivation. Ils montrent ainsi que l'extrême surface est surtout composée d'espèces carbonées résultant de la dégradation du DMC. Cependant, sous cette couche, un dépôt de LiF, qui provient de la dégradation du TFSI est aussi observé. Cela valide ainsi l'hypothèse de la formation d'une SEI en deux étapes, avec d'abord la dégradation du TFSI vers 2,5V vs Li/Li⁺, puis celle du DMC vers 1,5 V vs Li/Li⁺.



Figure 4.8 : (A) Fenêtre de stabilité électrochimique de l'électrolyte HANE (mélange à 1/1 massique d'une solution de LiTFSI dans le DMC et de LiTFSI 21m dans l'eau) (en noir) mesurée par voltamétrie cyclique à 5 mV/s sur une électrode d'aluminium en réduction et sur une électrode de platine en oxydation avec une électrode de carbone activé en contre et une électrode Ag/AgCI en référence. Les voltamétries cycliques du LTO (en rouge) et du LNMO (en bleu) ont été mesurées à 0,5 mV/s. (B) et (C) Performances en cyclage de cellules LTO/LNMO à C/2 et à 6 C. Reproduit de Wang et al.^[28].

2.2.4. Conclusion

Le développement de systèmes aqueux super-concentrés a effectivement permis d'augmenter la fenêtre de stabilité électrochimique de l'électrolyte et donc d'améliorer la tension délivrée par les batteries aqueuses. Cela s'explique notamment par la dégradation possible de l'anion TFSI à l'anode qui permet de former une couche de passivation composée surtout de LiF et de repousser la réaction de réduction de l'eau.

Le gain de performance apporté par la première génération de WIS (LiTFSI à 21 mol/kg) est cependant discutable (batterie LMO/Mo₆S₈ délivrant une tension de 1,7 V environ avec une capacité spécifique de 50 mAh/g à 0,15 C), notamment vis-à-vis du coût important du sel utilisé et de la quantité élevée qui est nécessaire. Le passage aux WIBS (LiTFSI à 21 mol/kg + LiOTf à 7 mol/kg) a permis l'utilisation d'électrodes négatives à base de TiO₂ avec de meilleures performances électrochimiques (batterie LMO/c-TiO₂ délivrant une tension de 2,1 V environ avec une capacité spécifique de 50 mAh/g à C/2 et une rétention de capacité supérieure aux systèmes WIS). Ce gain de performance se fait néanmoins au détriment du coût de l'électrolyte puisqu'on augmente encore la quantité de sel de lithium. Pour remédier à ces problèmes de coût et de toxicité, Lukatskaya *et al.*^[29] ont proposé un électrolyte WIS composé d'acétate de potassium à 32 mol/kg dans lequel est dissous de l'acétate de lithium à 8 mol/kg. L'électrolyte obtenu a une fenêtre de stabilité électrochimique comparable aux WIS présentés précédemment et permet de faire cycler une batterie LMO/c-TiO₂ délivrant une tension de 2,1 V environ avec une capacité delivrant une tension de 2,1 V environ avec une capacité de l'ordre de 40 à 50 mAh/g à C/2.

L'hybridation des systèmes aqueux et non-aqueux permet d'allier les bénéfices des deux mondes. La concentration élevée en LiTFSI permet en effet de rendre miscibles l'eau et le DMC, et donc de conjuguer la sécurité des électrolytes aqueux à la stabilité apportée par les électrolytes organiques. Les dégradations successives du TFSI et du DMC créent une couche de passivation composée de LiF et de carbonates qui permet de repousser la réaction de réduction de l'eau plus loin et donc d'augmenter la fenêtre de stabilité de l'électrolyte. Il est ainsi possible de faire cycler des batteries LNMO/LTO délivrant une tension de 3,1 V avec une capacité de 150 mAh/g environ à C/2.

2.3. Les séparateurs

Il y a relativement peu de travaux publiés récemment sur les séparateurs pour les batteries aqueuses. En l'absence de lithium métallique et de solvant inflammable, il y a moins de risques d'emballement et l'effet « shutdown » apporté par la structure particulière des séparateurs comme le Celgard est moins critique. Les séparateurs polymères utilisés dans le domaine des batteries Li-ion (polyéthylène et polypropylène principalement) ne possèdent généralement pas une assez bonne mouillabilité vis-à-vis des électrolytes aqueux. Il est donc nécessaire de les rendre plus hydrophiles en greffant des fonctions de type hydroxile, carbonyle, ou encore sulfonyle (par plasma ou par traitement chimique), ou en ajoutant des charges inorganiques^[30].

L'extrusion électro-assistée permet d'obtenir des membranes polymères extrêmement poreuses, ce qui est idéal dans le cadre d'une utilisation en tant que séparateur. Les membranes électrofilées à partir de PVDF et de ses copolymères ont une excellente affinité avec la plupart des solvants organiques et ont de très bonnes capacités de rétention de l'électrolyte, ce qui les place à la limite des électrolytes polymères gélifiés. De la même façon que ci-dessus, il est possible de rajouter des nanoparticules inorganiques dans la solution électrospinnée afin d'augmenter la prise en électrolyte et de rendre la membrane plus hydrophile^{[31],[32]}. De plus, ce procédé permet d'envisager des architectures originales comme le cœur-coquille, qui permet de retenir un composé dans les fibres dans le but de le relarguer de façon contrôlée. Liu *et al*.^[33] ont ainsi électrospinné des fibres cœurcoquille contenant de la triphénylphosphine, qui est un retardateur de flamme.

Cependant, les séparateurs fabriqués à parti de fibres de verre sont les plus utilisés dans les études sur les batteries aqueuses malgré leurs mauvaises propriétés mécaniques. Cela s'explique par leur disponibilité et leur faible coût. Nous allons donc comparer ces séparateurs en fibres de verre avec un séparateur hybride électrospinné dont la préparation a été décrite dans le Chapitre 3. L'électrolyte étudié sera l'électrolyte HANE décrit dans la partie 2.2.3. Il permet *a priori* de fabriquer des batteries aqueuses (et donc non inflammables) délivrant une tension supérieure à 3 V. Cependant, la grande quantité de LiTFSI utilisée augmente fortement son coût par rapport aux électrolytes aqueux classiques. La finesse des membranes préparées par électrospinning ainsi que leur très grande porosité permettent d'espérer une bonne imprégnation et donc de diminuer la quantité d'électrolyte nécessaire pour le bon fonctionnement du système, ce qui permettrait de réduire les coûts. Au vu de la morphologie des fibres, qui présentent des domaines de silice sur toute leur longueur, il est également possible d'utiliser des molécules possédant une fonction éthoxysilane afin de les immobiliser sur le séparateur. On peut ainsi imaginer le fonctionnaliser de façon à piéger des ions métalliques, par exemple.

La suite de ce chapitre sera dédiée à l'étude de l'imprégnation du séparateur hybride électrospinné par l'électrolyte hybride *water-in-salt*, puis à l'analyse des performances électrochimiques obtenues avec une cellule LMO/TiO₂.

3. Le couple séparateur-électrolyte

3.1. Rappel sur l'élaboration du séparateur

Le séparateur est une membrane composée de PVDF-HFP et de silice préparée par électrospinning de la même façon que dans la partie 2.4.2 du Chapitre 3. Le ratio massique entre le polymère fluoré et les précurseurs de silice est de 70/30. Les membranes font en moyenne 50 µm d'épaisseur et les fibres ont un diamètre moyen de 75 nm. La porosité, mesurée par imprégnation par le n-butanol, est de l'ordre de 90 %.

3.2. L'électrolyte hybride

L'électrolyte utilisé est un électrolyte aqueux super-concentré hybride dénommé HANE et décrit dans la partie 2.2.3. Il est composé d'un mélange à masse égale de LiTFSI à 21 mol/kg et d'une solution de LiTFSI dans le diméthyle carbonate (DMC) à 9,25 mol/kg (voir Figure 4.9). La composition moléculaire de cet électrolyte est donc de 1 Li/1,43 H₂O/0,55 DMC.



Figure 4.9 : L'eau et le DMC ne sont pas miscibles mais la concentration élevée en LiTFSI permet d'obtenir un mélange homogène. Reproduit de Wang et al.^[28]

La stabilité électrochimique de l'électrolyte est mesurée par Wang *et al.*^[28] par voltamétrie cyclique à 5 mV/s dans un montage à trois électrodes avec du carbone activé et Ag/AgCl respectivement en contre-électrode et en référence. La stabilité cathodique est évaluée à 1 V *vs* Li/Li⁺ avec une électrode d'aluminium tandis que la stabilité anodique est évaluée à 5,1 V *vs* Li/Li⁺ avec une électrode de platine. À 25°C, la conductivité ionique de l'électrolyte est de 4.10⁻³ S/cm et le nombre de transport du lithium, évalué par RMN à gradient de champ, est de 0,65.

3.3. Imprégnation du séparateur par l'électrolyte hybride water-in-salt

La mouillabilité du séparateur est un paramètre important. Elle peut être évaluée qualitativement en déposant une goutte d'électrolyte à la surface du séparateur et en regardant la

façon dont elle est absorbée. Moins la surface est mouillable, plus l'angle de contact (défini Figure 4.10) est grand.



Figure 4.10 : Définition de l'angle de contact ϑ *d'une goutte sur un solide.*

La mouillabilité de la membrane électrospinnée par l'électrolyte HANE a été évaluée de la façon décrite ci-dessus. On peut voir sur la Figure 4.11 que l'angle de contact initial est inférieur à 90° : la surface est donc bien mouillable. De plus, on note que la goutte est très rapidement absorbée puisqu'elle s'étale en moins d'une seconde (l'angle de contact devient nul). La membrane devenant transparente, on peut affirmer que la porosité est bien imprégnée dans toute l'épaisseur.



Figure 4.11 : Imprégnation d'un séparateur hybride électrospinné (épaisseur 40 μm) par l'électrolyte HANE en fonction du temps.

La rétention de l'électrolyte a été mesurée pour le séparateur électrospinné et le Whatman. La prise en électrolyte est donnée par $\frac{m_1-m_0}{m_0}$ avec m₁ la masse après imprégnation et m₀ la masse avant. Les séparateurs ont été pesés et leur épaisseur mesurée avant et après imprégnation. Sans surprise, la prise en électrolyte du Whatman est énorme car ce séparateur est très épais. La prise en électrolyte du séparateur hybride électrospinné atteint 430 % massique, ce qui est considérable au vu de sa faible épaisseur de 40 µm. L'utilisation de ce séparateur est donc bénéfique dans l'objectif de réduire la quantité d'électrolyte et de réduire les coûts associés.

	Séparateur électrospinné	Whatman
Épaisseur initiale (μm)	39,7 ± 0,6	680 ± 30
Épaisseur après imprégnation (µm)	44 ± 1	/
Prise en électrolyte (% massique)	430 ± 35	2080 ± 110
Rétention de l'électrolyte après 48 h (% massique)	270 ± 35	1570 ± 150

Tableau 4.2 : Rétention de l'électrolyte hybride water-in-salt par le séparateur électrospinné et par le Whatman. L'épaisseur après imprégnation du Whatman n'est pas donnée car la pression du pied à coulisse faisait visiblement sortir de l'électrolyte. Les moyennes et les écart-types ont été calculés sur cinq échantillons coupés sous la forme de disque de 16 mm de diamètre.

3.4. Test de flamme et de résistance en température

Comme affirmé dans la publication de Wang *et al.*, l'électrolyte hybride *water-in-salt* utilisé dans ce chapitre n'est pas inflammable : lorsqu'on met en contact un séparateur en fibre de verre imprégné dudit électrolyte avec une flamme, celui-ci s'évapore sans prendre feu. Bien que ce paramètre garantisse une partie de la sécurité de la batterie, la résistance au feu et à la température de nos séparateurs ont été évaluées. Ainsi, lorsque les séparateurs sont exposés à une flamme, le séparateur hybride électrospinné se rétracte puis fond, mais il ne prend pas feu (voir Figure 4.12), tout comme les séparateurs Whatman ou Celgard. Il est difficile de comparer les temps d'exposition des différents séparateurs car cela dépend fortement de la distance à la flamme.



Figure 4.12 : Photos du séparateur hybride électrospinné exposé à une flamme à différents instants.

Le séparateur hybride électrospinné a également été placé à l'étuve à 120°C pendant deux heures afin de voir s'il se contractait. Le résultat est négatif, ce dernier gardant même son intégrité après trente minutes à 150°C (température supérieure à la température de fusion du PVDF-HFP, qui est de 140°C environ) alors que le Celgard fond (voir Figure 4.13).



Figure 4.13 : Photos du séparateur hybride électrospinné après 2 h à 120°C et après 30 min à 150°C. À titre de comparaison, le Celgard a complètement fondu.

4. Performances électrochimiques d'un système LMO/TiO₂

L'objectif de cette partie est de comparer les performances en cyclage de notre séparateur hybride électrospinné avec celles d'un séparateur en fibres de verre Whatman (dont l'épaisseur varie entre 650 et 750 µm environ) dans le cadre de l'utilisation de l'électrolyte hybride de type *water-insalt* décrit précédemment. Pour ce faire, il a fallu dans un premier temps préparer les électrodes adéquates, puis les tester en configuration swagelok.

4.1. Choix et préparation des électrodes

4.1.1. Tests préliminaires

La stabilité de l'électrolyte hybride *water-in-salt* a été vérifiée par voltamétrie cyclique dans un montage à trois électrodes. L'électrode de travail est le collecteur de courant en aluminium et la contre électrode est faite de graphite. Nous avons choisi d'utiliser un fil d'argent comme pseudo électrode de référence plutôt qu'une électrode Ag/AgCl car nous avons constaté qu'un dépôt se formait sous cette dernière au cours des mesures. Le potentiel de repos du fil d'argent est de 0,166 V *vs* Ag/AgCl. Les mesures sont faites à 5 mV/s. La fenêtre de stabilité est ainsi évaluée à 5,5 V environ.



Figure 4.14 : Fenêtre de stabilité électrochimique de l'électrolyte hybride water-in-salt. Les voltamogrammes sont effectués à 5 mV/s sur des collecteurs de courant en aluminium avec une contre électrode en graphite et un fil d'argent en pseudo électrode de référence. La CV du TiO₂ sur FTO (en bleu) est effectuée à 10 mV/s tandis que celle du LMO sur FTO (en rouge) est effectuée à 1 mV/s, avec la même pseudo électrode de référence et une contre électrode de platine.

Afin de nous affranchir dans un premier temps des considérations liées au choix du liant polymère et du carbone nécessaires à l'élaboration d'une électrode, nous avons effectué les premiers tests en déposant les matériaux d'insertion sur du FTO. Les matériaux, formés par voie sol-gel, ont été déposés en couche fine par *dip coating*. Les voltamétries cycliques obtenues (voir Figure 4.14)

correspondent bien à la signature du TiO₂ et du LMO. Ayant la preuve que ces matériaux pouvaient insérer le lithium de façon réversible dans notre électrolyte hybride *water-in-salt*, nous avons préparé des électrodes de façon classique afin de pouvoir tester notre séparateur électrospinné hybride.

4.1.2. Préparation des électrodes

Les matériaux d'électrode choisis sont LiMn₂O₄ (fourni par Sigma) à la cathode et TiO₂ (anatase, de taille inférieure à 25 nm, fourni par Sigma) à l'anode. Le protocole de fabrication de l'électrode est le suivant. Le matériau actif est mélangé avec du noir de carbone acéthylène en proportion de 80:10 en masse pour le LMO et de 70:15 en masse pour le TiO₂. Le mélange est introduit dans un vibrobroyeur Retsch MM400 contenant une bille de zircone et fonctionnant à une fréquence de 20 Hz pendant cinq minutes. Cette étape permet d'obtenir un mélange homogène et reproductible. Le mélange est ensuite ajouté à une solution de PVDF-HFP dans la N-méthyl-2-pyrrolidone de façon à obtenir des ratios massiques LMO:CB:PVDF-HFP de 80:10:10 et TiO₂:CB:PVDF-HFP de 70:15:15. L'encre obtenue est placée sous agitation à chaud pendant trois heures. Sa viscosité est ajustée par ajout de solvant jusqu'à l'obtention d'une solution convenable. L'encre est ensuite étalée sur une feuille d'aluminium de 20 µm d'épaisseur à l'aide d'un applicateur de film. L'électrode est finalement séchée quelques minutes sous hotte puis quelques heures sous vide à 100°C. Les charges obtenues sont de l'ordre de 8 mg/cm² pour le LMO et de 4 mg/cm² pour le TiO₂.

Les électrodes ainsi fabriquées ont été testées en configuration pile-bouton face à une électrode de lithium avec un électrolyte LP30 (LiPF₆ à 1 mol/L dans un mélange EC/DMC) et un séparateur en fibres de verre type Whatman. Les galvanométries obtenues à température ambiante sont données dans la Figure 4.15. Les courants de charge/décharge ont été calculés à partir des capacités spécifiques théoriques des matériaux.

Le TiO₂ présente des plateaux d'insertion et de désinsertion du lithium à 1,7 et 1,9 V vs Li/Li⁺ à un régime de C/2 (courbes bleues Figure 4.15 A). La capacité de décharge du premier cycle à C/2 est de 185 mAh/g mais elle n'est pas stable : au quatrième cycle, elle est de 168 mAh/g. Le passage à un régime de charge/décharge de 1C (courbes rouges Figure 4.15 A) implique une diminution de la capacité à 138 mAh/g au premier cycle (98 mAh/g au quatrième).

Le LMO présente des doubles plateaux caractéristiques à 4 et 4,15 V vs Li/Li⁺ pour la charge et à 4,05 et 3,9 V vs Li/Li⁺ pour la décharge (courbes bleues Figure 4.15 B). Les capacités de charge sont largement supérieures aux capacités de décharge mais cette irréversibilité s'atténue au fur et à mesure des cycles. La capacité spécifique de décharge reste relativement constante à 59 mAh/g à C/2 et à C. Au vu des potentiels d'insertion respectifs des deux matériaux, nous nous attendons donc à ce que le couple LMO/TiO₂ délivre une tension légèrement supérieure à 2 V.

Chapitre 4 : Réalisation d'un séparateur hybride pour électrolyte aqueux super concentré



Figure 4.15 : (A) Cyclage d'une cellule TiO_2/Li avec un séparateur Whatman imprégné de LP30. (B) Cyclage d'une cellule LMO/Li avec un séparateur Whatman imprégné de LP30. En dégradé de bleu le régime de charge/décharge est de C/2, en dégradé de rouge de C. La teinte la plus foncée représente le premier cycle, la plus claire le quatrième.

Les électrodes de LMO et de TiO₂ fabriquées ici ne sont pas totalement optimisées : la capacité du TiO₂ baisse au fur et à mesure des cycles et la capacité spécifique du LMO est loin de sa capacité théorique. Nous avons essayé de changer de source de carbone et de modifier la technique de préparation de l'électrode (binder carboxyméthylcellulose dans l'eau, pâte de PTFE dans l'éthanol) sans amélioration notable. Nous n'avons cependant pas souhaité travailler outre mesure sur l'élaboration de ces électrodes, l'objectif étant ici de les tester avec un électrolyte de type *water-in-salt* hybride et de comparer les performances avec un séparateur type Whatman et notre séparateur hybride électrospinné.

4.2. Mesures galvanométriques

4.2.1. Comparaison entre le Whatman et le séparateur hybride électrospinné

Les mesures galvanométriques ont été effectuées en configuration swagelok (Figure 4.16). Les électrodes de LMO et de TiO₂ ainsi que le séparateur sont imprégnés quelques minutes dans l'électrolyte avant l'assemblage, qui se fait sous air. Le rapport massique LMO/TiO₂ a été fixé à 2/1. Les courants ont été calculés à partir de la capacité théorique du LMO, qui est de 148 mAh/g, et les capacités mesurées sont également normalisées à partir de la masse de LMO.



Figure 4.16 : Photographie du montage swagelok, des électrodes, et du séparateur Whatman utilisés.

Les cellules obtenues présentent un plateau de charge autour de 2,4 V et un plateau de décharge autour de 2,1 V comme on peut le voir Figure 4.17. Les tensions de fin de charge et de décharge sont respectivement fixées à 3,1 V et 0,8 V.



Figure 4.17 : Profils de charge/décharge à 2C de cellules LMO/TiO₂ avec un électrolyte hybride waterin-salt. En bleu le séparateur utilisé est un séparateur en fibres de verre de type Whatman ($e \approx 650$ -700 µm), en rouge il s'agit de notre séparateur hybride électrospinné (e = 48 µm). La teinte la plus foncée représente le premier cycle, la plus claire le dixième.

Les premières mesures sont effectuées à haut régime : des séries de dix cycles sont effectuées à 2C, 5C, 10C, puis de nouveau 2C (voir Figure 4.18). Pour les cellules fabriquées avec le séparateur type Whatman (en bleu sur la figure), les capacités atteintes après dix cycles sont respectivement de 63 mAh/g, 47 mAh/g, 35 mAh/g, et 52 mAh/g à 2C, 5C, 10C, puis de nouveau 2C. L'efficacité coulombique atteint 95 % à 2C et dépasse 98 % à 5C et 10C. Les capacités des cellules fabriquées avec notre séparateur hybride électrospinné sont supérieures : elles atteignent 71 mAh/g, 55 mAh/g, 41 mAh/g, puis 63 mAh/g dans les mêmes conditions. Leur efficacité coulombique est similaire à 5C et 10C mais elle est de l'ordre de 93 % à 2C. Pour les deux séparateurs étudiés, la capacité diminue au cours des cycles. Cela signifie que cette baisse est plutôt imputable aux électrodes, qui comme nous l'avons vu, ne sont pas parfaitement optimisées.



Figure 4.18 : Cyclage à différents régimes de cellules LMO/TiO₂ avec un électrolyte hybride water-insalt. En bleu le séparateur utilisé est un séparateur en fibres de verre de type Whatman ($e \approx 650$ -700 µm), en rouge il s'agit de notre séparateur hybride électrospinné (e = 55 µm).

Des mesures ont ensuite été effectuées dans les mêmes conditions mais sur cinquante cycles à des régimes de C/2, 2C, et 10C (voir Figure 4.19).



Figure 4.19 : Comparaison des performances en cyclage à différents régimes des cellules LMO/TiO₂ avec un électrolyte hybride water-in-salt. En bleu le séparateur utilisé est un séparateur en fibres de verre de type Whatman ($e \approx 650-700 \ \mu$ m), en rouge il s'agit de notre séparateur électrospinné. ($e(C/2) = 47 \ \mu$ m, $e(2C) = 61 \ \mu$ m, $e(10C) = 55 \ \mu$ m)

À un régime de C/2, l'efficacité de la cellule préparée avec le séparateur type Whatman ne dépasse pas 80 % et la rétention de capacité est de seulement 51 % après cinquante cycles. Le phénomène est légèrement différent avec notre séparateur puisque la capacité passe de 81 mAh/g à 40 mAh/g en seulement dix cycles avant de diminuer plus lentement jusque 15 mAh/g au bout de cinquante cycles. Le couple d'électrodes choisies ne permet visiblement pas un fonctionnement optimal à bas régime. Au vu de la faible efficacité coulombique, l'électrolyte hybride *water-in-salt* est dégradé aux électrodes. Le passage à un régime de 2C permet de passer à des efficacités de 94 % pour les deux séparateurs. La cellule préparée à partir du Whatman a une capacité initiale de 66 mAh/g et une rétention après cinquante cycles de 65 %, tandis que celle préparée à partir du séparateur électrospinné a une capacité initiale plus élevée de 76 mAh/g mais une rétention de 65 % également.

Le passage à un régime de 10C a des conséquences similaires. L'efficacité coulombique atteint 99 % pour les deux séparateurs. La capacité initiale de la cellule préparée à partir du séparateur électrospinné est encore une fois supérieure à celle préparée à partir du Whatman (67 mAh/g contre 62 mAh/g) et a également une meilleure rétention de capacité après cinquante cycles (70 % contre 56 %). Les capacités mesurées Figure 4.19 sont légèrement différentes de celles Figure 4.18 car ce sont deux séries d'électrodes différentes qui ont été utilisées.

Les cellules LMO/TiO₂ en électrolyte hybride *water-in-salt* délivrent environ 2,1 V. Elles fonctionnent mieux à haut régime (supérieur ou égal à 2C) car cela permet de limiter la dégradation de l'électrolyte.

L'utilisation de notre séparateur hybride électrospinné à la place d'un séparateur en fibres de verre (Whatman) permet d'améliorer la capacité spécifique initiale des cellules, qui atteint ainsi 67 mAh/g à 10C, ainsi que la rétention de capacité, qui est de 70 % au même régime (contre 62 mAh/g et 56 % pour le whatman).

4.2.2. Mesure de la pression interne pendant le cyclage

Afin de vérifier que la faible efficacité coulombique était bien due à une dégradation de l'électrolyte, la pression a été enregistrée pendant le cyclage d'une cellule LMO/TiO₂ à un régime de 2C. Cette mesure a été faite au Collège de France avec l'aide de Manel Ben Osman (LCMCP). Une swagelok a été préparée dans les mêmes conditions que précédemment sauf que cette dernière intègre un capteur de pression. Le gaz utilisé dans notre cas est l'azote, qui est introduit de façon à atteindre une pression de 1 bar environ.



Figure 4.20 : Mesure de la pression interne de la swagelok pendant le cyclage d'une cellule LMO/TiO₂ dans un électrolyte hybride water-in-salt avec un séparateur Whatman à 2C. Le potentiel de la cellule est tracé en noir, la pression est en rouge.

On peut voir que pendant les trois heures de repos, la pression (en rouge Figure 4.20) diminue légèrement mais que dès que les cycles commencent, elle augmente de façon continue. Nous pouvons donc affirmer qu'un gaz est produit au cours du cyclage, sans doute à cause de la dégradation de l'électrolyte. Le couplage de cette technique à une analyse du gaz produit nous permettrait d'avoir plus d'informations sur ce qui arrive à l'électrolyte, même s'il est d'ores et déjà possible d'émettre l'hypothèse qu'il s'agit de la réaction d'évolution de l'hydrogène.

4.2.3. Comportement en puissance

Afin de comparer le comportement en puissance des cellules fabriquées à l'aide des deux séparateurs, une étude du C-rate a été effectuée. Cela consiste à décharger de façon successive la cellule à des régimes décroissants en laissant un temps de repos entre chaque décharge. Après deux cycles à C/2 entre 0,8 et 3,1 V la cellule est chargée à C/2 jusque 3,1 V. Des décharges successives jusque 0,8 V sont ensuite effectuées à des régimes décroissants (10C puis 5C, 2C, C, C/2) avec trois heures de relaxation entre chaque.



Figure 4.21 : Comparaison du C-rate des systèmes LMO/TiO₂ avec un séparateur en fibres de verre (en bleu) et notre séparateur hybride électrospinné (en bleu, $e = 58 \mu m$)). Après deux cycles à C/2 entre 0,8 et 3,1 V la batterie est chargée à C/2 jusque 3,1 V. Des décharges successives jusque 0,8 V sont ensuite effectuées à des régimes décroissants (10C puis 5C, 2C, C, C/2) avec trois heures de relaxation entre chaque.

Pour la cellule fabriquée à partir du séparateur type Whatman (en bleu Figure 4.21), l'intégralité de la capacité de décharge (51 mAh/g) est récupérée à 10C. Pour celle fabriquée à partir de notre séparateur hybride électrospinné (en rouge), une capacité de décharge de 57 mAh/g est récupérée à 10C, puis une capacité additionnelle de 7 mAh/g est récupérée à 5C. Cela confirme que cet électrolyte est compatible avec des applications de puissance et que notre séparateur permet d'atteindre des performances supérieures à celles du Whatman et comparables aux systèmes aqueux présentés dans la littérature (voir Figure 4.22).



Figure 4.22 : Diagramme de Ragone de différents systèmes aqueux reportés dans la littérature. En rouge et en bleu sont indiquées les performances de nos systèmes LMO/TiO2 préparés avec notre séparateur hybride électrospinné et l'électrolyte hybride water-in-salt. Les masses prises en compte sont celles des matériaux actifs, du carbone, et du liant pour les deux électrodes. La figure est reproduite de Yang et al.^[34]

5. Conclusion et perspectives

Au vu des problèmes de sécurité liés à l'inflammabilité des électrolytes organiques utilisés dans les batteries Li-ion, les systèmes aqueux sont l'objet d'un intérêt grandissant. En effet, les électrolytes aqueux utilisent des sels moins onéreux et moins toxiques et ils peuvent atteindre des conductivités un à deux ordres de grandeur supérieures à celles des électrolytes organiques classiques. Cela permet notamment de considérablement augmenter les régimes de charge et de décharge des batteries. Le problème principal de ces électrolytes aqueux est leur fenêtre de stabilité électrochimique limitée par les réactions d'évolution de l'oxygène et de l'hydrogène. Ce n'est pas gênant pour l'électrode positive où les matériaux d'insertion sont les mêmes que ceux utilisés pour les batteries Li-ion organiques, mais cela limite le choix pour l'électrode négative. Les matériaux utilisés sont généralement des oxydes de vanadium ou de molybdène ou encore des NASICONs, qui insèrent le lithium entre 2 et 3 V *vs* Li/Li⁺. Ce potentiel d'insertion élevé de l'électrode négative limite fortement la tension délivrée par la batterie (qui est généralement de l'ordre de 1,5 V), et donc les densités d'énergie et de puissance.

En 2015, Suo *et al.* ont proposé un électrolyte aqueux super-concentré appelé *water-in-salt*. Cet électrolyte, composé de LiTFSI dissous à 21 mol/kg, permet d'étendre la fenêtre de stabilité électrochimique jusqu'à 1,9 V *vs* Li/Li⁺ et de fabriquer des batteries LMO/Mo₆S₈ délivrant une tension de 2 V environ. La concentration extrêmement élevée en sel de lithium permet de former une couche de passivation à la surface de l'électrode négative en dégradant le TFSI selon un mécanisme encore discuté. Ces systèmes super-concentrés ont ensuite été améliorés en diminuant encore la quantité d'eau par l'ajout d'un second sel de lithium (comme LiOTf) ou d'un second solvant. C'est cette solution que nous avons choisi de privilégier dans ces travaux de thèse.

L'électrolyte hybride aqueux/non-aqueux utilisé ici est composé d'un mélange à masses égales de LiTFSI à 21 mol/kg dans l'eau avec une solution de LiTFSI à 9,25 mol/kg dans le DMC. L'incorporation de ce solvant organique permet d'étendre la fenêtre de stabilité électrochimique jusque 1 V vs Li/Li⁺ environ car il participe à la formation d'une SEI. Le mélange reste néanmoins ininflammable, ce qui est l'avantage principal des électrolytes aqueux.

Nous avons ensuite étudié l'utilisation de cet électrolyte avec un séparateur hybride PVDF-HFP/silice électrospinné. Ce séparateur étant extrêmement poreux et mouillable par l'électrolyte, il permet de réduire la quantité d'électrolyte nécessaire au fonctionnement de la batterie par rapport à un séparateur en fibres de verre de type Whatman (d'une épaisseur de l'ordre de 700 µm). Cela permet de réduire les coûts associés, le LiTFSI étant relativement onéreux. De plus, la finesse de ce séparateur (de l'ordre de 50 µm dans cette étude mais elle peut encore être réduite) est intéressante dans

l'optique d'augmenter la densité volumique des batteries et d'améliorer leur flexibilité. Il s'avère également que le séparateur électrospinné est ininflammable et stable jusqu'à au moins 150°C.

Afin de tester notre séparateur en batterie nous avons mis au point des électrodes à base de LMO et de TiO₂. Ces électrodes ne sont pas du tout optimisées en termes de capacité et de cyclabilité mais elles nous permettent de comparer notre séparateur hybride électrospinné avec un séparateur type Whatman. Les batteries LMO/TiO₂ ainsi obtenues délivrent une tension de 2,1 V environ à 2C et atteignent une capacité initiale de 76 mAh/g avec le séparateur électrospinné. L'efficacité à ce régime est de 94 % et la rétention de capacité de 65 %, ce qui pourrait sans doute être amélioré en optimisant les électrodes. Les cellules LMO/TiO₂ fonctionnent mieux à haut régime qu'à bas régime car nous n'avons pas réussi à complètement passiver la surface de TiO₂, ce qui fait que l'électrolyte se dégrade au fur et à mesure des cycles. Cela pourrait être amélioré en modifiant la formulation de l'électrode ou en recouvrant la surface des nanoparticules par une couche de carbone. Notre système est donc surtout adapté à des applications de puissance puisque la capacité atteinte à 10C est de 67 mAh/g, avec une rétention de capacité de 70 % et une efficacité de 99 %.

Les prochaines étapes de ce travail sont de comparer les performances de notre séparateur hybride électrospinné avec d'autres séparateurs polymères d'épaisseur similaire, tel que le Celgard-Al₂O₃. Avant de s'y intéresser il conviendrait d'optimiser la préparation des électrodes afin de garantir des performances maximales et reproductibles. Le recouvrement des nanoparticules de TiO₂ par une fine couche de carbone devrait notamment permettre de limiter la réaction d'évolution de l'hydrogène et faciliter la formation d'une SEI. Il est également envisageable de remplacer le TiO₂ par du LTO (lui aussi protégé par du carbone), qui n'est pas connu comme étant un catalyseur de la réaction d'évolution de l'hydrogène, et le LMO par du LNMO afin d'augmenter la puissance délivrée.

Références bibliographiques

- Li, W.; R. Dahn, J. Lithium-Ion Cells with Aqueous Electrolytes. J. Electrochem. Soc. 1995, 142 (6), 1742.
- (2) Zeng, X.; Hao, J.; Wang, Z.; Mao, J.; Guo, Z. Recent Progress and Perspectives on Aqueous Zn-Based Rechargeable Batteries with Mild Aqueous Electrolytes. *Energy Storage Mater.* 2019, 20, 410–437.
- (3) Mi, C. H.; Zhang, X. G.; Li, H. L. Electrochemical Behaviors of Solid LiFePO4 and Li0.99Nb0.01FePO4 in Li2SO4 Aqueous Electrolyte. *J. Electroanal. Chem.* **2007**, *602* (2), 245–254.
- (4) Linden, D.; Reddy, T. B. *Handbook of Batteries*; McGraw-Hill: New York, N.Y., 2002.
- (5) Tian, L.; Yuan, A. Electrochemical Performance of Nanostructured Spinel LiMn2O4 in Different Aqueous Electrolytes. *J. Power Sources* **2009**, *192* (2), 693–697.
- (6) Wang, Y.; Luo, J.; Wang, C.; Xia, Y. Hybrid Aqueous Energy Storage Cells Using Activated Carbon and Lithium-Ion Intercalated Compounds. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153* (8), A1425.
- (7) Wang, H.; Huang, K.; Zeng, Y.; Zhao, F.; Chen, L. Stabilizing Cyclability of an Aqueous Lithium-Ion Battery LiNi1/3Mn1/3Co1/3O2 /LixV2O5 by Polyaniline Coating on the Anode. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2007**, *10* (9), A199.
- (8) He, P.; Liu, J. L.; Cui, W. J.; Luo, J. Y.; Xia, Y. Y. Investigation on Capacity Fading of LiFePO4 in Aqueous Electrolyte. *Electrochim. Acta* **2011**, *56* (5), 2351–2357.
- (9) Tang, W.; Zhu, Y.; Hou, Y.; Liu, L.; Wu, Y.; Loh, K. P.; Zhang, H.; Zhu, K. Aqueous Rechargeable Lithium Batteries as an Energy Storage System of Superfast Charging. *Energy Environ. Sci.* 2013, 6 (7), 2093–2104.
- (10) Tang, W.; Liu, L. L.; Tian, S.; Li, L.; Yue, Y. B.; Wu, Y. P.; Guan, S. Y.; Zhu, K. Nano-LiCoO2 as Cathode Material of Large Capacity and High Rate Capability for Aqueous Rechargeable Lithium Batteries. *Electrochem. commun.* **2010**, *12* (11), 1524–1526.
- (11) Tang, W.; Tian, S.; Liu, L. L.; Li, L.; Zhang, H. P.; Yue, Y. B.; Bai, Y.; Wu, Y. P.; Zhu, K. Nanochain LiMn2O4 as Ultra-Fast Cathode Material for Aqueous Rechargeable Lithium Batteries. *Electrochem. commun.* **2011**, *13* (2), 205–208.
- (12) Qu, Q.; Fu, L.; Zhan, X.; Samuelis, D.; Maier, J.; Li, L.; Tian, S.; Li, Z.; Wu, Y. Porous LiMn2O4 as Cathode Material with High Power and Excellent Cycling for Aqueous Rechargeable Lithium Batteries. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4* (10), 3985–3990.
- (13) He, P.; Zhang, X.; Wang, Y.-G.; Cheng, L.; Xia, Y.-Y. Lithium-Ion Intercalation Behavior of LiFePO4 in Aqueous and Nonaqueous Electrolyte Solutions. *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155* (2), A144–A150.
- (14) Li, W.; Dahn, J. R.; Wainwright, D. S. Rechargeable Lithium Batteries with Aqueous Electrolytes. *Science* **1994**, *264* (5162), 1115 LP 1118.
- (15) Xu, Y.; Zheng, L.; Xie, Y. From Synthetic Montroseite VOOH to Topochemical Paramontroseite VO2 and Their Applications in Aqueous Lithium Ion Batteries. *Dalt. Trans.* **2010**, *39* (44), 10729– 10738.
- (16) Li, H.; He, P.; Wang, Y.; Hosono, E.; Zhou, H. High-Surface Vanadium Oxides with Large Capacities for Lithium-Ion Batteries: From Hydrated Aerogel to Nanocrystalline VO2(B), V6O13

and V2O5. J. Mater. Chem. 2011, 21 (29), 10999–11009.

- (17) Stojković, I.; Cvijetićanin, N.; Mentus, S. Improvement of the Cycle Life of Composite Xerogel V2O5/C in Aqueous LiNO3 Solution by Addition of Vinylene Carbonate. *Russ. J. Phys. Chem. A* 2011, *85* (13), 2344–2348.
- (18) Wang, G.; Fu, L.; Zhao, N.; Yang, L.; Wu, Y.; Wu, H. An Aqueous Rechargeable Lithium Battery with Good Cycling Performance. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2007**, *46* (1-2), 295–297.
- (19) Tang, W.; Liu, L.; Tian, S.; Li, L.; Yue, Y.; Wu, Y.; Zhu, K. Aqueous Supercapacitors of High Energy Density Based on MoO3 Nanoplates as Anode Material. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (36), 10058– 10060.
- (20) Tang, W.; Gao, X.; Zhu, Y.; Yue, Y.; Shi, Y.; Wu, Y.; Zhu, K. A Hybrid of V2O5 Nanowires and MWCNTs Coated with Polypyrrole as an Anode Material for Aqueous Rechargeable Lithium Batteries with Excellent Cycling Performance. J. Mater. Chem. 2012, 22 (38), 20143.
- (21) Tang, W.; Liu, L.; Zhu, Y.; Sun, H.; Wu, Y.; Zhu, K. An Aqueous Rechargeable Lithium Battery of Excellent Rate Capability Based on a Nanocomposite of MoO3 Coated with PPy and LiMn2O4. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5* (5), 6909–6913.
- (22) Liu, X.-H.; Saito, T.; Doi, T.; Okada, S.; Yamaki, J. Electrochemical Properties of Rechargeable Aqueous Lithium Ion Batteries with an Olivine-Type Cathode and a Nasicon-Type Anode. *J. Power Sources* **2009**, *189* (1), 706–710.
- (23) Wang, X.; Qu, Q.; Hou, Y.; Wang, F.; Wu, Y. An Aqueous Rechargeable Lithium Battery of High Energy Density Based on Coated Li Metal and LiCoO2. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (55), 6179– 6181.
- (24) Hou, Y.; Wang, X.; Zhu, Y.; Hu, C.; Chang, Z.; Wu, Y.; Holze, R. Macroporous LiFePO4 as a Cathode for an Aqueous Rechargeable Lithium Battery of High Energy Density. J. Mater. Chem. A 2013, 1 (46), 14713–14718.
- (25) Suo, L.; Borodin, O.; Gao, T.; Olguin, M.; Ho, J.; Fan, X.; Luo, C.; Wang, C.; Xu, K. "Water-in-Salt" Electrolyte Enables High-Voltage Aqueous Lithium-Ion Chemistries. *Science* 2015, 350 (6263), 938–943.
- (26) Dubouis, N.; Lemaire, P.; Mirvaux, B.; Salager, E.; Deschamps, M.; Grimaud, A. The Role of the Hydrogen Evolution Reaction in the Solid–Electrolyte Interphase Formation Mechanism for "Water-in-Salt" Electrolytes. *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11* (12), 3491–3499.
- (27) Suo, L.; Borodin, O.; Sun, W.; Fan, X.; Yang, C.; Wang, F.; Gao, T.; Ma, Z.; Schroeder, M.; von Cresce, A.; et al. Advanced High-Voltage Aqueous Lithium-Ion Battery Enabled by "Water-in-Bisalt" Electrolyte. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2016**, *55* (25), 7136–7141.
- Wang, F.; Borodin, O.; Ding, M. S.; Gobet, M.; Vatamanu, J.; Fan, X.; Gao, T.; Edison, N.; Liang, Y.; Sun, W.; et al. Hybrid Aqueous/Non-Aqueous Electrolyte for Safe and High-Energy Li-Ion Batteries. *Joule* 2018, 2 (5), 927–937.
- (29) Lukatskaya, M. R.; Feldblyum, J. I.; Mackanic, D. G.; Lissel, F.; Michels, D. L.; Cui, Y.; Bao, Z. Concentrated Mixed Cation Acetate "Water-in-Salt" Solutions as Green and Low-Cost High Voltage Electrolytes for Aqueous Batteries. *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11* (10), 2876–2883.
- (30) Zhang, S. S. A Review on the Separators of Liquid Electrolyte Li-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2007**, *164* (1), 351–364.
- (31) Kim, Y.-J.; Ahn, C. H.; Lee, M. B.; Choi, M.-S. Characteristics of Electrospun PVDF/SiO2 Composite Nanofiber Membranes as Polymer Electrolyte. *Mater. Chem. Phys.* **2011**, *127* (1), 137–142.

- (32) Zhang, F.; Ma, X.; Cao, C.; Li, J.; Zhu, Y. Poly(Vinylidene Fluoride)/SiO2 Composite Membranes Prepared by Electrospinning and Their Excellent Properties for Nonwoven Separators for Lithium-Ion Batteries. J. Power Sources **2014**, 251, 423–431.
- (33) Liu, K.; Liu, W.; Qiu, Y.; Kong, B.; Sun, Y.; Chen, Z.; Zhuo, D.; Lin, D.; Cui, Y. Electrospun Core-Shell Microfiber Separator with Thermal-Triggered Flame-Retardant Properties for Lithium-Ion Batteries. *Sci. Adv.* **2017**, *3* (1), e1601978.
- (34) Yang, C.; Ji, X.; Fan, X.; Gao, T.; Suo, L.; Wang, F.; Sun, W.; Chen, J.; Chen, L.; Han, F.; et al. Flexible Aqueous Li-Ion Battery with High Energy and Power Densities. *Adv. Mater.* **2017**, *29* (44), 1701972.

Conclusion générale

Afin de remédier au problème d'inflammabilité des électrolytes organiques utilisés dans le domaine du lithium ion nous avons développé un électrolyte solide hybride. Celui-ci est composé pour la partie organique de deux polymères commerciaux : le PEO et le PVDF-HFP. Le premier a été choisi pour ses propriétés reconnues de conduction du lithium et le second pour ses propriétés mécaniques supérieures, surtout à haute température lorsque le PEO est dans un état fondu. Le sel utilisé tout au long de l'étude est le LiTFSI, qui a d'excellente propriété de dissociation. Concernant la partie inorganique, nous avons choisi de mettre en œuvre la voie sol-gel afin de former un réseau de silice *in situ*. L'objectif est de renforcer mécaniquement l'électrolyte tout en améliorant sa conductivité. L'immobilisation du cation d'un liquide ionique sur ce réseau a pour but d'encore améliorer la conductivité tout en augmentant le nombre de transport du lithium. Enfin, nous avons travaillé sur la microstructure de l'électrolyte en proposant deux procédés de mise en forme : la coulée-évaporation et l'extrusion électro-assistée suivie d'une étape d'imprégnation.

Le Chapitre 2 est consacré à l'étude des électrolytes préparés par coulée-évaporation et à l'influence des différentes parties (concentration en LiTFSI, introduction du réseau inorganique, fonctionnalisation par l'imidazolium-TFSI) sur leurs propriétés physico-chimiques et électrochimiques. L'électrolyte donnant les meilleurs résultats est celui composé du mélange des deux polymères, de LiTFSI, et du réseau de silice. La cristallinité du PEO y est quasiment nulle grâce à l'ajout du LiTFSI. La membrane a un comportement ductile et mou (E ≈ 35 MPa à 30°C et 11 MPa à 80°C), elle peut supporter de très grandes élongations. L'ajout du réseau inorganique ne semble pas apporter de renforcement mécanique car celles-ci sont principalement assurées par le polymère fluoré. Par contre, il permet d'améliorer la conductivité ionique de l'électrolyte (surtout à basse température) en créant de nouveaux chemins de diffusion. La conductivité atteinte est ainsi de l'ordre de **10⁻⁴ S/cm à 80°C**. L'électrolyte étant compatible avec des électrodes de lithium et de LiFePO4, des tests de galvanométrie ont été effectués sur des pilesbouton à 80°C. Pour des régimes de charge/décharge de C/20, l'intégralité de la capacité de l'électrode semble être exploitée. Cependant, la rétention de capacité n'est plus que de 60 % à C/10, puis 20 % à **C/5.** Les difficultés observées à « haut régime » peuvent s'expliquer par la conductivité relativement basse de l'électrolyte (elle est un ordre de grandeur en-dessous de la littérature) et par un coefficient de diffusion du lithium relativement faible lui aussi (D(⁷Li) ≈ 7.10⁻¹³ m²/s à 80°C, soit un ordre de grandeur en-dessous de la littérature là encore). Ces valeurs peuvent s'expliquer par la présence importante de PVDF-HFP, qui ne participe pas à la conduction. La fonctionnalisation du réseau de silice par l'imidazolium possédant une fonction éthoxysilane ne permet pas d'améliorer les performances de l'électrolyte car il semble que le couple imidazolium-TFSI interagit préférentiellement avec les domaines HFP du polymère fluoré et

n'interagit donc pas avec le PEO et le lithium. Nous atteignons donc ici les limites de notre système et du procédé de mise en forme par coulée-évaporation, qui laisse les différents constituants s'auto-organiser.

Le Chapitre 3 est dédié à l'introduction d'une micro-structuration par extrusion électro-assistée et à ses conséquences sur les propriétés de l'électrolyte. Nous avons choisi de découpler les propriétés mécaniques des propriétés de conduction du lithium. Un squelette hybride mélangeant PVDF-HFP et silice préparée in situ par voie sol gel a ainsi été électrofilé puis la porosité a été remplie par un mélange de PEO (M_n = 20 000 g/mol) et de LiTFSI. Le liquide ionique possédant une fonction éthoxysilane utilisé dans le Chapitre 2 a également été utilisé ici afin de fonctionnaliser les fibres. Les membranes hybrides électrospinnées sont constituées d'un tapis de fibres non orientées de 75 nm de diamètre environ, avec une porosité de l'ordre de 88 %. Une fois imprégnée par le mélange P(EO)₂₀-LiTFSI, les électrolytes atteignent une conductivité de 5.10⁻⁴ S/cm à 80°C, ce qui est cinq fois supérieur aux systèmes préparés par coulée évaporation. Le nombre de transport mesuré par la méthode de Bruce Vincent s'élève à 0,3 à 80°C, ce qui est sensiblement plus élevé que pour les systèmes préparés par coulée-évaporation mais mériterait d'être confirmé par RMN-PFG. Ces propriétés supérieures se retrouvent dans les mesures galvanométriques : des capacités de rétention supérieures à 80 % sont observées jusqu'à des régimes de charge/décharge de C/3 à 80°C, malgré l'apparente formation de dendrites. Cette amélioration générale des performances peut s'expliquer par la plus grande proportion de PEO par rapport aux systèmes préparés par coulée-évaporation, par la formation d'une meilleure interface avec le lithium, mais aussi peut être par la création de chemins de conduction privilégiés le long des fibres hybrides.

Ce travail sur les électrolytes solides pourrait être amélioré sur plusieurs points. Concernant les électrolytes préparés par coulée-évaporation, il faudrait augmenter la part de PEO par rapport au PVDF-HFP afin d'essayer d'améliorer les performances générales. L'utilisation de la RMN du solide ou encore du SAXS devrait donner des informations supplémentaires sur les interactions entre les différents composants et sur la structure de l'électrolyte. Concernant les électrolytes préparés par « électrospinning » puis imprégnation, il faudrait travailler sur le squelette afin de comprendre sa participation aux mécanismes de conduction, mais aussi sur la phase conductrice afin d'améliorer les performances globales (en introduisant un plastifiant par exemple). Enfin, une fonctionnalisation par d'autres types de molécules permettrait de donner un rôle supplémentaire à l'électrolyte.

Dans le Chapitre 4, nous avons utilisé ces membranes hybrides « électrospinnées » en tant que séparateurs pour des électrolytes liquides hybrides de type *water-in-salt* (mélange à masse égale de LiTFSI à 21 mol/kg dans l'eau avec une solution de LiTFSI à 9,25 mol/kg dans le DMC, abrégé HANE). Cet

Conclusion générale

électrolyte a pour avantage d'être **non inflammable** et d'avoir une fenêtre de stabilité électrochimique s'étendant théoriquement de 1 à 5,1 V vs Li/Li⁺ grâce à la formation d'une SEI par décomposition du DMC et du TFSI. Les membranes hybrides « électrospinnées » ont de **bonnes propriétés de mouillage et de rétention (prise initiale en masse d'électrolyte de 430 % et rétention 270 % après 48 h)**, ce qui permet de réduire la quantité d'électrolyte nécessaire au bon fonctionnement de la batterie, et donc de réduire les couts associés. Elles ont été utilisées dans un système d'électrodes LMO/TiO₂ délivrant une tension de 2 V environ et ont donné des résultats satisfaisants à haut régime (**67 mAh/g**LMO **à 10C, avec une rétention de 70 % après 50 cycles et une efficacité de 99 %**).

Avant de comparer les performances de notre séparateur hybride « électrospinné » à des séparateurs similaires (de type Celgard-Al₂O₃), il faudrait optimiser la préparation des électrodes afin d'obtenir des performances semblables à ce qui est présenté dans la littérature (i.e. des capacités proches de la valeur théorique même à bas régime). De la même façon que pour les électrolytes polymères solides, l'introduction d'une fonctionnalisation de la silice pourrait permettre de donner un nouveau rôle au séparateur.

ANNEXES

Table des matières

1.	Liste	e des abréviations	208
2.	Proc	duits chimiques utilisés	209
	2.1.	Références	209
	2.2.	Fiche produit du PVDF-HFP de Solvay	210
3.	Tech	nniques de caractérisation	210
	3.1.	DSC	210
	3.2.	DMA	210
	3.3.	Tests de traction	211
	3.4.	Synthèse micro-onde	211
	3.5.	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	211
	3.6.	Montage des piles-bouton	211
	3.7.	Mesures électrochimiques	211
	3.8.	Mesures de conductivité ionique	211
	3.9.	Microscopie électronique à balayage	212
	3.10.	Appareil d'électrospinning	212
	3.11.	Mesures RMN	212
	3.12.	Analyse RMN ¹ H du liquide ionique	213

1. Liste des abréviations

ATG	Analyse thermogravimétrique
CPE	Constant Phase Element
DEC	Carbonate de diéthyle
DFT	Density Functional Theory
DMA	Analyse Mécanique Dynamique (Dynamic Mechanical Analysis)
DMC	Carbonate de diméthyle
DMF	N,N-diméthylformamide
DSC	Calorimétrie Différentielle à Balayage (Differential Scanning Calorimetry)
E	Module d'Young
E'	Module de conservation
E''	Module de perte
Ea	Energie d'activation
EC	Carbonate d'éthylène
EDX	Énergie Dispersive de rayons X
EMC	Carbonate d'éthyle-méthyle
ES	Membrane hybride PVDF-HFP/silice électrospinnée
ES-f	Membrane hybride PVDF-HFP/silice fonctionnalisée électrospinnée
FSI	Bis(fluorosulfonyl)imide
GPE	Gel Polymer Electrolyte
HANE	Hybrid Aqueous/Non-aqueous Electrolyte
LCO	LiCoO ₂
LFP	LiFePO ₄
LIPON	Lithium phosphorous oxy-nitride
LISICON	Lithium Super Ionic CONductor
LLZO	$Li_7La_3Zr_2O_{12}$
LMO	LiMn ₂ O ₄
LNMO	LiNi _{0,5} Mn _{1,5} O ₄
LTO	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂
NCA	LiNi _{0,8} Co _{0,15} Al _{0,05} O ₂
NMC	LiNi _{0,33} Mn _{0,33} Co _{0,33} O ₂
OCV	Open Circuit Voltage
PAN	polyacrylonitrile
PC	Carbonate de propylène
PE	polyéthylène
PEO	poly(oxyde d'éthylène)
PFG	Pulse Field Gradient
PMMA	polyméthacrylate de méthyle
PP	polypropylène
PS	polystyrène
PVA	poly(acétate de vinyle)
PVC	poly(chlorure de vinyle)
PVDF	polyfluorure de vinylidène
PVDF-HFP	poly(fluorure de vinylidène-co-hexafluoropropylène)
RH	Relative Humidity
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
RTIL	Room Temperature Ionic Liquid

SEI	Solid Electrolyte Interphase
SN	succinonitrile
SPE	Solid Polymer Electrolyte
TEOS	Tétraéthoxysilane
T _f	Température de fusion
TFSI	bis(trifluorométhanesulfonyl)imide
Tg	Température de transition vitreuse
THF	Tétrahydrofurane
Tα	Température de transition vitreuse mesurée par DMA
WIBS	water-in-bisalt
WIS	water-in-salt
ΔH _f	Enthalpie de fusion
χ	taux de cristallinité

2. Produits chimiques utilisés

2.1. Références

Produit	Numéro CAS	Fournisseur	Pureté	Commentaire
PEO 200k	25322-68-3	Sigma Aldrich	/	200-500 ppm BHT inhibitor
PEO 20k	25322-68-3	Sigma Aldrich	/	
PVDF-HFP	9011-17-0	Solvay	/	voir partie 2.2
N,N-diméthylformamide	68-12-2	VWR	≥99,8 %, analytical reagent	/
LiTFSI	90076-65-6	Sigma Aldrich	99,95 % trace metals basis	conservé en BAG
TEOS	78-10-4	Sigma Aldrich	>99 % (GC)	/
1-méthylimidazole	616-47-7	Sigma Aldrich	99%	conservé en BAG
(3- chloropropyl)triethoxysilane	5089-70-3	Sigma Aldrich	95 %	conservé en BAG
HCI	7647-01-0	VWR	36,5-38,0 % ACS	/
LiMn ₂ O ₄	12057-17-9	Sigma Aldrich	electrochemical grade	<5 µm
TiO₂ anatase	1317-70-0	Sigma Aldrich	99,7 %	<25 nm
carbon black acéthylène	1333-86-4	Alfa Aesar	99,9+%	100 % compressed
diméthylcarbonate	616-38-6	Sigma Aldrich	anhydre, >99 %	conservé en BAG
1-Methyl-2-pyrrolidinone	872-50-4	Sigma Aldrich	for HPLC, >99 %	/
Lithium	7439-93-2	Sigma Aldrich	99,9 % trace metals basis	0,38 mm d'épaisseur conservé en BAG
électrolyte LP30	/	Sigma Aldrich	< 15 ppm H ₂ O < 50 ppm HF	1M LiPF ₆ EC/DMC conservé en BAG

Les produits chimiques ont été utilisés sans purification supplémentaire. De l'eau ultrapure obtenue d'un système Milli-Q Integral 10 équipé d'un Q-POD dispenser a été utilisée quand nécessaire.

2.2. Fiche produit du PVDF-HFP de Solvay

Référence Solef® 21216

Propriété	Valeur typique	Méthode de test
Masse moléculaire	570 000 – 600 000 Da	Gel Permeation Chromatography
Température de fusion	130 – 136°C	ASTM D3418
Enthalpie de fusion	20-28 J/g	ASTM D3418
Température de transition vitreuse	-40 °C	DMTA
Module élastique	400 – 600 MPa à 23°C	ASTM D638 à 1 mm/min

3. Techniques de caractérisation

3.1. DSC

Les échantillons sont caractérisés par analyse calorimétrique différentielle à balayage sur un appareil TA Instrument Q20. Les paramètres sont calibrés au préalable avec l'indium, qui a une température de fusion de 156,60 °C et une enthalpie de fusion de 28,45 J/g, soit 3,27 kJ/mol. Les échantillons sont d'abord équilibrés à -80 °C pendant une minute puis une rampe de 10 °C/min est appliquée jusque 160 ou 200 °C. Ils sont ensuite équilibrés à cette température pendant une minute puis la même rampe est appliquée jusque -80 °C. Ce cycle est répété deux fois. Les températures de transition vitreuse et de fusion sont déterminées grâce au logiciel « TA Universal Analysis ».

3.2. DMA

Les mesures de DMA ont été effectuées en tension sur un appareil TA Q800 en utilisant des éprouvettes rectangulaires de 10 à 20 mm de longueur, de 5 mm de largeur, et de 50 à 80 µm d'épaisseur découpées à la main. Après un équilibrage de 3 min à -80°C (ou à -60°C quand cela n'est pas possible), une rampe de 3°C/min est appliquée jusque 150°C. La fréquence utilisée est de 1 Hz et la déformation, qui dépend de l'échantillon, est comprise entre 0,1 % et 0,5 %.

3.3. Tests de traction

Les tests de traction uniaxiale ont également été effectués en tension sur un appareil TA Q800 en utilisant des éprouvettes similaires à celles utilisées pour la DMA. Les essais ont été effectués à 30 et à 80 °C à une vitesse de traction de 1 mm/min.

3.4. Synthèse micro-onde

Le micro-onde utilisé est le Monowave 300 d'Anton Paar. Le suivi de température est assuré par une sonde plongeante Ruby et par infrarouge. Le réacteur est un tube en borosilicate de 30 mL scellé avec un disque de téflon. Les deux réactifs sont introduits en quantités stœchiométriques en boîte à gants. Les conditions de chauffage sont une rampe de température permettant d'atteindre 245°C en 3 min, puis un plateau d'une minute à cette température. La puissance maximale fournie est de 100 W. La pression dans le réacteur ne dépasse pas 2 bars.

3.5. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Les mesures ont été effectuées en réflexion sur un appareil PerkinElmer Spectrum 400 avec une résolution de 4 cm⁻¹.

3.6. Montage des piles-bouton

Les piles-bouton sont au format CR2032. Les différents constituants (couvercles, ressort, spacer) ont été fournis par MTI Corporation. La sertisseuse électrique utilisée a également été fournie par MTI Corporation : il s'agit du modèle MSK 160E. Les piles-bouton ont été serties à une pression de 5 tonnes en boite à gants.

Le modèle de la boite à gants est UNIIab MBRAUN. La quantité d'eau est maintenue en-dessous de 0,1 ppm. L'argon utilisé contient moins de 3 ppm d'H₂O, 0,5 ppm de C_nH_m, et 2 ppm d'O₂.

3.7. Mesures électrochimiques

Les mesures électrochimiques en piles-bouton et en swagelok ont été effectuées sur un cycleur BioLogic BCS 805 et 810 avec le logiciel BT-Lab. Les paramètres de mesure sont décrits dans les parties correspondantes.

3.8. Mesures de conductivité ionique

Les mesures d'impédance ont été effectuées sur des piles-bouton sur un appareil Solartron Instruments SI 1260 Impédance/Gain-phase analyser associé au logiciel Zplot. L'amplitude de la

perturbation est fixée à 100 mV (elle est modifiée à 50 ou 150 mV lorsqu'on constate qu'un changement de calibre de l'appareil crée des points aberrants) et la gamme de fréquence étudiée est 10⁷ Hz - 1 Hz.

3.9. Microscopie électronique à balayage

Les clichés MEB des membranes électrospinnées ont été réalisés sur un microscope électronique Hitachi S-3400N avec une tension d'accélération de 8 kV. Les échantillons ont été préalablement métallisés par avec une couche de 15 nm d'or.

Les clichés en MEB à émission de champ ont été réalisés par David Montero (IMPC) sur un microscope électronique Hitachi SU-70 avec une tension d'accélération de 5 kV. Les échantillons ont été préalablement carbonés avec une couche de 20 nm de carbone. Les mesures d'EDX ont été réalisées avec un détecteur Oxford X-Max.

3.10. Appareil d'électrospinning

Les expériences d'électrospinning ont été effectuées sous hotte, dans une boite en PMMA connectée au réseau d'air compressé du laboratoire. L'appareil utilisé est l'Electrospinz (Blenheim, Nouvelle-Zélande) ES1. L'humidité relative est maintenue sous 5 % et les fibres sont recueillies sur du papier sulfurisé recouvrant un rouleau en aluminium. La distance entre la buse et le collecteur est fixée à 15 cm. La tension et le débit utilisés dépendent de la solution électrospinnée.

3.11. Mesures RMN

Les mesures de RMN effectuées sur le liquide ionique dans CDCl₃ ont été réalisées sur un spectromètre liquide Bruker AV^{III} 300 avec une sonde BBFO 5 mm X-¹H.

Les mesures de diffusion de ⁷Li et de ¹⁹F ont été réalisées par François Ribot (LCMCP) sur le même spectromètre mais avec une sonde 5 mm « fort gradient » Diff30 avec les inserts correspondants.

Les mesures de RMN ¹H, ⁷Li, et ²⁹Si effectuées sur les électrolytes solides préparés par couléeévaporation ont été réalisées par Cédric Lorthioir (LCMCP) sur un spectromètre Bruker AV^{III} 300 équipé d'une sonde CP/MAS 4 mm ¹H-X.

3.12. Analyse RMN ¹H du liquide ionique

Déplacement (ppm)	multiplicité	intégration	attribution
0,58	triplet	2,00	g
1,18	triplet	9,68	i
1,98	quintuplet	1,97	f
3,78	quadruplet	6,38	h
4,08	Deux singulets	1,94 et 0,90	а
4,32	?	2,04	е
7,36 et 7,55	Deux singulets	1,05 et 0,85	c&d
10,61	?	0,95	b

Tableau 1 : Analyse RMN ¹H du liquide ionique synthétisé par voie micro-onde avec Cl⁻ en contre-ion.

Déplacement (ppm)	multiplicité	intégration	attribution
0,60	triplet	2,00	g
1,23	triplet	9,31	i
1,99	quintuplet	2,04	f
3,83	quadruplet	6,08	h
3,93 et 3,96	2 singulets	0,57 et 1,99	а
4,21	triplet	1,94	е
7,33	?	1,85	c&d
8,76	Triplet ?	0,93	b

Tableau 2 : Analyse RMN ¹H du liquide ionique synthétisé par voie micro-onde avec TFSI⁻ en contre-ion.
RÉSUMÉ

Au cours de cette thèse, nous avons comparé deux voies d'élaboration d'un électrolyte solide hybride composé d'un mélange de deux polymères (PEO et PVDF-HFP), d'un sel de lithium (LiTFSI), et d'un réseau de silice formé *in situ* par voie sol-gel et fonctionnalisé par des groupements imidazolium.

Dans un premier temps, nous avons utilisé le procédé de coulée-évaporation pour étudier l'influence des différents constituants sur les propriétés physico-chimiques et électrochimiques. Des conductivités de 10⁻⁴ S/cm à 80°C ont été atteintes, ce qui permet de faire cycler des batteries LiFePO₄/Li à des régimes de C/10 à la même température.

Le procédé d'extrusion électro-assistée a ensuite été utilisé afin de fabriquer un squelette de nanofibres hybrides PVDF-HFP/silice (fonctionnalisée ou non) dont la porosité est remplie par un mélange PEO/LiTFSI. L'architecture particulière de l'électrolyte ainsi fabriqué permet de découpler les propriétés de conduction des propriétés mécaniques. Les conductivités obtenues à 80°C sont de 5.10⁻⁴ S/cm, ce qui permet de faire cycler des batteries LiFePO₄/Li à des régimes de C/2 à la même température.

Les mêmes squelettes hybrides « électrospinnés » ont été évalués en tant que séparateur pour des électrolytes aqueux super-concentrés (également appelés *water-in-salt*). Leurs excellentes propriétés de mouillage et de rétention permettent d'assurer le fonctionnement d'une batterie LiMn₂O₄/TiO₂ à des régimes atteignant 10C tout en diminuant la quantité d'électrolyte nécessaire.

MOTS CLÉS

électrolyte solide ; matériau hybride ; extrusion électro-assistée ; PEO ; lithium ; water-in-salt

ABSTRACT

This work focuses on the comparison of two processes for the elaboration of a solid hybrid electrolyte made of a mix of two polymers (PEO and PVDF-HFP), a lithium salt (LiTFSI), and of a silica network made *in situ via* a sol-gel method and functionalized with imidazolium groups.

At first, the influence of the different components on the physicochemical and electrochemical properties of electrolytes made by dry casting is studied. Conductivities of 10^{-4} S/cm at 80°C allow us to cycle LiFePO₄/Li batteries at a C/10 rate at the same temperature.

A skeleton of hybrid PVDF-HFP/silica (functionalized or not) nanofibers is synthesized by electrospinning and its porosity is filled with a PEO/LiTFSI mix. The particular architecture of this type of electrolyte enables the decoupling of conduction and mechanical properties. Conductivities of 5.10⁻⁴ S/cm at 80°C allow the cycling of LiFePO₄/Li batteries at a C/2 rate at the same temperature.

The same electrospun hybrid membranes are evaluated as separators for hybrid water-in-salt electrolytes. Thanks to their excellent wetting and retention properties, LiMn₂O₄/TiO₂ batteries are cycled at a 10C rate with a low quantity of electrolyte.

KEYWORDS

solid electrolyte ; hybrid material ; electrospinning ; PEO ; lithium ; water-in-salt